

Table des matières

Introduction	1
1 Interfaces mobiles	1
2 Capillarité et mouillage	3
3 Anatomie d'une goutte non mouillante	7
 I Friction de gouttes en mouillage nul	 11
1 Caléfriction	13
1.1 Le phénomène de caléfaction	13
1.1.1 Définition	14
1.1.2 Histoire et contexte scientifique	15
1.1.3 Quand une goutte fait son film	18
1.2 Friction d'un solide en caléfaction	22
1.2.1 Dispositif expérimental	23
1.2.2 Résultats	25
1.2.3 Discussion	25
1.3 Gouttes en caléfaction	28
1.3.1 Mesure des forces	28
1.3.2 Deux régimes différents	29
1.3.3 Quelques remarques	33
1.3.4 Caléfaction double	35
1.4 Bilan sur la friction en caléfaction	38
 2 Friction sur un substrat superhydrophobe	 39
2.1 L'effet lotus	40
2.1.1 De l'hydrophobie à la superhydrophobie	40
2.1.2 Surfaces naturelles et artificielles	44
2.1.3 Dynamique sur des surfaces superhydrophobes	47
2.2 Dévalement d'une goutte	47
2.2.1 Une expérience galiléenne	47
2.2.2 Préparation et caractéristiques des substrats	48
2.2.3 Résultats expérimentaux	50
2.3 Modèles de friction	54
2.3.1 Ordres de grandeur	54
2.3.2 Dissipation visqueuse sur le sommet des textures	56
2.3.3 Goutte qui roule	57
2.3.4 Dissipation dans l'air sous-jacent	58

2.3.5	Couche limite visqueuse	59
2.4	Bilan	61
2.4.1	Modèle à deux couches	61
2.4.2	Diagramme de phase	63
2.4.3	Comparaisons	64
2.4.4	Limites du modèle	66
2.5	Conclusion	68
3	Friction de gouttes enrobées	69
3.1	Gouttes et grains hydrophobes	70
3.1.1	La nature aussi joue aux billes	70
3.1.2	Naissance et stabilité d'une interface composite	70
3.1.3	Billes liquides	71
3.2	Formation de gouttes enrobées	73
3.2.1	Ingrédients	73
3.2.2	Préparation de la goutte	74
3.2.3	Formes statiques, répartition des grains	74
3.3	Dynamique	77
3.3.1	Préliminaires : dévalement d'une goutte visqueuse	77
3.3.2	Gouttes peu visqueuses	80
3.3.3	Modèle de couche limite	85
3.3.4	Influence des grains	85
3.4	Friction de gouttes non mouillantes : bilan	88
3.4.1	Gouttes enrobées	88
3.4.2	Superhydrophobie et gouttes enrobées	88
3.4.3	Dissipation à des interfaces variées	90
II	Dynamiques de fronts	93
4	Conditions d'imprégnation d'une poudre	95
4.1	Prologue	96
4.1.1	Imprégnation de milieux poreux	96
4.1.2	La montée capillaire	97
4.1.3	Des liquides et des grains	99
4.2	Imprégnation de grains : cas monodisperse	100
4.2.1	Méthodes expérimentales	100
4.2.2	Angle critique d'imprégnation	102
4.2.3	Description théorique	103
4.3	Polydispersité	107
4.3.1	Exemple élémentaire de polydispersité	107
4.3.2	Dispositif expérimental	108
4.3.3	Modélisation	109
4.4	Forçage hydrostatique	111
4.4.1	Observations expérimentales	111
4.4.2	Un peu de théorie	112
4.4.3	Comparaison avec l'expérience	114
4.5	Défauts dans l'empilement	115

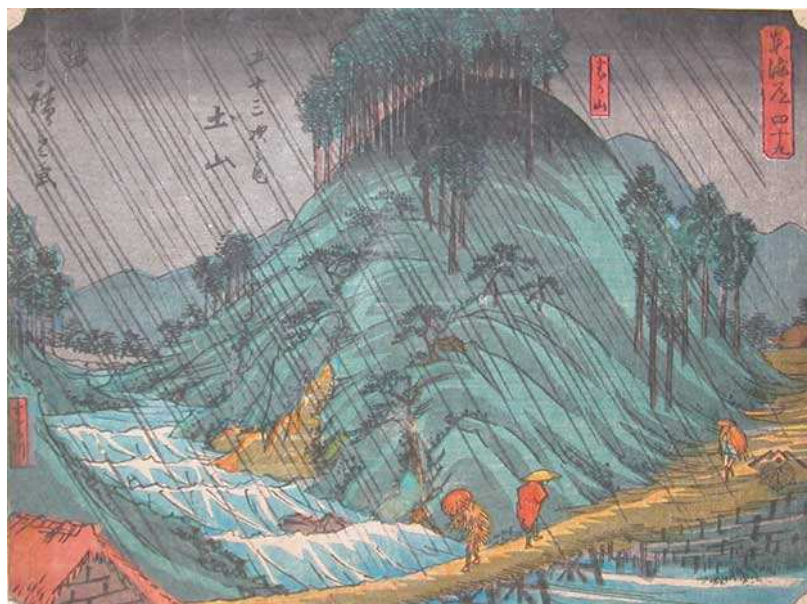
4.5.1	Mesures de compacité	115
4.5.2	Interprétation	116
4.6	Conclusion	117
5	Erosion de sols hydrophobes	119
5.1	Différents mécanismes d'érosion	119
5.1.1	Transport éolien et sédimentaire	120
5.1.2	Du tas au château de sable	120
5.1.3	Egrainer par des grains	121
5.1.4	Sols hydrophobes et gouttes enrobées	122
5.2	Erosion d'une goutte	122
5.2.1	Lit incliné	122
5.2.2	Fraction de surface	124
5.2.3	Distance d'enrobage	125
5.2.4	Arrêt et fragmentation	128
5.3	Gouttes successives	129
5.3.1	Pesée de grains	129
5.3.2	Influence du mouillage	129
5.3.3	Préliminaires à la rivière	131
5.3.4	La goutte creuse aussi son lit	133
5.4	Perspectives	135
6	Croissance de stalagmites	137
6.1	Etudes de croissance	137
6.1.1	Tours granulaires	138
6.1.2	Glaçons et concrétions	139
6.1.3	Goutte à goutte solidifié	140
6.2	Stalagmites artificielles	141
6.2.1	Dispositif	141
6.2.2	Formes obtenues	142
6.2.3	Impact d'une goutte	143
6.3	Vitesse de croissance	144
6.3.1	Régime linéaire	145
6.3.2	Transitions	146
6.3.3	Régime diffusif	147
6.3.4	Angle de solidification	149
6.3.5	Convection dans l'air	150
6.4	Remarques finales	151
6.4.1	Analogie diffusive	151
6.4.2	Stalagmite de glycérol	153
6.4.3	Conclusion	153
7	Les anneaux de Leidenfrost	155
7.1	Préambule	155
7.1.1	Goutte confinée en caléfaction	155
7.1.2	Ebullition de film	156
7.2	Etude expérimentale	158
7.2.1	Protocole	158

7.2.2	Naissance et fin d'un anneau	159
7.3	Analyse des instabilités	160
7.3.1	Prélude : l'amincissement	160
7.3.2	Ouverture de l'anneau	162
7.3.3	Expansion de l'anneau	163
7.3.4	De l'anneau aux gouttelettes	166
7.4	Limites et bilan	167
7.4.1	Variante de l'instabilité de l'anneau	167
7.4.2	Synthèse	169
Conclusion		171
A Protocole de silanisation		173
B Complément sur l'imprégnation de poudres		175
Bibliographie		177

Introduction

1 Interfaces mobiles

En proie à l'ennui d'un jour de pluie, nous regardons par la fenêtre. Détournons un instant notre regard des nuages lourds pour le tourner vers les gouttes qui tombent sur la vitre, devant nos yeux. Elles adoptent des formes de larme, arrondies, différentes de celles des flaques éparpillées çà et là, beaucoup plus plates. Outre cette différence de forme, leur dynamique est également spéciale : avant de rejoindre le ruissellement omniprésent qui s'écoule rapidement dans les rigoles et les caniveaux, ces gouttes sont lentes : elles peinent à dévaler la surface pourtant verticale de la vitre. Le ruissellement a lui aussi des caractéristiques étonnantes : il n'a lieu que si le solide sur lequel il s'écoule ne permet pas à l'eau de s'infiltrer. Si l'infiltration perturbe peu les sols, ces ruissellements en revanche creusent des rigoles, stigmates de l'érosion par l'eau.



Tsuchiyama, une estampe extraite d'une série des
Cinquante-trois stations du Tokaido, par Hiroshige (circa 1848).

Le comportement des liquides peut ainsi être contradictoire, suivant la quantité considérée. A grande échelle, l'eau s'étale, du fait de la gravité, et forme des étendues planes : flaques, lacs et océans. La situation est différente à plus petite échelle : une goutte d'eau posée sur un solide adopte une forme de calotte sphérique. De même, une petite goutte de pluie qui tombe est ronde. Cette différence de forme est due à une proportion plus grande, dans la goutte, d'interfaces liquide-air, coûteuses en énergie. A petite échelle, ce sont les interfaces qui sculptent la goutte et la poussent à adopter une forme sphérique.

Réduire la quantité de liquide conduit également à un effet accru du contact avec le solide. Si les rivières coulent à vitesse élevée malgré la très faible pente qui les entraîne, les gouttelettes peuvent rester piégées sur la surface verticale d'une vitre. Cette résistance au mouvement provient de l'accrochage dans la zone où liquide, solide et gaz coexistent, qui devient prépondérante pour de petits volumes. Un moyen de diminuer cette résistance est de réduire au maximum l'étalement de la goutte, qui devient alors non mouillante : si le contact avec le solide est très réduit, il est facile de mettre la goutte en mouvement, et les vitesses atteintes en inclinant légèrement son substrat sont très élevées. Enfin, dans le cas où le solide est fragmenté et forme des grains, l'écoulement sur un tas change du tout au tout selon que le liquide s'étale sur les grains ou refuse de pénétrer dans les interstices du milieu granulaire. Cette thèse s'intéresse à ces échelles où les interfaces dominent, et particulièrement à l'influence de celles-ci sur la dynamique des liquides dont elles sont la frontière.

Outre la fascination que suscitent ces objets, ces questions correspondent également à des enjeux technologiques et scientifiques. L'un de ces défis est la microfluidique qui propose de miniaturiser des procédés d'analyse chimique ou biologique à l'aide de canaux et de gouttes microscopiques, de manière analogue aux puces électroniques qui ont progressivement remplacé des circuits électriques macroscopiques. Pour permettre la mobilité des gouttes, il faut les isoler des parois solides des micro-canaux, ce qui est généralement réalisé à l'aide d'huile, qui mouille davantage le solide. Mais l'écoulement de ce second liquide est limité par la dissipation visqueuse dans ces canaux de petite dimension. Une manière de réduire cette friction est de permettre au liquide de glisser au voisinage des parois, en rendant celles-ci non mouillantes. Il a également été proposé de remplacer ce second liquide par de l'air, beaucoup moins visqueux, en utilisant les gouttes non mouillantes pour empêcher le contact avec les parois. Dans un cas comme dans l'autre, comprendre la friction d'une goutte mobile permet de quantifier la réduction de dissipation.

L'étude du comportement des milieux granulaires mouillés est une autre question qui intéresse autant les entreprises que les chercheurs. Les milieux granulaires sont largement répandus, que ce soit dans la nature ou dans l'industrie : une grande partie des matières premières se présente sous forme solide, et leur transport se fait généralement sous forme divisée, en graviers, granules, ou poudres. Il faut souvent mélanger ces grains à des liquides pour créer le produit final dans de nombreuses applications, qui vont, par exemple, des aliments déshydratés au béton. Ici encore, le rôle du mouillage du liquide sur le solide est primordial et détermine les propriétés finales du mélange.

Dans la première partie de cette thèse, nous proposons d'étudier la friction résiduelle qui s'exerce sur des gouttes en mouillage nul, dans trois situations : (i) la caléfaction, où le substrat est chauffé à une température suffisante pour que la goutte crée à son voisinage un film de vapeur qui empêche le contact ; (ii) la superhydrophobie, où une rugosité physique est combinée avec une chimie hydrophobe, de manière à ce que le contact entre substrat et goutte soit limité à une faible fraction de surface ; (iii) les billes liquides, des gouttes entourées d'une coque de grains qui les isole du solide sous-jacent tout en conservant intactes les propriétés liquides de la goutte comme sa tension de surface.

Dans la seconde partie, nous explorons tout d'abord les conditions de mouillage qui permettent l'imprégnation spontanée d'un milieu granulaire, qui se trouvent être l'exact contraire des conditions requises pour former des gouttes enrobées. Puis, dans le cas d'un granulaire hydrophobe, nous analysons comment une goutte érode cette surface. Enfin,

deux dynamiques de croissance sont étudiées : la croissance d'une stalagmite de glace, ainsi que celle d'un anneau de liquide en caléfaction. Mais avant d'entrer dans le vif du sujet, posons quelques bases nécessaires aux discussions.

2 Capillarité et mouillage

Tension de surface

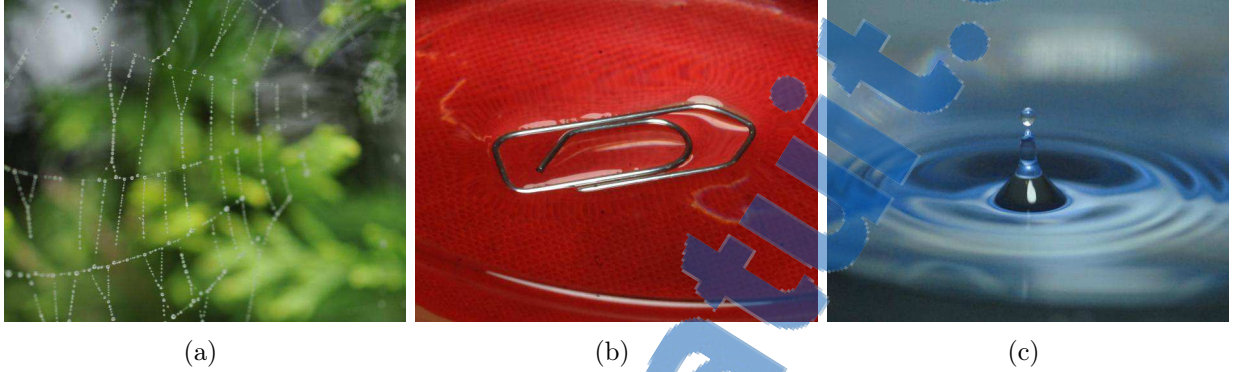


FIGURE 1 – Quelques exemples de manifestation de la tension de surface. (a) La rosée se dépose de manière uniforme sur une toile d'araignée, mais la tension de surface déstabilise le film liquide en gouttelettes, de surface plus petite. (b) Il est possible de supporter grâce à elle le poids de petits objets à la surface de l'eau. (c) La forme des petites gouttes ainsi que les rides à la surface de l'eau sont gouvernées par les forces capillaires.

Dans un liquide, les molécules interagissent entre elles de façon attractive : cette attraction mutuelle est d'ailleurs assez forte pour maintenir un état condensé (de densité proche de celle du solide), malgré le désordre présent du fait de l'agitation thermique. La capillarité est la science des interfaces liquides. Au voisinage de ces frontières, les molécules interagissent avec un nombre réduit de voisines, ce qui conduit à une augmentation de l'énergie totale du système. La variation de l'aire de l'interface A conduit donc à une variation positive de l'énergie libre F , et la grandeur qui relie ces deux quantités est appelée tension de surface γ :

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V,\dots} . \quad (1)$$

La tension de surface est d'autant plus élevée que la cohésion du liquide est forte : sa valeur est grande pour les métaux liquides ($\gamma \approx 485 \text{ mJ/m}^2$ pour le mercure), et elle est plus faible dans le cas des huiles ($\gamma \approx 25 \text{ mJ/m}^2$ pour le cyclohexane) où seules les forces de van der Waals lient les molécules entre elles [DGBWQ04]. Dans le cas de l'eau, du fait des liaisons hydrogènes, la valeur est intermédiaire : pour de l'eau pure, on a $\gamma \approx 72 \text{ mJ/m}^2$.

S'il est fluide, le système évolue en minimisant son énergie, ce qui conduit à une minimisation de la surface lorsque les phénomènes de capillarité dominent. C'est la raison pour laquelle les gouttes libres en apesanteur adoptent une forme sphérique. Plus couramment, on observe que les petites gouttes ont des formes rondes, qu'elles proviennent de la rosée, soient en suspension dans un brouillard ou tout simplement posées sur une surface solide. Par ailleurs, cette tendance à minimiser la surface explique pourquoi un cylindre liquide

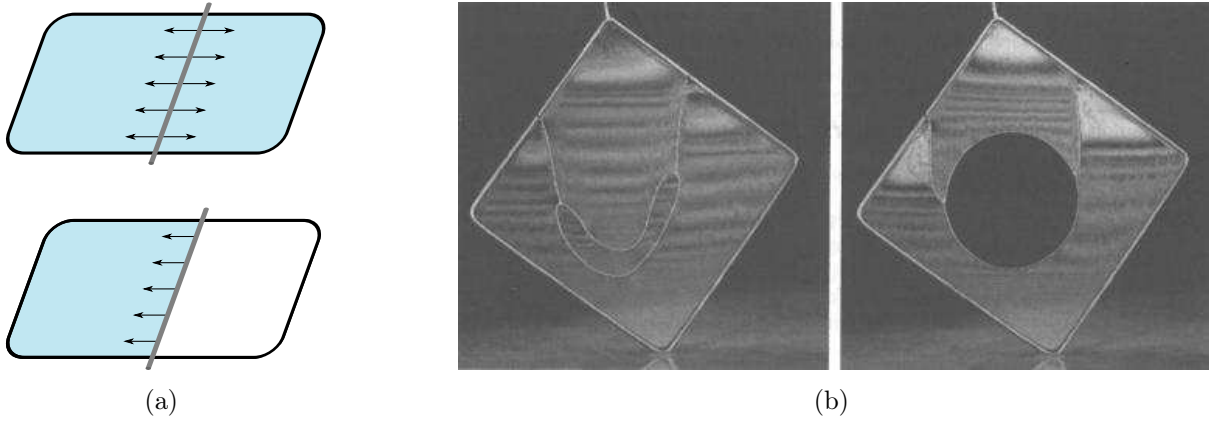


FIGURE 2 – La tension de surface correspond à une force de tension au niveau de l'interface liquide-air. (a) On forme un film de savon sur un cadre (en noir) et on pose une aiguille dessus (en gris). Initialement, la tension de surface tire de manière équivalente des deux côtés et l'aiguille ne bouge pas. Lorsqu'on perce un des deux côtés, le film restant tire l'aiguille à lui, ce qui la met en mouvement. (b) Expérience similaire, où un fil de coton est tendu par la tension de surface d'un film de savon (figure extraite de [DGBWQ04]).

est instable et se brise en gouttelettes, comme observé sur le filet d'un robinet ou lorsqu'on mouille uniformément un fil (voir figure 1(a)). La tension de surface traduit donc aussi le fait que la surface liquide ne veut pas se déformer. Ainsi, on peut faire flotter par capillarité de petits objets à la surface d'un bain (figure 1(b)), et la tension de surface est la force de rappel qui détermine la propagation des petites rides à la surface d'une mare (figure 1(c)).

L'unité de tension de surface est le J/m^2 , ce qui correspond aussi à des N/m . Il s'agit véritablement d'une tension, puisque l'interface est "tendue" par cette force par unité de longueur de manière analogue à une membrane élastique, comme le montre l'expérience suivante : on forme un film de savon sur un cadre, au milieu duquel est posé une aiguille (voir figure 2(a)). Initialement, la tension du film tire sur les deux côtés de l'aiguille de manière équivalente. En revanche, si l'on crève l'un des côtés du film, l'équilibre est brisé et la partie intacte du film va tirer l'aiguille à elle, afin de diminuer sa surface en la déplaçant. Une façon similaire d'effectuer cette expérience est d'utiliser un fil, qui peut être mis en tension par la tension de surface du film de savon (figure 2(b)).

Pression de Laplace

Une autre conséquence de la tension de surface est de provoquer une surpression quand on traverse une interface liquide. Cette différence de pression est liée au coût énergétique d'une augmentation de surface. D'après Laplace [Lap07], cette surpression ΔP peut être exprimée en fonction de la courbure κ de l'interface :

$$\Delta P = \gamma \kappa = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (2)$$

où R_1 et R_2 sont les deux rayons de courbure principaux de l'interface. Pour une petite goutte sphérique, ces deux rayons sont égaux, ce qui donne $\Delta P = 2\gamma/R$. Cette surpression est cruciale pour comprendre la forme d'interfaces liquides, comme nous le verrons dans la suite. Elle a aussi une conséquence notable pour la stabilité des mousses et des émulsions.

En effet, s'il existe des différences de taille dans les gouttes ou les bulles formées, les plus petites auront tendance à se vider dans les plus grosses. Cette déstabilisation est connue sous le nom de murissement d'Ostwald.

Longueur capillaire

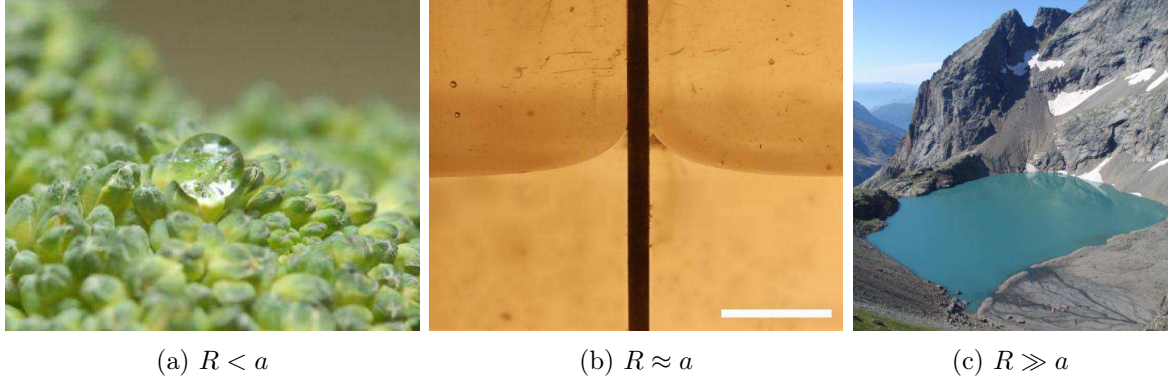


FIGURE 3 – (a) A petite échelle, l'eau adopte une forme de calotte sphérique, comme ici sur la surface hydrophobe d'un brocoli. (b) Un ménisque capillaire sur une lame de verre a pour taille caractéristique la longueur capillaire (barre d'échelle : 5 mm). (c) A plus grande échelle, un lac adopte une surface plane (ici, le lac de l'Eychauda, dans les Hautes-Alpes). La transition entre le régime goutte et le régime lac a lieu pour la longueur capillaire (2,7 mm pour l'eau).

Puisqu'un liquide a toujours tendance à minimiser sa surface, on peut se demander pourquoi l'eau autour de nous n'a pas toujours une forme sphérique (figure 3). Si les phénomènes de surfaces dominent aux petites tailles, ce sont les forces volumiques qui s'imposent aux grandes échelles. La transition entre la goutte et l'océan (ou la flaque pour rester plus raisonnable) a lieu pour une longueur a appelée la longueur capillaire pour laquelle les effets de tension de surface et de gravité sont équivalents. Elle est donc définie en égalisant pression de Laplace γ/a et pression hydrostatique ρga , où ρ est la masse volumique du liquide et g l'accélération de la pesanteur, ce qui donne :

$$a = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}. \quad (3)$$

Cette longueur dépend de la gravité, ce qui explique qu'en apesanteur, on peut former des gouttes rondes beaucoup plus grandes que sur Terre, où a est généralement de l'ordre du millimètre. Il est intéressant de noter que a ne varie que relativement peu entre les liquides. En effet, les fluides les plus cohésifs, c'est à dire dont la tension de surface est élevée (comme par exemple le mercure), sont généralement aussi les plus denses. Pour l'eau, $\gamma = 72 \text{ mN/m}$ et $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$, si bien que la longueur capillaire vaut 2,7 mm (contre 1,9 mm pour le mercure). A l'échelle humaine, la gravité domine donc, et l'on obtient des bains ou des lacs à la surface horizontale.

Angle de contact

Une goutte de liquide au contact d'une surface solide va, selon l'affinité entre solide et liquide va, soit s'étaler en une mince flaque (comme l'huile sur la plupart des surfaces), soit

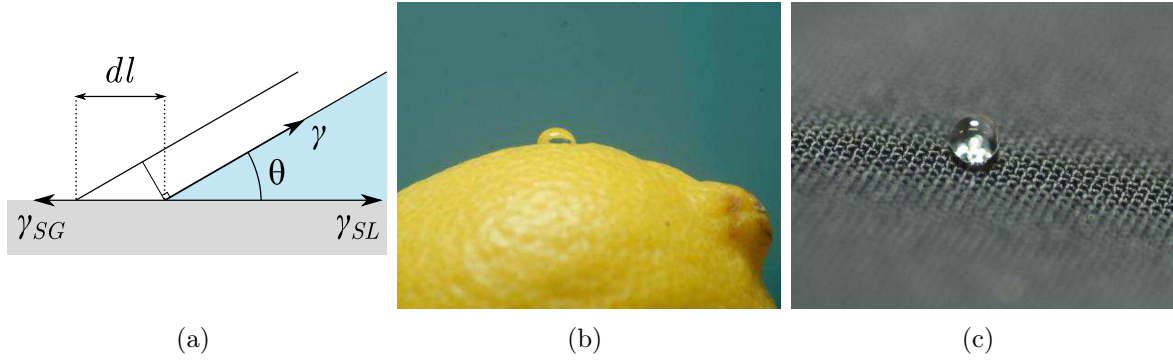


FIGURE 4 – Schéma de la ligne triple (ou ligne de contact) où coexistent le solide, le liquide et le gaz. L'équilibre entre les différences énergies de surface fixe l'angle de contact θ : lorsqu'on déplace la ligne de contact de dl , on augmente la surface liquide-air de $dl \cos \theta$. L'angle de contact dépend du liquide et du solide sur lequel on le pose, comme par exemple sur un citron (b) ou sur le revêtement très hydrophobe d'un manteau (c).

au contraire former une calotte sphérique (comme l'eau sur la surface d'une toile cirée par exemple). Cela dépend de la valeur de l'énergie de surface initiale solide-gaz γ_{SG} par rapport aux énergies correspondants aux deux nouvelles interfaces créées, liquide-gaz γ et liquide-solide γ_{LS} . Si $\gamma_{SG} > \gamma_{LS} + \gamma$, il est favorable pour le liquide de s'étaler, en intercalant le liquide entre le solide et le gaz. Le liquide s'étale spontanément et on alors parle de mouillage total. Au contraire, si $\gamma_{SG} < \gamma_{LS} + \gamma$, le liquide forme des gouttes, et on parlera de mouillage partiel. Dans la suite nous nous intéressons exclusivement à ce dernier cas. L'équilibre entre ces trois tensions interfaciales au voisinage de la ligne triple détermine l'angle de contact θ que forme la goutte avec son substrat. A l'équilibre, le travail δW (par unité de longueur transverse) nécessaire pour faire avancer la ligne de contact d'une longueur dl doit être nul. Or la surface liquide-air créée dans l'opération vaut $dl \cos \theta$ (voir figure 4(a)), ce qui donne la relation :

$$\delta W = (\gamma_{SL} - \gamma_{SG})dl + \gamma dl \cos \theta. \quad (4)$$

A l'équilibre, on en déduit la relation de Young [You05] :

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} = \gamma \cos \theta. \quad (5)$$

On peut aussi obtenir cette relation grâce à l'équilibre horizontal¹ des tensions interfaciales au voisinage de la ligne triple (voir figure 4(a)). Comme illustré par les figures 4(b) et (c), cet angle de contact dépend à la fois du solide et du liquide. Dans le cas vital de l'eau, il vaut 0° sur du verre très propre et pour des surfaces lisses il ne dépasse pas 120° , sur des surfaces de polymère fluoré. Cependant, lorsqu'on essaye de mesurer θ , il n'a pas une valeur unique : toute une gamme d'angles est accessible. On peut mesurer les deux extrêmes : l'angle lorsque le front de liquide avance, appelé angle d'avancée θ_a , et celui lorsqu'il recule, appelé angle de reculée θ_r (figures 5(a) et (b)). La différence entre θ_a et θ_r

1. On peut remarquer que l'équilibre vertical n'est pas vérifié avec seulement ces tensions. Une petite déformation du substrat a lieu au niveau de la ligne de contact, d'ordre γ/E en notant E le module de Young du solide. Cette déformation est observable pour des solides très mous comme les gels, mais elle est extrêmement faible pour des substrats usuels (E étant alors de l'ordre du GPa).

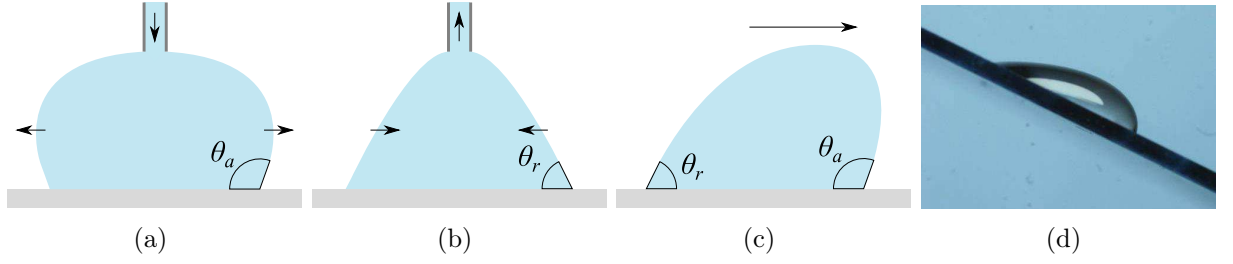


FIGURE 5 – (a) Lorsqu'on injecte du liquide dans une goutte, elle grossit. Lorsque la ligne de contact avance, on observe l'angle d'avancée θ_a . (b) Au contraire, lorsqu'on retire du liquide, l'angle de contact diminue. Lorsqu'on atteint θ_r , la ligne de contact commence à reculer. (c) L'hystérésis d'angle de contact s'oppose au mouvement de la goutte (la flèche indique le sens du mouvement), et peut même l'empêcher de dévaler une pente (d).

est due à l'hétérogénéité chimique du substrat, ainsi qu'à sa rugosité à l'échelle microscopique. Dans le cas d'une goutte, cette hystérésis d'angle de contact provoque une force qui s'oppose au mouvement et qui est responsable de l'accrochage des gouttes par exemple sur les fenêtres (voir figures 5(c) et (d)).

Pourquoi s'intéresser aux gouttes en mouillage nul ?

L'hystérésis de mouillage peut gêner ou même empêcher le déplacement de gouttes. Or les gouttes non mouillantes sont généralement caractérisées par un très faible écart entre θ_a et θ_r , ce qui réduit d'autant la force d'hystérésis. Mais cet effet ne suffit pas à lui seul à expliquer leur très grande mobilité par rapport aux gouttes sur des surfaces courantes. Lorsqu'une goutte est en mouvement, il y a cisaillement de la goutte puisque le liquide doit être immobile au contact du substrat. Ce cisaillement conduit à de la dissipation par viscosité du liquide, ce qui ralentit la goutte : une goutte de sirop de canne coule plus lentement qu'une goutte d'eau, alors qu'elles ont des propriétés de mouillage similaires. Au voisinage de la ligne de contact, la goutte a une forme de coin et la distance entre la surface libre et le substrat décroît, ce qui provoque une divergence du cisaillement et donc de la dissipation (voir figure 6(a)). La plus grande part de la dissipation interne dans une goutte en mouvement a ainsi lieu le long de ses bords [HS71] et c'est généralement le facteur dominant qui détermine sa vitesse de dévalement [PFL01], ce qui explique que l'angle de contact soit un critère crucial dans la dynamique des gouttes. Dans le cas d'une goutte non mouillante, l'angle de contact est très grand, proche de 180° . Comme on s'éloigne d'une forme en coin, la divergence visqueuse disparaît, et la dissipation est nettement réduite : les gouttes non mouillantes sont très mobiles, comme le montre l'exemple classique du mercure, anciennement désigné par le nom de vif-argent pour cette particularité. La friction qui s'exerce sur ces gouttes est très faible, et dans la première partie de ce manuscrit, on cherchera à en dégager les caractéristiques pour trois types de gouttes non mouillantes : la caléfaction, les surfaces superhydrophobes et les gouttes enrobées.

3 Anatomie d'une goutte non mouillante

Avant de présenter différentes possibilités pour obtenir des gouttes en mouillage nul et d'étudier les frictions associées, tachons d'établir leurs caractéristiques communes, en

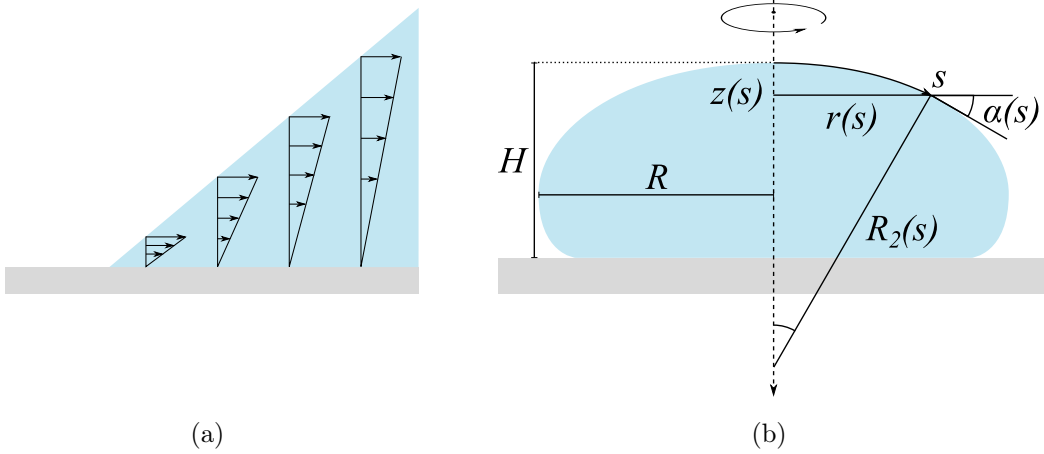


FIGURE 6 – (a) Lors du mouvement d’une goutte, comme la vitesse est nulle au niveau du substrat, la dissipation visqueuse diverge au voisinage de la ligne triple. (b) Schéma du profil d’une goutte statique, invariante par rotation autour de l’axe z . R_2 est le rayon de courbure dans le plan perpendiculaire au plan de la figure.

particulier la forme de ces gouttes en statique.

On décrit la forme d’une goutte posée sur un substrat quelconque en déterminant son interface. Cette forme est symétrique par rotation autour de l’axe z , et il suffit donc de déterminer le rayon $r(z)$ en symétrie cylindrique (voir figure 6(b)). Dans la goutte, la pression est fixée par l’équilibre hydrostatique, ce qui donne $p(z) = p(z = 0) + \rho g z$. Par ailleurs, à l’interface la différence de pression est fixée par la pression de Laplace, donnée par l’équation (2), et on a donc en tout point de l’interface :

$$\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + P_0 = \rho g z + p(z = 0), \quad (6)$$

où P_0 est la pression atmosphérique, et R_1 et R_2 sont les deux rayons de courbures locaux de la goutte. On choisit $z = 0$ au sommet de la goutte, et on a donc $p(z) - P_0 = \gamma \kappa_0$ où κ_0 est la courbure au sommet de la goutte. Pour déterminer les rayons de courbure, il est commode d’utiliser une abscisse curviligne s , en fonction de l’angle local α entre l’interface et l’horizontale. La courbure $1/R_1$ dans le plan de la figure 6(b) vaut $d\alpha/ds$. Par ailleurs, dans le plan perpendiculaire au dessin et contenant la normale à la surface, le centre de courbure est sur l’axe de symétrie de la goutte. R_2 vérifie donc la relation $R_2 \sin \alpha = r$. En utilisant la longueur capillaire a , on obtient l’équation qui décrit l’interface :

$$\frac{d\alpha}{ds} + \frac{\sin \alpha}{r} = \frac{z}{a^2} + \kappa_0. \quad (7)$$

Cette équation permet de déterminer $\alpha(s)$, grâce à $r(s) = \int_0^s \cos \alpha \, ds$ et $z(s) = \int_0^s \sin \alpha \, ds$. Par symétrie, au sommet de la goutte ($s = 0$) on a $\alpha = 0$, et l’autre condition limite correspond à l’angle de contact avec le substrat : $\alpha(s) = \theta$. On peut donc adimensionner l’équation (7) par a et l’intégrer numériquement, en partant de $s = 0$, avec la condition d’arrêt $\alpha(s) = \theta$. Cette méthode permet d’obtenir la forme $r(z)/a$ d’une goutte en statique en fonction de θ , avec comme seul paramètre² $a\kappa_0$. En comparant le profil obtenu avec

2. Il est possible de déterminer $a\kappa_0$ si on fixe une autre grandeur, comme par exemple le volume total de la goutte Ω , en plus de θ .

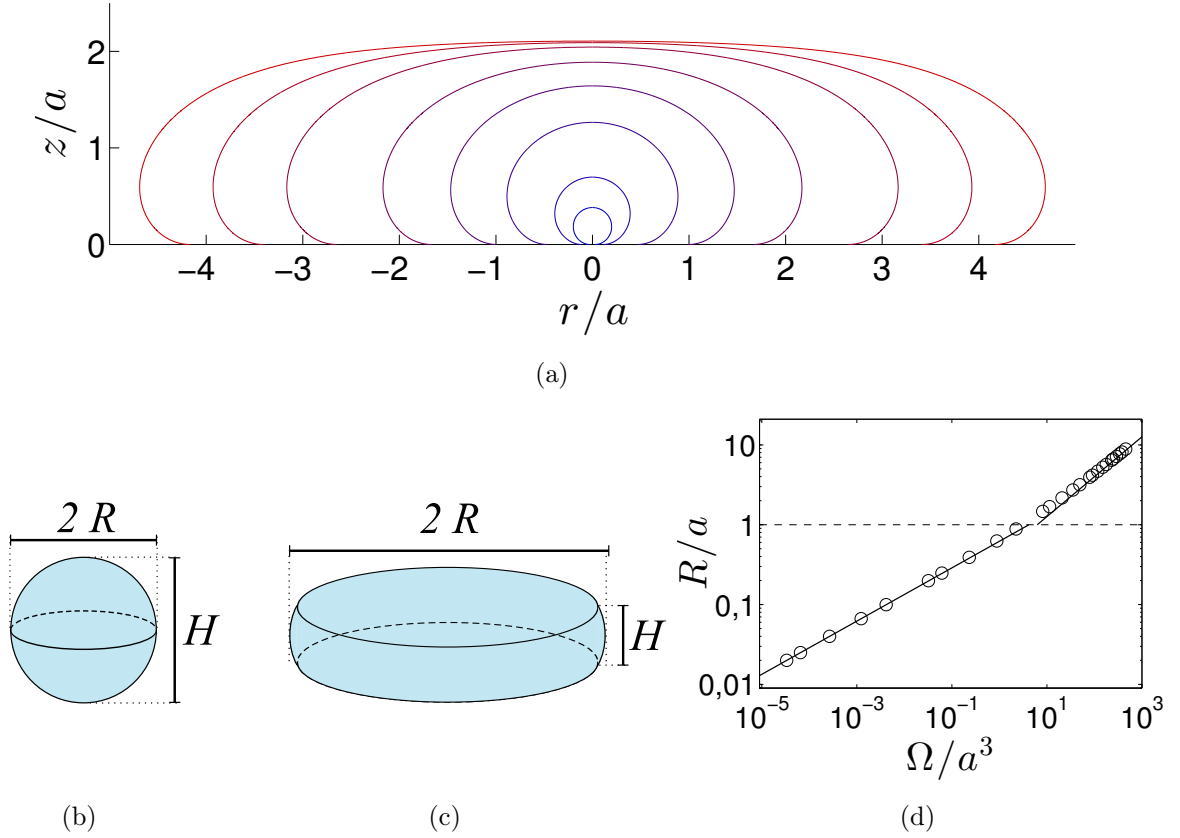


FIGURE 7 – (a) Formes obtenues par intégration numérique, pour différentes valeurs de $a\kappa_0$ de 0,05 (en rouge) à 10 (en bleu). (b) et (c) Schémas des deux formes limites observées : les petites gouttes ($R \ll a$) sont sphériques (b), tandis que les grosses ($R \gg a$) ont une épaisseur constante $H = 2a$ (c). (d) Rayon R de la goutte en fonction de son volume Ω , normalisés par la longueur a et le volume a^3 . La ligne pleine correspond à la loi $\Omega = \frac{4}{3}\pi R^3$, c'est-à-dire $R \propto \Omega^{1/3}$ pour $R < a$, puis à $\Omega = 2a\pi R^2$, c'est-à-dire $R \propto \Omega^{1/2}$ ce qui correspond au régime de grosses gouttes ($R > a$).

l'image d'une goutte posée, on peut mesurer la tension de surface du liquide [DGBWQ04]. Cependant, il est généralement préférable d'utiliser pour cela la méthode de la goutte pendante, qui repose sur le même équilibre entre tension de surface et gravité mais sans dépendre de l'angle de contact.

Dans le cas d'une goutte en mouillage nul, en utilisant $\theta = 180^\circ$, on obtient les formes décrites par la figure 7(a). Deux limites apparaissent, suivant la taille de la goutte. Pour une goutte petite devant la longueur capillaire, la goutte est quasi sphérique (figure 7(b)). En effet, cela correspond au cas $\kappa_0 \gg z/a^2$ dans l'équation (7), c'est-à-dire à une courbure constante. Son volume Ω est bien décrit par la forme sphérique, à savoir $\Omega \sim R^3$ et sa hauteur H est proportionnelle au rayon (figure 7(d)). Au contraire, pour une goutte de grande volume Ω devant a^3 , c'est le terme z/a^2 qui domine, et la courbure sur le dessus de la goutte est nulle. On obtient une "flaque" d'épaisseur constante égale à $2a$, sauf sur les bords de la goutte, dont la taille vaut typiquement a (voir figure 7(c)). Comme constaté dans la figure 7(d), le volume est alors décrit au premier ordre par $\Omega \sim aR^2$. Pour l'étude de la friction de gouttes non mouillantes (chapitres 1, 2 et 3), on considérera de telles grosses gouttes.

Première partie

Friction de gouttes en mouillage nul

Mais le vulgaire s'oppose surtout au fait d'être obligé de croire que la forme des eaux doit aussi être arrondie. Or il n'y a rien qui soit plus évident à voir dans la nature des choses : en effet, les gouttes en suspension s'arrondissent partout en petites sphères, et quand elles sont placées sur de la poussière ou déposées sur le duvet des feuilles, elles apparaissent d'une rondeur parfaite.

PLINE L'ANCIEN, *Histoire Naturelle*

Chapitre 1

Caléfriction

Sommaire

1.1	Le phénomène de caléfaction	13
1.1.1	Définition	14
1.1.2	Histoire et contexte scientifique	15
1.1.3	Quand une goutte fait son film	18
1.2	Friction d'un solide en caléfaction	22
1.2.1	Dispositif expérimental	23
1.2.2	Résultats	25
1.2.3	Discussion	25
1.3	Gouttes en caléfaction	28
1.3.1	Mesure des forces	28
1.3.2	Deux régimes différents	29
1.3.3	Quelques remarques	33
1.3.4	Caléfaction double	35
1.4	Bilan sur la friction en caléfaction	38

Ce travail a été réalisé en collaboration avec Guillaume Dupeux.

Lorsqu'une goutte en caléfaction est déposée sur une surface, la moindre pente la met en mouvement, et la friction qui s'oppose au mouvement d'une telle goutte est très faible, comme le montre la distance considérable, généralement supérieure à la taille de la pièce, nécessaire pour observer l'arrêt d'une goutte d'azote liquide lancée sur le sol. Au cours de ce chapitre, l'origine de ces forces de frottement sera étudiée, et on tentera de les mesurer.

1.1 Le phénomène de caléfaction

Lorsqu'on cuisine des pâtes, on assiste à un changement net de comportement lorsque l'eau se met à bouillonner, rompant ainsi avec son aspect banal. Une autre surprise attend l'étourdi qui laisserait l'eau de cuisson déborder : l'eau cesse de bouillir sur la surface pourtant brûlante des plaques chauffantes, et retrouve son aspect lisse et paisible. Encore plus étonnant, les gouttes ainsi formées sont extrêmement mobiles et glissent sur leur support. De plus, elles gardent une forme ronde au lieu de s'étaler comme elles le font sur la même surface lorsqu'elle est froide. Enfin, elles sont silencieuses, alors que les gouttes crépitent et

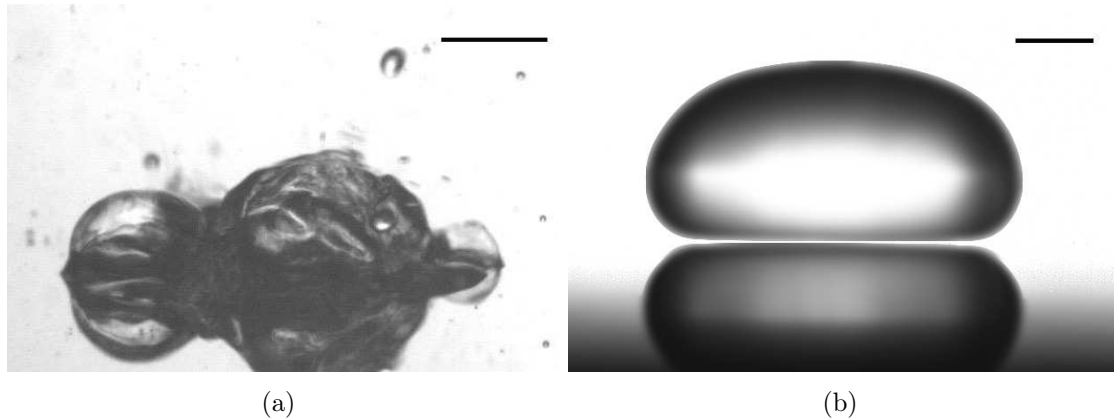


FIGURE 1.1 – Une goutte d’eau est posée sur une surface à différentes températures. (a) A une température légèrement au-dessus de la température d’ébullition, la goutte bout. (b) Lorsqu’on dépasse la température de Leidenfrost, la goutte est en caléfaction et un film de vapeur est alors visible sous le liquide. Barres d’échelle : 2mm. *Photo (a) : Philippe Bourrienne ; Photo (b) : Raphaële Thévenin et Dan Soto.*

sifflent lorsqu’elles bouent. Ces nettes différences de comportement sont d’ailleurs à l’origine d’une astuce culinaire pour la préparation des crêpes : on jette une goutte d’eau dans la poêle ; si elle bout, c’est qu’il faut encore attendre avant d’y mettre la pâte. Au contraire si l’eau glisse silencieusement sur la poêle à crêpes, c’est que cette dernière est assez chaude.

1.1.1 Définition

Ces observations de physique dans la cuisine sont générales : si une goutte d’un liquide volatil est déposée sur une surface chaude, différents comportements sont observés suivant la température. A température ambiante et tant qu’on reste en dessous de la température d’ébullition du liquide, le liquide s’évapore lentement dans l’air sec, sur des durées très supérieures à la minute. Plus la température est élevée, plus l’évaporation est rapide, jusqu’à ce que le liquide se mette à bouillir (Figure 1.1(a)), ce qui réduit considérablement le temps de vie de la goutte. Cependant, à une température nettement supérieure à la température d’ébullition, on observe un nouvel état de la goutte, qui ne bout plus. Elle ne s’étale pas sur la surface, et en regardant de côté, il est possible de distinguer un mince film de vapeur sous le liquide (voir figure 1.1(b)). On parle alors d’état de Leidenfrost, ou de caléfaction. Une propriété remarquable de cet état est la grande mobilité du liquide : il se met en mouvement au moindre courant d’air ou à la moindre inclinaison du substrat. De manière plus quantitative, on s’aperçoit que contrairement à l’intuition, le temps de vie de la goutte ne fait pas que diminuer avec la température. En dessous de la température d’ébullition, il diminue bien lorsque la température augmente, et un comportement semblable est aussi observé à très haute température. Entre les deux, il existe un régime dans lequel le temps de vie de la goutte augmente avec la température (Figure 1.2, d’après [HB04]). Le maximum est atteint pour une certaine température, appelée "température de Leidenfrost". Cette température dépend de nombreux paramètres¹, et correspond à l’apparition du film

1. Pour illustrer la variété des paramètres dont dépend cette température, mentionnons les propriétés thermodynamiques du liquide considéré, le volume de la goutte, les propriétés thermiques et l’état de surface (rugosité, porosité) du substrat chaud.

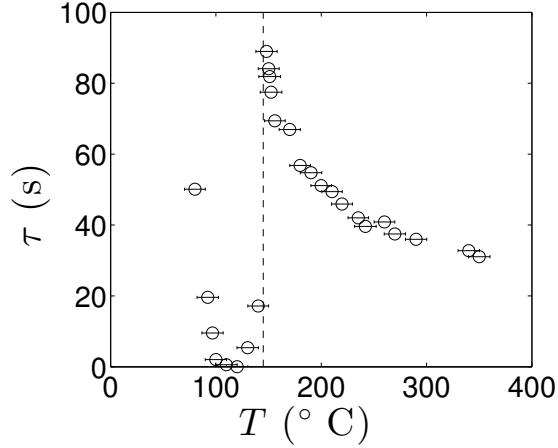


FIGURE 1.2 – Evolution du temps d'évaporation τ d'une goutte d'eau sur une plaque métallique lisse à la température T , d'après les résultats de la thèse d'Anne-Laure Biance [HB04]. La température de Leidenfrost (ligne pointillée, ici $T_L \approx 150^\circ\text{C}$) correspond au maximum du temps de vie de la goutte.

de vapeur sous la goutte qui, bien que très mince (épaisseur de l'ordre de $50\ \mu\text{m}$), l'isole thermiquement et physiquement du solide chaud, ce qui explique à la fois la longue durée de vie de la goutte et sa grande mobilité. On peut enfin noter que ce phénomène n'est pas restreint aux liquides, puisqu'on peut aussi l'observer avec des solides en sublimation, comme par exemple la carboglace [LLMCQ11].

1.1.2 Histoire et contexte scientifique

Lors de la fabrication de nombreux matériaux comme les métaux ou le verre, réaliser une trempe permet d'améliorer les qualités mécaniques du solide. La méthode la plus accessible pour effectuer ce refroidissement rapide est de plonger le matériau à haute température dans de l'eau et il est donc probable que la caléfaction ait été observée dès l'apparition de la métallurgie.

Selon Curzon [Cur78], le premier rapport scientifique à ce sujet est à attribuer à Boerhaave en 1732, qui fait remarquer qu'une goutte d'éthanol placée sur du fer porté à incandescence ne s'enflamme pas mais forme un globule qu'il compare à du mercure pour sa mobilité [Boe54]. Il note également que la goutte disparaît très rapidement lorsqu'elle atteint une zone plus froide qui provoque son ébullition. Près d'un quart de siècle plus tard sont publiés les travaux de celui qui va donner son nom au phénomène, le docteur allemand Leidenfrost qui observe également ce phénomène avec des gouttes d'eau dans des cuillères portées au rouge [Lei56, Lei66]. L'histoire a retenu son nom plutôt que celui de Boerhaave grâce aux études quantitatives que Leidenfrost mène, en particulier sur la durée de vie de gouttes d'eau. A cause du manque de précision de ses thermomètres pour les hautes températures [GLB66], il estime que la durée de vie croît avec la température et propose même d'utiliser ce protocole pour mesurer la température d'un corps. Par ailleurs, en observant la flamme d'une bougie par dessous la goutte, il montre aussi l'existence du film de vapeur sous-jacent.

Ce résultat est confirmé en 1841 par les expériences de Poggendorff qui établit l'existence d'un isolant électrique entre la goutte et son substrat chaud [GLB66], ainsi que quelques

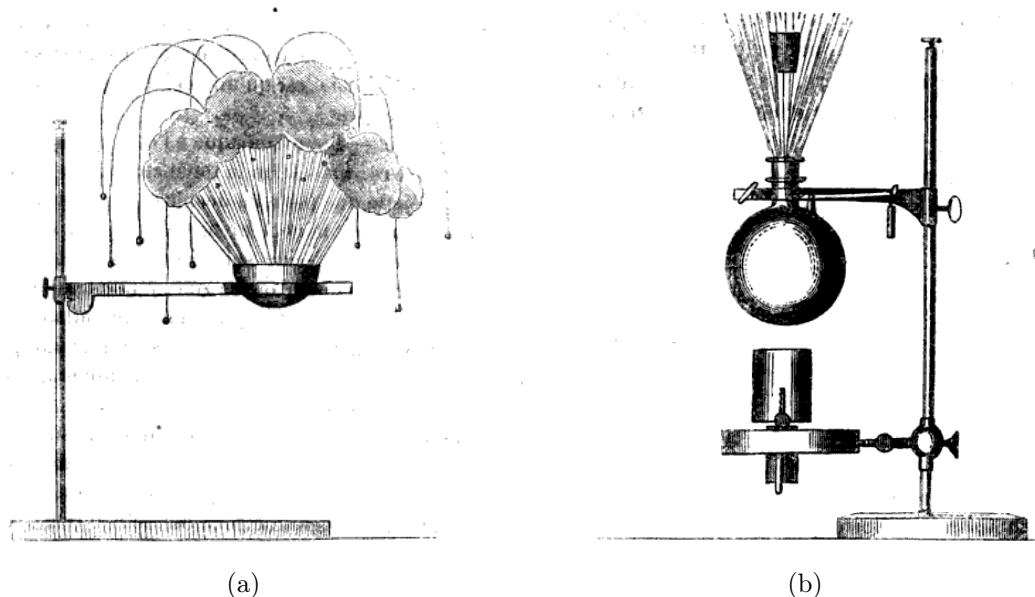


FIGURE 1.3 – Expériences de Boutigny [Bou47]. (a) On place dans une coupelle très chaude de l'eau en caléfaction. La coupelle refroidit, et l'ébullition violente du liquide a lieu quand la température du solide descend en dessous de la température de Leidenfrost. (b) Expérience similaire, analogue au problème d'explosion de chaudière : une goutte quitte l'état de Leidenfrost pour entrer en ébullition, ce qui produit assez de vapeur d'un coup pour provoquer l'expulsion du bouchon.

années plus tard par Boutigny [Bou47]. Ce dernier dépose des gouttes de différents acides forts sur des plaques de cuivre chauffées. Il montre ainsi qu'en caléfaction, il n'y a pas de contact avec le substrat chaud puisque l'acide n'attaque pas la plaque. A cause de la nette différence de comportement entre caléfaction et ébullition, Boutigny défend l'idée qu'il s'agit d'un nouvel état de la matière, qu'il nomme "état sphéroïdal" (ou "ellipsoïdal", pour les volumes plus importants), un terme qui va rester employé pendant plus d'un siècle. Il y consacre d'ailleurs de nombreuses expériences comme celle décrite dans la figure 1.3(a) : en laissant refroidir une coupelle contenant une goutte d'eau en caléfaction, il observe une violente ébullition qu'il commente non sans humour : *"Dans cette expérience, nous avons résolu ce singulier problème : étant donné un vase, le remplir d'eau sans qu'il soit mouillé, et la faire bouillir en refroidissant ce même vase"*². Parmi ses résultats, il montre que la caléfaction peut être obtenue avec de nombreux liquides, et met en évidence que la durée de vie d'une goutte diminue alors avec la température. Il mesure une température de 96.5° à l'intérieur d'un volume d'eau en caléfaction, légèrement inférieure, donc, à la température d'ébullition de l'eau et estime pour cette raison que la goutte dans cet état ne respecte pas la loi d'équilibre de chaleur avec son substrat nettement plus chaud. Il faut attendre plus d'un siècle pour voir apparaître les premiers modèles analytiques expliquant la caléfaction. Le premier modèle partant du premier principe de la thermodynamique (en particulier de l'équilibre de chaleur) est proposé par Gorton [Gor53] en 1953. Il suppose en revanche un écoulement potentiel sous la goutte, erreur corrigée par la suite, en particulier par Gottfried et al. [GLB66].

2. [Bou47], p 34

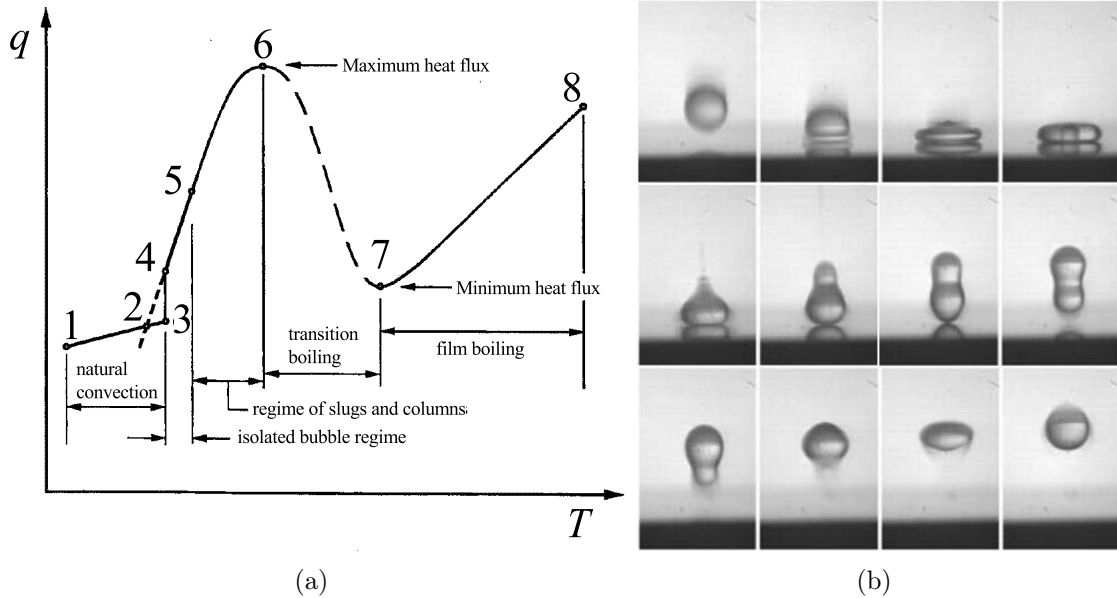


FIGURE 1.4 – Deux exemples d'études impliquant la caléfaction : (a) On chauffe un liquide et on mesure le flux de chaleur q fourni au liquide en fonction de la température du substrat T . Après le régime de convection (jusqu'au point 3), l'ébullition a lieu, jusqu'à la température de Leidenfrost (le point 7). La partie en pointillés est instable et le système a donc tendance à passer rapidement du point 6 au point 8 si on ne contrôle pas le flux de chaleur (courbe extraite de [Kre00]). (b) Chronophotographie du rebond d'une goutte d'eau sur une surface d'acier à 300°C. Le rayon de la goutte est de 1 mm, sa vitesse de 80 cm/s et il s'écoule 1.8 ms entre deux images (images tirées de [BCC+06]).

Le lien entre expériences de laboratoire et manifestations courantes de la caléfaction est présent depuis l'époque de Boutigny [Bou47] : il présente une expérience, où la vapeur brutalement dégagée par une goutte qui entre en ébullition fait sauter un bouchon (figure 1.3(b)) et relie cette expérience à l'explosion de chaudières de machines à vapeur. Il attribue ces accidents meurtriers et fréquents au XIX^{ème} siècle à la grande quantité de gaz dégagée par l'ébullition brutale d'une masse d'eau quittant l'état de Leidenfrost, que ce soit à cause de l'ajout d'une quantité importante d'eau froide, ou à cause de la diminution de la température de la chaudière. Il préconise de surveiller les écarts de température entre le liquide et la vapeur pour détecter un état de Leidenfrost et éviter l'explosion qui en découle. Ce problème reste actuel, afin d'éviter l'explosion de chaudières lorsque par exemple, elles sont par erreur chauffées à vide. Plus généralement la caléfaction est un phénomène à éviter lorsqu'on veut refroidir efficacement une surface chaude, comme par exemple dans des centrales thermiques ou nucléaires. En effet, le film de vapeur qui s'intercale limite les échanges thermiques à de la diffusion dans le gaz. Ils sont alors bien moins efficaces que lors de l'ébullition où les effets du contact direct avec le liquide et de la convection par les bulles sont combinés. Au-delà d'un problème d'optimisation de la puissance dissipée, il s'agit aussi d'éviter la dégradation des surfaces pendant la "crise d'ébullition", c'est-à-dire au cours de la transition de l'ébullition à la caléfaction : lors de la formation du film de vapeur, le transfert thermique entre la surface et le bain diminue brutalement (voir figure 1.4(a)), et la température de la surface augmente rapidement si on ne contrôle pas l'énergie thermique dégagée, ce qui peut même conduire localement à sa fusion [NB99].

Les recherches récentes ont aussi porté sur les propriétés de mouillage particulières de l'état Leidenfrost. Une goutte en caléfaction ne mouille absolument pas la surface, ce qui a permis à différentes équipes [BCC⁺06, KF00] d'étudier le rebond d'une goutte sur un substrat au dessus de la température de Leidenfrost (voir figure 1.4(b)). La présence d'un film d'air sous la goutte réduit considérablement la friction entre la goutte et son substrat. Linke et al. [LAM⁺06] ont exploité cette propriété en texturant le substrat pour rectifier l'écoulement de vapeur sous la goutte, et ont ainsi obtenu une force de propulsion qui, bien que faible, est suffisante pour mettre en mouvement la goutte. Vakarelski et al. [VMCT11] ont montré récemment que la trainée d'une sphère tombant dans un liquide peut être très nettement réduite (d'un facteur 5!) lorsqu'elle est chauffée au dessus de la température de Leidenfrost. Cela est dû au film de vapeur alors présent autour de la sphère qui modifie la surface au contact du liquide et provoque la crise de trainée à un nombre de Reynolds beaucoup plus bas. Enfin, encore plus proche de notre étude, Le Merrer et al. [LMCQ⁺11, LM10] ont décrit la décélération de gouttes en caléfaction sur des surfaces solides, afin de les comparer à des mesures de friction sur un bain liquide. Ces derniers résultats seront commentés davantage dans la partie 1.3. Avant de nous intéresser à la friction d'objets en caléfaction, commençons par analyser cette situation si particulière.

1.1.3 Quand une goutte fait son film

Les gouttes en caléfaction sont isolées de leur substrat par un film de vapeur, ce qui leur confère leur longue durée de vie, ainsi que leur mobilité. Elles sont donc non mouillantes, pareilles à celles décrites en introduction. Pour s'en convaincre, on peut regarder comment le rayon équatorial de la goutte varie avec son volume Ω (figure 1.5(a)). Les résultats expérimentaux d'A.-L. Biance [HB04] montrent que le comportement observé est très proche des propriétés en mouillage nul, à savoir une loi $R \propto \Omega^{1/3}$ pour des gouttes petites devant la longueur capillaire ($R \ll a$), et une relation $R \propto \Omega^{1/2}$ pour les grosses gouttes. Les gouttes adoptent donc une forme sphériques lorsqu'elles sont petites ; lorsque les effets de la gravité

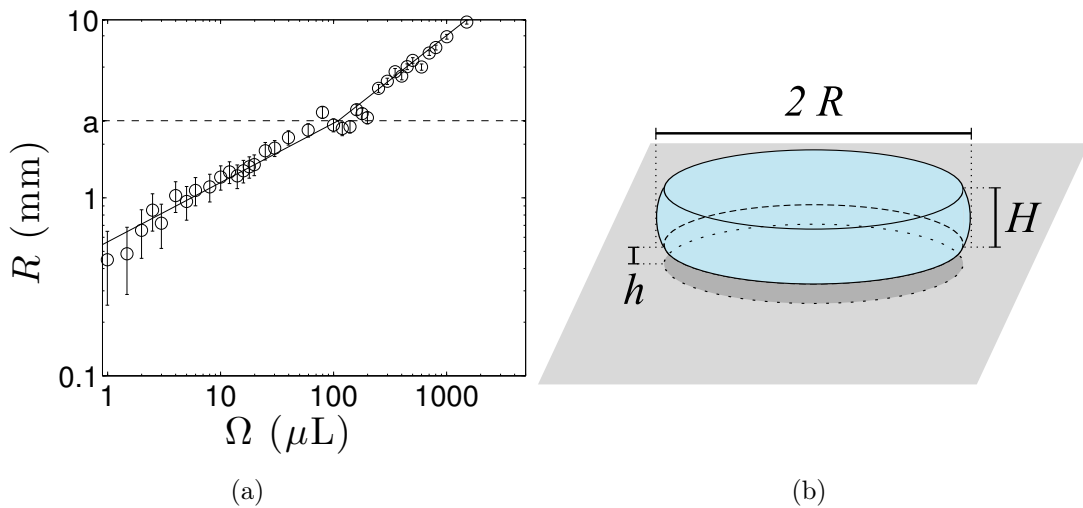


FIGURE 1.5 – (a) Mesure du rayon latéral d'une goutte en caléfaction en fonction de son volume (d'après [HB04]). On observe deux régimes, suivant que le rayon est au dessus ou au dessous de la longueur capillaire a . Les lignes tracées correspondent à $R \propto \Omega^{1/3}$ (resp. $R \propto \Omega^{1/2}$) pour $R < a$ (resp. pour $R > a$). (b) Schéma d'une goutte pour $R \gg a$.

se font sentir (c'est-à-dire lorsque le rayon atteint la longueur capillaire), elles prennent une forme de galette, d'épaisseur constante $2a$. Nos expériences ayant principalement porté sur des gouttes relativement grandes (avec $R > a$), on s'intéressera par la suite à un volume décrit par une galette d'épaisseur $H = 2a = 2\sqrt{\frac{\gamma}{\rho_l g}}$ et de rayon R , comme schématisé sur la figure 1.5(b)).

Pour comprendre les propriétés des gouttes en caléfaction, il est crucial d'établir les caractéristiques du film sous-jacent. La thèse d'A.-L. Biance [HB04] présente une étude détaillée de ce film dont nous reprenons ici les grandes lignes. L'idée générale est que lorsque la goutte approche une surface à haute température, elle s'évapore. Du fait de la faible épaisseur du film, la vapeur s'écoule sous la goutte de manière visqueuse, et la pression engendrée permet de compenser le poids de la goutte.

Si l'on s'intéresse au mode de transfert de la chaleur dans le film d'air, il est intéressant d'introduire le nombre de Péclet Pe qui compare convection et diffusion de chaleur dans le film de vapeur d'épaisseur h . La conservation de la vapeur relie la vitesse caractéristique de l'écoulement latéral V à la vitesse verticale, responsable de la convection, qui vaut donc typiquement Vh/R , d'où :

$$Pe = \frac{\rho_v c_p V h^2}{\lambda R}, \quad (1.1)$$

où ρ_v est la densité de la vapeur, c_p sa capacité thermique et λ sa conductivité thermique. Le tableau 1.1 donne les valeurs de Pe pour différents gaz étudiés par la suite, en considérant³ $h \sim 100 \mu\text{m}$ et $V \sim 1 \text{ m/s}$. Comme le nombre de Péclet est faible, on peut considérer que la diffusion thermique domine sous une goutte en caléfaction. La température de la surface vaut $T_{eb} + \Delta T$ et on suppose que la goutte (ou au moins sa surface inférieure) est à la température d'ébullition T_{eb} . Lorsque l'équilibre de température est établi sur l'épaisseur du film h , l'équation de chaleur implique un profil linéaire de température :

$$T(z) = (T_{eb} + \Delta T) - \frac{z}{h}\Delta T, \quad (1.2)$$

ce qui donne un flux de chaleur au travers du film :

$$q = \frac{\lambda \Delta T}{h}, \quad (1.3)$$

Ce flux de chaleur est compensé par l'évaporation de la goutte. Elle se fait en grande partie sur sa surface inférieure $S_g = \pi R^2$ (on néglige l'évaporation sur le reste de la surface), d'où l'on déduit la masse évaporée par unité de temps \dot{m} en fonction de la chaleur latente L :

$$\dot{m} = \frac{\lambda \Delta T}{Lh} S_g. \quad (1.4)$$

La vapeur dégagée doit s'écouler sous la goutte. La conservation du volume de gaz sur la couronne entre les rayons r et $r + dr$ s'écrit en fonction de la vitesse moyenne $\bar{v}(r)$ dans le film de vapeur (voir figure 1.6) :

$$h[(r + dr)\bar{v}(r + dr) - r\bar{v}(r)] = \frac{\dot{m}}{\rho_v S_g} r dr. \quad (1.5)$$

3. On justifiera par la suite ces ordres de grandeur de vitesse et d'épaisseur.

Grandeurs physiques ⁴	Eau H ₂ O	Azote N ₂	Carboglace CO ₂
Phase condensée :			
T_{eb} (°C)	100	-196	-78
ρ_l (kg/m ³)	959	807	1560
η_l (mPa.s)	0,28	0,16	-
γ (mN/m)	59	9	-
L (kJ.kg ⁻¹)	2250	206	184
Gaz :			
T_v (°C)	200	-88	43
ρ_v (kg/m ³)	0,47	1,85	1,70
η_v (mPa.s)	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$
λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
c_p (kJ.kg ⁻¹ K ⁻¹)	2,0	1,0	0,87
Nombre de Péclet Pe	0,03	0,11	0,08
Nombre de Reynolds Re_v	0,03	0,15	0,11
Longueur capillaire a (mm)	2,5	1,1	-
Longueur caractéristique b (μm)	2,1	3,7	-

TABLE 1.1 – Grandeurs physiques⁴ pour différents corps à pression atmosphérique, à leur température de liquéfaction T_{eb} (de solidification pour le CO₂) pour leur phase condensée et à $T_v = T_{eb} + \Delta T/2$ (qui correspond à la moyenne entre la température du substrat et T_{eb}) pour le gaz. Les longueurs caractéristiques pertinentes pour les gouttes, ainsi que différents nombres sans dimension sont calculés pour appuyer la discussion.

En remplaçant \dot{m} par l'équation (1.4) et en utilisant l'égalité entre le flux total de vapeur $2\pi R h \rho_v \bar{v}(R)$ et l'évaporation de la goutte \dot{m} , on détermine \bar{v} en fonction de r :

$$\bar{v}(r) = \frac{\lambda \Delta T}{2 \rho_v L h^2} r, \quad (1.6)$$

Pour une taille typique de goutte $R \sim 1$ cm et une épaisseur de film $h \sim 100$ μm, la vitesse d'éjection de la vapeur est de l'ordre du mètre par seconde. On peut aussi relier h aux grandeurs physiques du problème, à condition de détailler davantage l'écoulement sous la goutte. Une première indication nous est donnée par le nombre de Reynolds dans le film de vapeur⁵, qui compare l'advection (typiquement $\rho_v V^2/R$) à la diffusion visqueuse (d'ordre $\eta_v V/h^2$) :

$$Re_v = \frac{\rho_v V h^2}{\eta_v R}. \quad (1.7)$$

4. Les valeurs sont tirées de la banque de données NIST Standard Reference Data n°69.

5. On peut remarquer que pour un gaz parfait, les coefficients de diffusion et de la viscosité sont égaux [GHP01], ce qui s'écrit : $\eta_v/\rho_v = \lambda/\rho_v c_p$. On a donc ici $Pe \approx Re_v$, il n'est pas étonnant de trouver des valeurs très proches pour ces deux nombres.

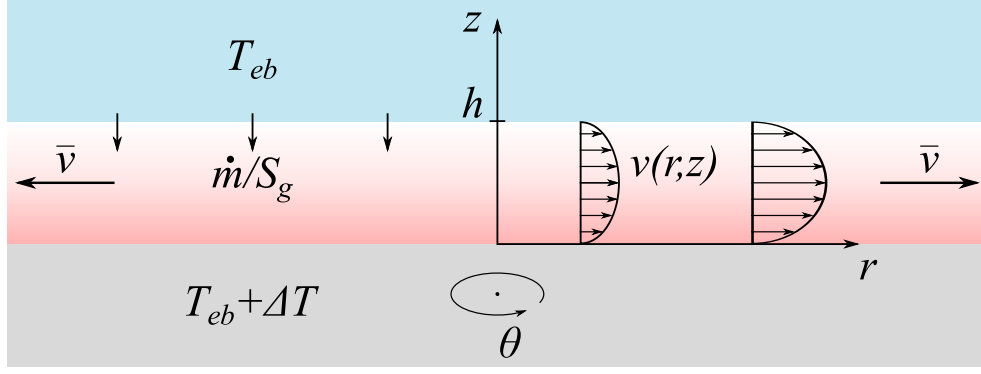


FIGURE 1.6 – Schéma de l'écoulement dans le film sous une goutte en caléfaction. La couleur rouge correspond à la différence de température $T(z) - T_{eb}$ dans le film. Le flux de vapeur est provoqué par une surpression $P(r) - P_0$ due au poids de la goutte, et le problème est invariant par rotation autour de l'axe z .

Ici, Re_v est faible (au plus d'ordre 10^{-1} d'après les données du tableau 1.1), et l'écoulement sous la goutte est donc visqueux. Il est induit par un gradient pression $\vec{\nabla}P$ dû au poids de la goutte, et on négligera les effets de la gravité dans le film de vapeur ($\vec{\nabla}P \sim \rho_l g 2a/R \gg \rho_v g$). On peut écrire l'équation de Stokes :

$$\eta_v \Delta \vec{v} = \vec{\nabla}P. \quad (1.8)$$

Par symétrie, l'écoulement sous la goutte ne dépend que du rayon r et de l'altitude z , et on fait l'approximation qu'il s'agit d'un écoulement radial : on ne tient donc compte du flux apporté par l'évaporation qu'à travers le terme de source dans l'équation (1.5). L'écoulement s'établit entre le substrat solide en $z = 0$, ce qui donne la condition aux limites $v(r, z = 0) = 0$, et d'autre part l'objet en caléfaction d'où l'on déduit $v(r, z = h) = 0$ si cet objet est fait de carboglace (solide). Dans le cas des gouttes, il est plus naturel d'écrire l'égalité des contraintes à l'interface liquide-gaz. Cependant, comme le liquide est plus visqueux que la vapeur, on considère que les écoulements dans le liquide sont faibles⁶ et la continuité de la vitesse donne alors également $v(r, z = h) = 0$. Dans Δv , on néglige la dérivée en r (d'ordre $\frac{v}{R^2} \ll \frac{v}{h^2}$) devant celle en z et on obtient un écoulement parabolique de type Poiseuille :

$$v(r, z) = \frac{\nabla P}{2\eta_v} (z^2 - hz). \quad (1.9)$$

On en déduit la vitesse moyenne en fonction de ∇P :

$$\bar{v}(r) = \int_0^h \frac{v(r, z)}{h} dz = -\frac{h^2 \nabla P}{12\eta_v}. \quad (1.10)$$

Comme par ailleurs, \bar{v} est également donnée par l'équation (1.6), on en déduit ∇P et on

6. Dans le cas contraire, l'écoulement dans la goutte reste à préciser. Dans le cas limite opposé (un écoulement uniforme dans la goutte), cette condition devient $\frac{dv}{dz}(r, z = h) = 0$. Cela modifie légèrement les équations suivantes puisqu'un facteur 2 doit être ajouté devant le terme en $-hz$ dans l'équation (1.9), ce qui donne au final un préfacteur numérique de $3^{1/4}/2$ pour la valeur de h , dans l'équation (1.13). Ainsi, seul le préfacteur change, les ordres de grandeurs restant les mêmes.

peut l'intégrer sur r pour obtenir la pression P au niveau de la surface inférieure de la goutte :

$$P - P_0 = 3 \frac{\eta_v \lambda \Delta T}{\rho_v L} \frac{R^2 - r^2}{h^4}, \quad (1.11)$$

où P_0 est la pression atmosphérique. Il s'agit bien d'une surpression et son ordre de grandeur au centre du film de notre goutte centimétrique est le dixième de la pression atmosphérique. Cette pression permet à la goutte en caléfaction de léviter, et l'épaisseur du film d'air h est fixée par l'équilibre stable entre le poids de la goutte et cette pression sous la goutte. Qualitativement, si h diminue, l'évaporation se fait plus rapidement, et donc la pression augmente. À l'inverse, une épaisseur plus grande de film conduit à une évaporation moindre, qui diminue également la pression. Plus précisément, l'égalité entre le poids de la goutte $2aS_g\rho g$ et $\int_{S_g}(P - P_0)dS$ donne l'expression de h :

$$h = R^{1/2} \left(\frac{3}{4} \frac{\eta_v \lambda \Delta T}{L \rho_v \rho_l g a} \right)^{1/4}. \quad (1.12)$$

Il est commode de réécrire cette équation sous la forme :

$$h = \left(\frac{3}{4} \right)^{1/4} \sqrt{bR}, \quad (1.13)$$

où la longueur caractéristique $b = \sqrt{\frac{\eta_v \lambda \Delta T}{L \rho_v \rho_l g a}}$, qui regroupe les grandeurs physiques et thermiques du problème, est de l'ordre de quelques microns (voir tableau 1.1). On en déduit la valeur de h , environ 100 μm pour une goutte d'eau centimétrique. On peut aussi exprimer la valeur de la vitesse d'éjection de la vapeur sous la goutte d'après l'équation (1.6) en explicitant h :

$$\bar{v}(R) = \sqrt{\frac{\rho_l g a \lambda \Delta T}{3 \rho_v \eta_v L}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{\rho_l g a b}{\eta_v}, \quad (1.14)$$

qui vaut 1,8 m/s pour l'eau et ne dépend pas du rayon de la goutte.

À partir des équations de chaleur et de dynamique des fluides, on a déterminé les caractéristiques du film, en particulier son épaisseur et la vitesse d'éjection des gaz. Il serait tentant de tester ces résultats (en particulier l'équation (1.13) qui donne h) en faisant varier le rayon de la goutte sur une large gamme. Toutefois, si l'on essaye de tester de grandes tailles de gouttes, on s'aperçoit alors qu'elles ne sont pas stables et que des cheminées y apparaissent. Cet effet est discuté au chapitre 7. Pour la suite de ce chapitre, on se restreint à des gouttes de tailles modérées, c'est-à-dire pour lesquelles $R < 4a$.

Une goutte en caléfaction est donc isolée de son substrat par un film de vapeur. L'absence de contact avec le solide (et en particulier l'absence de ligne de contact) conduit à une friction très faible, que nous chercherons à étudier par la suite. Pour cela, nous faisons l'hypothèse que la forme de la goutte et l'épaisseur du film ne sont pas modifiées lorsqu'elle est en mouvement.

1.2 Friction d'un solide en caléfaction

Avant de se pencher sur le problème de la friction d'une goutte en caléfaction, commençons par un cas plus simple : le cas d'un solide en caléfaction. L'intérêt d'un tel objet

est que sa forme est fixée, et qu'il ne peut pas être le siège d'écoulements internes. Cela permet d'avoir un exemple de référence pour une comparaison avec la friction de gouttes, qui sera étudiée au paragraphe suivant.

1.2.1 Dispositif expérimental

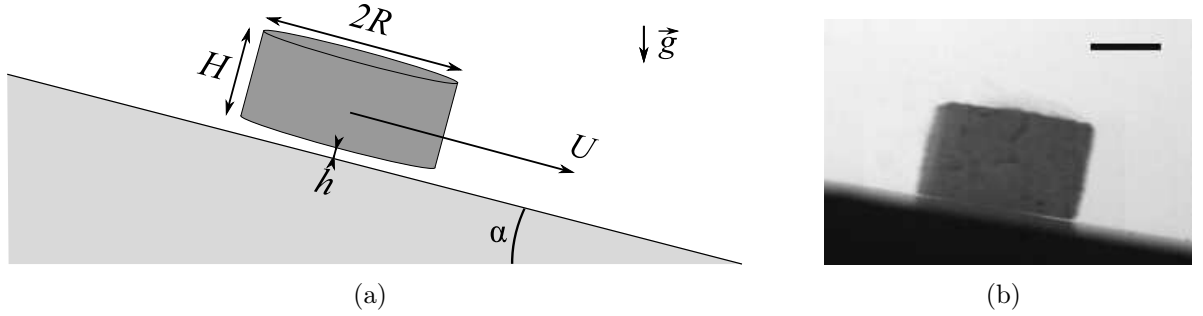


FIGURE 1.7 – (a) Schéma du dispositif expérimental. Une caméra est placée sur le côté pour mesurer U , R et H . (b) Image typique d'un palet de carboglace en train de dévaler de gauche à droite (barre d'échelle : 5 mm).

Nous utilisons de la carboglace, c'est-à-dire du dioxyde de carbone solide, de densité $\rho_s = 1560 \text{ kg/m}^3$. Dans le diagramme de phase du CO_2 , il n'existe pas de phase liquide à pression atmosphérique : à une température de -78°C , le CO_2 se sublime. Par un mécanisme similaire à celui décrit précédemment pour les gouttes, le flux de vapeur peut être assez important pour supporter le poids de la glace. On obtient ainsi un objet en caléfaction dont la surface est solide. Pour prévenir tout contact entre le substrat et le palet de carboglace, il est préférable de chauffer la surface.

En pratique, la carboglace est livrée sous forme de cylindres dont le diamètre vaut typiquement 1.8 cm et la longueur est de l'ordre de 2-3 cm. La surface de la glace pouvant être très irrégulière, nous utilisons une sorte de double guillotine : avec deux lames parallèles préalablement chauffées au rouge, on coupe proprement une tranche du malheureux cylindre. L'espacement entre les lames permet de fixer l'épaisseur H du palet de carboglace, et on est ainsi certain que les deux faces sont parallèles. En remplaçant a par $H/2$ dans les équations précédentes, on peut évaluer l'ordre de grandeur de la vitesse d'éjection du gaz et de l'épaisseur du film de vapeur à partir des valeurs des différents paramètres pour le CO_2 (voir tableau 1.1). H vaut typiquement 1 cm, ce qui donne $b = \sqrt{\frac{\eta_v \lambda \Delta T}{L \rho_v \rho_s g H/2}} \approx 2 \text{ } \mu\text{m}$, très similaire à la valeur pour l'eau. On en déduit que h est de l'ordre de 100 μm et que la vitesse de la vapeur \bar{v} vaut approximativement 5 m/s, légèrement supérieure à la valeur de la vitesse d'éjection pour l'eau. Les principales différences entre les palets utilisés et les gouttes en caléfaction sont donc leurs dimensions : rayon et hauteur.

La force de résistance qui s'exerce sur un objet en caléfaction et sur le palet de carboglace en particulier est faible, typiquement de l'ordre de 100 μN , soit le centième du poids total du palet. Pour effectuer nos mesures de la force de friction F , nous avons choisi d'utiliser un plan incliné d'un angle α par rapport à l'horizontale. L'équilibre des forces s'écrit alors

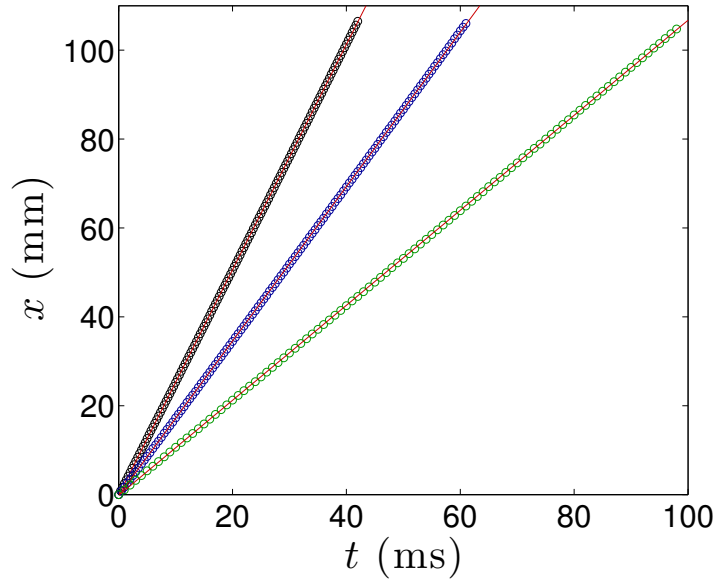


FIGURE 1.8 – Position x d'un palet de carboglace en fonction du temps t sur la fenêtre de mesure, au bout d'un plan incliné de $\alpha = 1,9^\circ$ (vert), $\alpha = 4,7^\circ$ (bleu) et $\alpha = 10,2^\circ$ (noir). L'origine est arbitraire et les dimensions du palet varient d'une expérience à l'autre : $R \approx 7,3$ mm et $H \approx 3,7$ mm en vert, $R \approx 8,0$ mm et $H \approx 4,8$ mm en bleu, $R \approx 7,3$ mm et $H \approx 5,6$ mm en noir. Les ajustements linéaires correspondants sont tracés en rouge.

en fonction de la masse m du palet :

$$m \frac{dU}{dt} = mg \sin \alpha - F(U). \quad (1.15)$$

Lorsqu'on atteint le régime de vitesse terminale, le terme de gauche est nul, et la force de friction est égale au poids du palet. Si on connaît la masse du palet et l'inclinaison α , on a donc accès à la valeur de la force de friction F à la vitesse terminale correspondante U . Cependant, étant donné que $F(U)$ est faible, la vitesse terminale du palet est élevée (de l'ordre du m/s), si bien que la distance d'accélération nécessaire pour atteindre cette vitesse est grande. Si l'on considère que l'accélération est similaire à une chute libre (en négligeant donc la friction dans la phase d'accélération), la vitesse U est atteinte au bout d'une distance $U^2/g \sin \alpha$ qui vaut typiquement quelques mètres pour la vitesse $U \approx 2,5$ m/s observée pour la plus grande inclinaison testée $\alpha = 10,2^\circ$. On utilisera donc pour ces expériences une plaque de laiton de 2,40 m de long, chauffée par des résistances que l'on colle sur la surface inférieure de la plaque pour assurer un bon contact thermique. On relève la température de cette surface, qui vaut $165^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ pour ces expériences. On mesure la vitesse terminale, le rayon et la hauteur du palet à l'aide de films effectués à la caméra rapide (voir figure 1.7), à l'extrémité du plan incliné. La vitesse d'acquisition va de 500 images/s à 3000 images/s selon la résolution temporelle nécessaire. L'inclinaison α varie de $0,2^\circ$ à $10,2^\circ$, et pour chaque angle, on fait varier l'épaisseur du palet H entre 1,4 et 14 mm et son rayon R de 5,5 à 9 mm. Comme la longueur d'accélération est proche de celle nécessaire pour atteindre la vitesse terminale en chute libre, vérifions tout d'abord que le régime terminal est atteint. Quelques exemples de trajectoires sont présentés en figure 1.8 et montrent que l'on peut effectivement considérer que la vitesse de dévalement est constante, même pour $\alpha = 10,2^\circ$.

1.2.2 Résultats

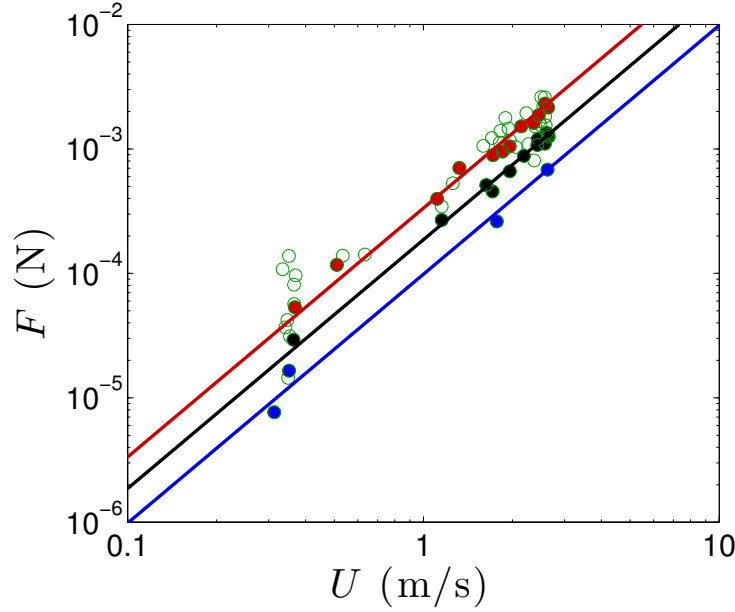


FIGURE 1.9 – Force de friction mesurée $F = \pi R^2 H \rho_s g \sin \alpha$ en fonction de la vitesse du palet, pour différents angles α et hauteurs H (ronds verts). Les points colorés correspondent à des géométries similaires, à savoir $RH = 40 \pm 4 \text{ mm}^2$ pour les points rouges, $RH = 25 \pm 4 \text{ mm}^2$ pour les points noirs, et $RH = 10 \pm 4 \text{ mm}^2$ pour les points bleus, et les lignes sont des ajustements en loi de puissance $F \propto U^2$.

Lorsqu'on trace directement la force de friction obtenue, c'est-à-dire $F = \pi R^2 H \rho_s g \sin \alpha$, en fonction de la vitesse U , on observe sans grande surprise que la force de friction augmente avec la vitesse. On obtient un nuage de points dont il est difficile d'extraire une tendance plus précise (voir points verts, figure 1.9). Cela tient au fait que les mesures sont effectuées sur des palets dont la géométrie peut être différente, principalement via leur hauteur H . En revanche, si l'on regarde une série de points à RH constant, on obtient une tendance assez nette en $F \sim U^2$ (voir points bleus, rouges ou noirs sur la figure 1.9). Cette tendance, ainsi que les grandes vitesses observées, de l'ordre du m/s, suggèrent que la friction est inertielle. Avec la densité de l'air $\rho_a = 1.2 \text{ kg/m}^3$ et sa viscosité $\eta_a = 2.10^{-5} \text{ Pa.s}$, on écrit le nombre de Reynolds du palet en chute libre dans l'air :

$$Re_a = \frac{\rho_a R U}{\eta_a}. \quad (1.16)$$

Ce nombre vaut typiquement 500, nettement supérieur à 1, ce qui suggère effectivement une friction de type inertielle dans l'air. On peut tester cette hypothèse en traçant la friction en fonction de la force à laquelle on s'attend, de l'ordre de $\rho_a R H U^2$. Le résultat obtenu est présenté en figure 1.10, et on observe que les données se regroupent autour d'une droite de pente 1 et avec un coefficient de proportionnalité qui vaut 6,8.

1.2.3 Discussion

Le palet de carboglace est en contact avec deux fluides différents : d'une part l'air dans lequel il se déplace, d'autre part, la vapeur qui le sépare du plan incliné. Dans l'air, les

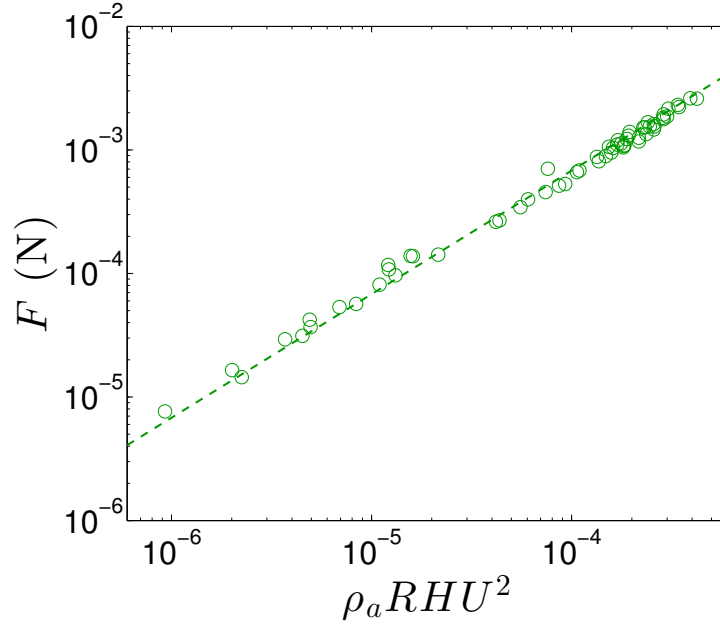


FIGURE 1.10 – Force de friction $F = \pi R^2 H \rho_s g \sin \alpha$ en fonction de $\rho_a R H U^2$. La droite en pointillés est de pente 1 et correspond au coefficient de traînée (défini par l'équation (1.17)) $C_x = 6,8$.

différents scénarios de friction sont résumés sur la figure 1.11(a) dans le cas où l'objet est loin de toute surface. Pour une sphère, lorsque le nombre de Reynolds augmente, on observe successivement le régime de Stokes (a, en bleu) où la force est linéaire en vitesse, le régime de traînée de peau (b, en vert) où $F_{CL} \propto U^{3/2}$ et enfin le régime de traînée de forme (c, en rouge) où $C_x \approx 0,5$ reste constant et donc $F_i \propto U^2$. La transition entre ces différents régimes dépend de la géométrie de l'objet. D'après la figure 1.11(a), la transition entre friction de peau et traînée de pression a lieu pour un $2Re_a \approx 100$ pour un cylindre. Dans nos expériences, $Re_a \approx 500$ et on peut donc s'attendre à une traînée de pression du type :

$$F_i = \frac{1}{2} C_x \rho_a S_a U^2, \quad (1.17)$$

où C_x est le coefficient de traînée, constant, et S_a la surface apparente au fluide égale ici à $2RH$.

La situation est différente dans le film, où le nombre de Reynolds vaut $Re_v = \rho_v U h^2 / \eta_v R$. On peut tout d'abord remarquer qu'il est raisonnable de supposer que l'épaisseur du film ne change pas dans la situation où le palet en caléfaction est en mouvement par rapport à sa valeur statique, car l'écoulement de cisaillement de type Couette-plan ($v(z) = \frac{z-h}{h} U$ dans le référentiel du palet) ne modifie pas le champ de pression sous-jacent. En utilisant donc la valeur statique de h , le nombre Re_v est de l'ordre de 0,1 d'après les propriétés du CO_2 gazeux (voir tableau 1.1). La dissipation dans le film sera donc d'origine visqueuse (figure 1.11(d)), ce qui conduit à une force visqueuse du type :

$$F_\eta \sim \eta_v \frac{U}{h} R^2 \sim \eta_v \frac{R^{3/2}}{b^{1/2}} U. \quad (1.18)$$

On peut noter que cette force est nettement supérieure à la force visqueuse exercée par l'air sur l'objet (force de Stokes) : cette dernière est d'ordre $\eta_a U R$, et est donc inférieure à

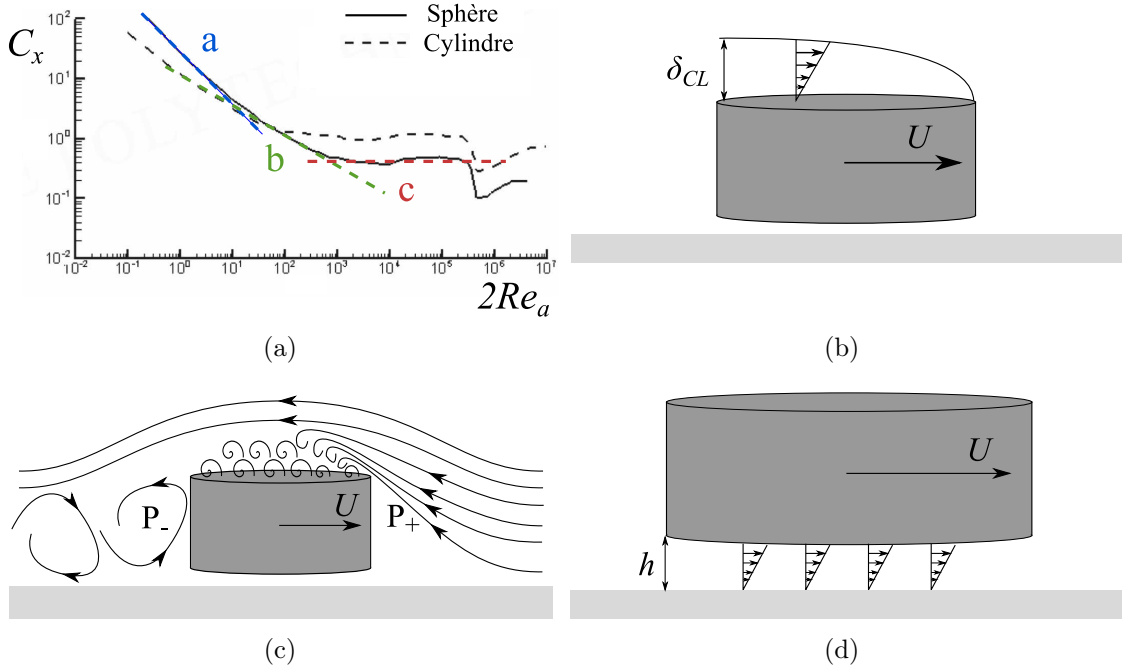


FIGURE 1.11 – (a) Le coefficient de trainée $C_x = 2F/\rho_a S_a U^2$ diminue en fonction de $2Re_a = 2R\rho_a U/\eta_a$, ce qui correspond successivement à bas Re_a à une force de Stokes proportionnelle à RU , puis (b) à une friction de peau variant comme $(RU)^{3/2}$, et enfin à une trainée de forme (c) proportionnelle à $(RU)^2$. b) Une couche limite peut se développer sur le palet ce qui provoque une trainée de peau F_{CL} . c) Le décollement de la couche limite sur le palet à cause de son profil abrupt conduit à une trainée de pression F_i . d) Si la dissipation domine dans le film de vapeur sous-jacent, un cisaillement sur son épaisseur h se superpose à l'écoulement existant sous le palet ce qui donne une force de friction visqueuse F_η . *Figure (a) adaptée à partir de [JT06].*

F_η d'un facteur $\frac{\eta_v R}{\eta_a h} \approx 100$. En comparant les expressions (1.17) et (1.18), on voit que F_η doit dominer aux faibles vitesses et F_i aux grandes vitesses. La transition entre ces deux régimes a lieu à une vitesse telle que $F_i \sim F_\eta$, qui vaut typiquement $\eta_v R/Hh\rho_a C_x \approx 1$ à 10 cm/s suivant la valeur du C_x . Dans nos expériences, les vitesses sont nettement plus élevées et il est logique d'observer une relation quadratique entre F et U , décrite par la force F_i .

D'après les expériences décrites précédemment, on peut estimer la valeur du coefficient de trainée, $C_x = 6,8$. Pour comparaison, le C_x d'une sphère dans le régime de trainée de pression vaut environ 0,4 et celui d'un cylindre environ 1. Si la géométrie cylindrique explique que l'on n'observe pas le régime de trainée de peau telle qu'observé pour un Re_a équivalent dans le cas d'une sphère (voir figure 1.11(a)), on obtient une valeur du C_x nettement au-dessus de celle observée généralement. Cette différence notable peut avoir deux origines dont les effets contribuent tous deux à augmenter la trainée :

- La première différence est que contrairement aux cylindres de grande longueur habituellement étudiés, le palet de carboglace a une hauteur faible. C'est donc un objet très peu profilé, ce qui provoque le décollement de la couche limite sur le dessus du

palet (voir figure 1.11(c)). La section du palet dans le plan vertical parallèle à l'écoulement est rectangulaire et cette différence de forme conduit à une augmentation de la valeur du C_x . Pour $Re_a = 200$, proche de notre étude, Sohankar et al. [SND98] ont montré numériquement que pour un cylindre de section carrée, on a $C_x = 1,4$. De plus, Norberg [Nor93] a mené une étude expérimentale à haut Re_a sur des cylindres de section rectangulaire. Il a montré que le coefficient de friction, égal à 2 pour une section carrée, augmente à surface équivalente lorsque l'objet est allongé dans la direction du flux d'air, et pouvait même atteindre 3 pour un rapport hauteur sur longueur de 0,6. Bien que ces expériences soient menées à un nombre de Reynolds de l'ordre de 10^4 , nettement supérieur à celui de nos expériences, on peut penser que cette augmentation du coefficient de trainée a également lieu pour un Re_a plus faible.

- Par ailleurs, même pour un objet plus aérodynamique (comme par exemple une voiture), la présence d'un plan sous-jacent perturbe l'écoulement environnant et conduit à un effet de sol important. Plus proche du cas de notre étude, pour $Re_a = 200$, Rao et al. [RTLH12] ont montré numériquement que le coefficient de friction pour la translation latérale d'un cylindre (dont l'axe de symétrie est parallèle au sol) augmente lorsqu'on diminue la distance au sol, jusqu'à obtenir $C_x = 1,5$ pour une distance de $0,1R$. Dans le cas du palet, cette distance est nettement inférieure (typiquement $h \approx 0,01H$) ce qui devrait conduire à un C_x plus élevé. C'est d'ailleurs ce que semble montrer une autre étude numérique menée par Stewart et al. [SHTL06], qui porte sur le roulement d'un cylindre près d'un plan. Le C_x mesuré est de 3,6 lorsque la distance entre le plan et le cylindre est de $0,01R$, une distance tout à fait comparable à la situation du palet. Toutefois, il peut ici y avoir également un effet de la rotation.

Pour résumer, la friction qui s'exerce sur le palet de carboglace est d'origine inertielle, et elle a toutes les caractéristiques d'une trainée de forme, proportionnelle à la surface apparente RH et variant en U^2 . Le coefficient de trainée C_x mesuré vaut environ 7, valeur élevée mais pouvant résulter des effets combinés du sol et du profil abrupt du palet.

1.3 Gouttes en caléfaction

1.3.1 Mesure des forces

Pour caractériser la friction de gouttes en caléfaction, on utilise également un plan incliné d'un angle α (figure 1.12). Le rayon des gouttes étudiées est grand devant la longueur capillaire et l'on enregistre à la caméra rapide leur mouvement en fin de parcours, afin de mesurer leur vitesse terminale. Comme lorsqu'elles sont sur une surface plane [HG52, AT84], ces grandes gouttes en caléfaction vibrent. Dans nos expériences, l'amplitude de ces vibrations vaut jusqu'à 25% du rayon pour les plus grosses gouttes. La vidéo permet de s'affranchir de ces vibrations en mesurant le rayon moyen des gouttes. En considérant que la goutte conserve sa forme statique lorsqu'elle est en mouvement, on en déduit une estimation de son volume grâce aux résultats de l'équation (7), qui donne implicitement le volume d'une goutte non mouillante en fonction de son rayon à partir de l'équilibre entre gravité et tension de surface (voir introduction). On en déduit le poids de la goutte, dont la projection sur le plan incliné est égale à la force de friction dans le régime terminal.

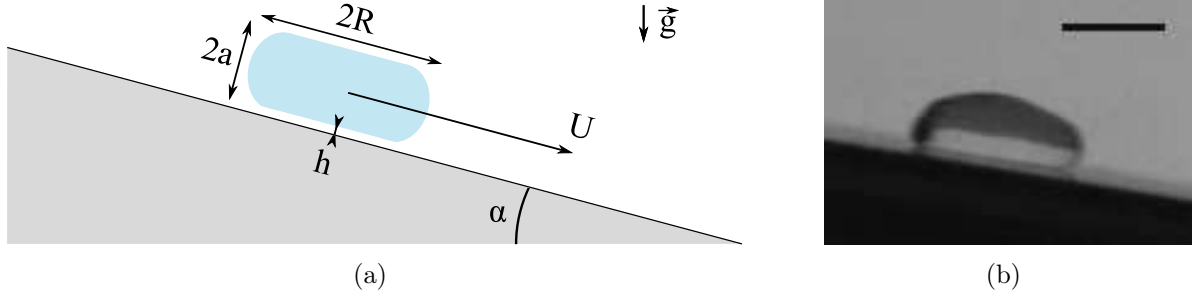


FIGURE 1.12 – (a) Dispositif expérimental pour mesurer la force s'exerçant sur une grosse goutte en caléfaction ($R \gg a$). La caméra est placée sur le côté pour mesurer U et R . (b) Goutte de 100 μL d'éthanol dévalant le plan incliné (barre d'échelle : 5 mm).

Deux liquides différents sont utilisés pour ces expériences : de l'éthanol et de l'azote. Pour l'éthanol, on a utilisé le même plan incliné en laiton que pour la carboglace. Sa longueur est de 2,40 m et il est porté à la température de $190^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$. En revanche, il n'est pas nécessaire de chauffer pour les expériences avec des gouttes d'azote, puisqu'une surface à température ambiante permet sa caléfaction. Nous avons donc pu utiliser une surface en acier plus longue, d'une longueur totale de plus de 3 m.

Pour l'éthanol, on a $\eta_l = 4,3 \cdot 10^{-4}$ Pa.s, $\rho_l = 757$ kg/m³ et $\gamma = 17$ mN/m (à sa température d'ébullition $T_{eb} = 78^\circ\text{C}$). Sa longueur capillaire $a_{Eth} = 1,5$ mm est donc proche de celle de l'azote $a_{N_2} = 1,1$ mm (voir tableau 1.1). De même, avec les propriétés (à $T_{eb} + \Delta T/2$) de l'éthanol gazeux $\eta_v = 1 \cdot 10^{-5}$ Pa.s, $\lambda = 0,025$ W.m⁻¹.K⁻¹, $\rho_v = 1,2$ kg/m³ et $L = 960$ kJ/kg, on en déduit la valeur de $b_{Eth} = 1,5$ μm , deux fois plus petite que celle pour l'azote. L'épaisseur du film d'air $h \sim \sqrt{bR}$ et les vitesses d'éjection des gaz pour l'éthanol sont donc du même ordre de grandeur que celles pour l'azote, bien que légèrement inférieures. Le rayon moyen des gouttes varie entre 0,5 mm et 4,6 mm pour l'azote, et entre 1,6 mm et 5,6 mm pour l'éthanol. On fixe α à différentes valeurs entre $0,5^\circ$ et 13° , et on obtient ainsi des vitesses comprises entre 30 cm/s et 3 m/s.

1.3.2 Deux régimes différents

Comme pour les expériences avec la carboglace (figure 1.9), les mesures de force en fonction de la vitesse sont dispersées. En revanche, la figure 1.13 qui présente les forces mesurées en fonction du produit RU montre un regroupement des données. Ces forces sont globalement plus faibles que celles observées sur les palets de carboglace⁷, à cause des dimensions plus grandes (que ce soit R ou H) de ces derniers. On observe un comportement similaire pour les deux fluides, avec deux régimes différents selon la vitesse de la goutte, particulièrement visibles pour les gouttes d'azote : les petites forces (en dessous de $5 \mu\text{N}$) sont proportionnelles à $(RU)^{3/2}$, tandis que les plus grandes semblent varier en $(RU)^2$. Dans tous les cas, les forces mises en jeu sont faibles⁸ devant la tension de surface, ce qui justifie que l'approximation d'une goutte quasi-statique. Commençons par nous intéresser au régime quadratique en vitesse, réminiscent du comportement observé pour la carboglace.

7. Avec la carboglace, on n'obtient des forces du même ordre que pour un angle très faible, $\alpha = 0,5^\circ$.

8. Tant que la vitesse de la goutte n'est pas trop élevée, voir note n°13.

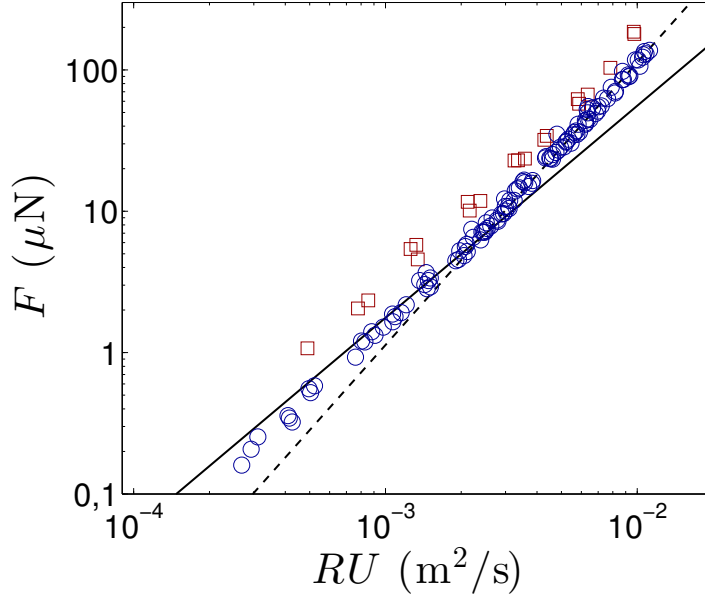


FIGURE 1.13 – Force de friction F en fonction du produit RU pour des gouttes d’azote liquide (ronds bleus) et d’éthanol (carrés rouges). Deux régimes sont observés et les ajustements correspondant sont tracés pour l’azote : $F \propto (RU)^{3/2}$ en trait plein et $F = 0,6 \rho_a \pi R^2 U^2 / 2$ en pointillés.

Force quadratique en vitesse

Si l’on évalue le nombre de Reynolds pour une goutte de taille caractéristique R , on obtient $Re_a \approx 10^3$ dans ce régime de hautes vitesses ($RU \approx 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$). Comme discuté précédemment, la force dominante est donc une force de trainée de pression F_i . En considérant que la goutte a pour échelle caractéristique son rayon R , on obtient donc :

$$F_i = \frac{1}{2} C_x \rho_a \pi R^2 U^2. \quad (1.19)$$

D’après l’ajustement des données de la figure 1.13, avec $\rho_a = 1,2 \text{ kg/m}^3$, on déduit que le coefficient de trainée C_x pour la goutte vaut environ 0,6. Comme la forme d’une goutte est plus profilée que celle d’une sphère, on pourrait s’attendre à obtenir un C_x inférieur à celui d’une sphère ($C_x \approx 0,4$). Toutefois, cette valeur plus élevée du C_x peut se comprendre par un effet de sol : on est très proche (à une distance $h \approx 100 \text{ μm} \ll R$) du substrat ce qui augmente la trainée [SHTL06].

On peut noter qu’un comportement similaire est observé pour l’éthanol. Les différences entre ces deux séries de données concernant la friction dans le régime des faibles forces, comme le montrera la figure 1.15. Intéressons-nous maintenant au second régime de friction.

Friction dans une couche limite

Le second régime observé correspond à un nombre de Reynolds Re_a plus faible, de l’ordre de 100. Plus généralement, lorsqu’un objet se déplace dans l’air à un tel Reynolds, on observe un régime de trainée de peau dans l’air (voir figure 1.11(a)). La dissipation dominante, visqueuse, est du type $F_{CLa} \sim \eta_a R^2 U / \delta_{CL}$ et elle a lieu dans une région proche de l’objet : la couche limite de Prandtl [PT34]. Son épaisseur vaut $\delta_{CL} \sim \sqrt{\eta \tau / \rho}$, où τ est le temps caractéristique de l’advection. Dans notre expérience, l’advection a lieu sur la

longueur de la goutte, ce qui donne $\tau \sim R/U$ et permet de déduire la loi pour la force de friction F_{CLa} :

$$F_{CLa} = \beta_a \sqrt{\eta_a \rho_a} (RU)^{3/2}, \quad (1.20)$$

où ρ_a et η_a sont la densité et la viscosité de l'air, et β_a un facteur numérique. Dans le cas de l'écoulement au voisinage d'une plaque, le coefficient de friction dans ce régime de couche limite s'écrit $C_x = 1,328/\sqrt{Re_a}$ [Bla50, Sch79], ce qui correspond donc à $\beta_a \approx 0,7$. Plus généralement, lors de l'écoulement autour d'un objet, β_a est supérieur à l'unité : pour une sphère dans le régime de couche limite (au voisinage de $2Re_a = 100$), on a typiquement $C_x \approx 10/\sqrt{2Re_a}$, c'est-à-dire un préfacteur $\beta_a \approx 11$.

Nos expériences montrent qu'à basse vitesse, la force est proportionnelle à $(RU)^{3/2}$ (voir figure 1.13). Cela est également appuyé par les résultats de la thèse de M. Le Merrer [LM10], qui a mesuré la décélération de gouttes d'azote lancées à faible vitesse sur une surface plane et sur un bain. La dissipation sur le bain est due à la résistance de vague, il s'agit donc d'un autre phénomène que dans nos expériences. En revanche, sur un solide elle mesure une force qui varie en $U^{3/2}$ et qui est cohérente avec une friction de peau (voir figure 1.14 et figure 1.15). La force de type friction de peau donnée par l'équation (1.20) décrit donc bien l'évolution de la force en fonction de la vitesse et du rayon pour les basses vitesses, que ce soit dans ses expériences ou dans les nôtres, mais il nous reste à expliciter le préfacteur devant $(RU)^{3/2}$.

Cette friction a lieu dans l'air (schéma 1.14), avec $\rho_a = 1,2 \text{ kg/m}^3$, $\eta_a = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ Pa.s}$, $R \sim 1 \text{ cm}$ et $U \sim 0,1 \text{ m/s}$, on peut estimer la force de friction de peau $F_{CLa} \sim \sqrt{\eta_a \rho_a} (RU)^{3/2} \sim 0,1 \text{ }\mu\text{N}$, plus faible d'un facteur 10 que la force mesurée correspondante (figure 1.13). Pour l'écoulement autour d'une goutte, on attend un préfacteur β_a dans l'équation (1.20) similaire à celui d'une sphère et donc nettement supérieur à l'unité, ce qui explique cette différence d'ordre de grandeur. L'ajustement des données pour l'azote estime le préfacteur β_a à environ 12, proche de la valeur obtenue pour une sphère. En revanche, on observe une différence entre les deux liquides : le préfacteur β_a pour l'éthanol vaudrait environ 20 par ajustement des points à basse vitesse de la figure 1.14 par l'équation (1.20).

Outre la nature des liquides, les conditions de ces expériences sont légèrement différentes. En effet, dans le cas de l'éthanol, le plan incliné est chauffé et donc l'air dans lequel se déplace la goutte est à une température plus élevée. Lorsque sa température passe de 20°C à 190°C , la densité de l'air ρ_a passe⁹ de $1,2 \text{ kg/m}^3$ à $0,7 \text{ kg/m}^3$ et sa viscosité η_a de $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ Pa.s}$ à $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa.s}$. Comme ces deux grandeurs évoluent en sens opposés, le préfacteur $\sqrt{\rho_a \eta_a}$ est peu modifié par la température (ici, de l'ordre de 10%) ; en utilisant ces valeurs pour tracer la force mesurée en fonction de F_{CL} , on n'obtient pas un regroupement de données (figure 1.14). La différence de température du substrat ne suffit pas à expliquer la différence de friction entre les deux liquides.

Aux faibles forces, on observe une nette différence de régime entre la friction sur le palet de carboglace et celle sur une goutte. Cet écart peut être attribué à la différence de forme entre les deux objets ou bien au un nombre de Reynolds dans l'air plus faible pour la goutte. Mais la nature liquide de la goutte en mouvement peut aussi jouer un rôle, comme

9. D'après les valeurs à pression atmosphérique pour l'azote de la banque de données NIST Standard Reference Data n°69.

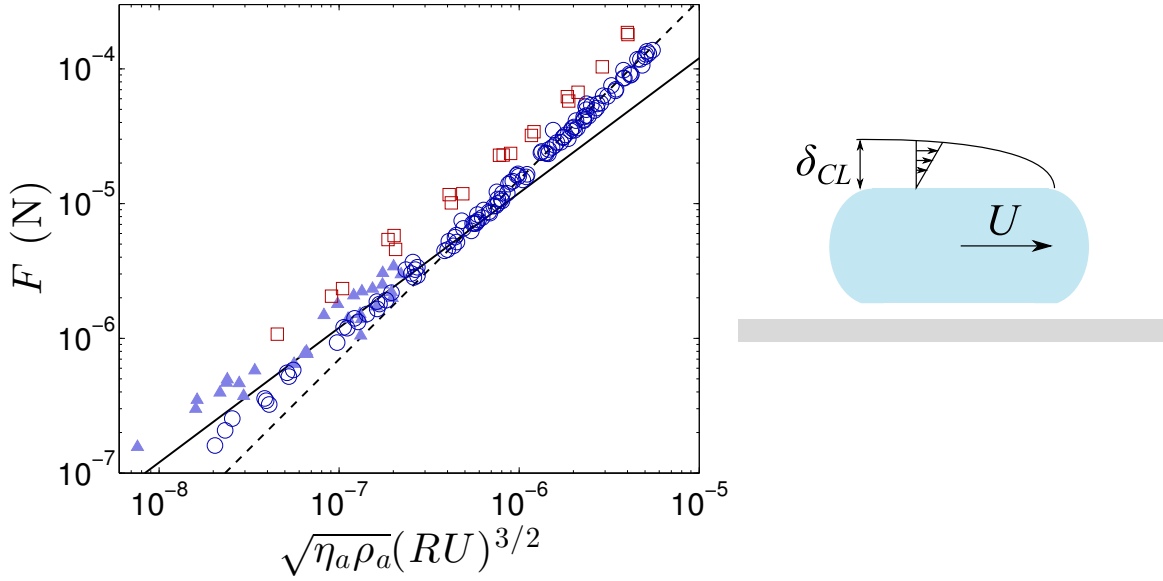


FIGURE 1.14 – Force de friction F pour des gouttes d’azote liquide (ronds bleus) et d’éthanol (carrés rouges) en fonction de $\sqrt{\eta_a \rho_a} (RU)^{3/2}$ (ρ_a et η_a dépendent de la température de la plaque) qui correspond à l’ordre de grandeur de la friction de peau dans l’air. Les triangles correspondent aux mesures de décélération de gouttes d’azote sur des surfaces planes effectuées par M. Le Merrer [LM10, LMCQ⁺11]. L’ajustement de la loi (1.20), tracé pour l’azote en trait plein, conduit à un préfacteur $\beta_a = 12$, tandis que les pointillés correspondent à l’équation (1.19) avec $C_x = 0,6$.

le suggère la différence de friction observée entre les deux liquides à RU donné. En effet, une autre hypothèse peut être faite pour le régime de couche limite : si on cisaille fortement la surface de la goutte¹⁰, la contrainte peut être suffisante pour mettre en mouvement une partie du liquide (schéma 1.15). Si l’on considère que la dissipation se fait alors sur une longueur de l’ordre de la couche limite dans le liquide, on retrouve alors l’équation (1.20), mais avec les grandeurs physiques η_l et ρ_l du liquide et non celles de l’air. Cette force s’ajoute à celle exercée par l’air, ce qui donne une force totale :

$$F_{CL} = [\beta_a \sqrt{\rho_a \eta_a} + \beta_l \sqrt{\rho_l \eta_l}] (RU)^{3/2}, \quad (1.21)$$

avec β_a et β_l des facteurs numériques. Cette force est bien proportionnelle à $(RU)^{3/2}$, comme observé expérimentalement. En traçant l’expression (1.20) en utilisant les grandeurs du liquide au lieu de celles de l’air, on obtient un regroupement des données autour d’une droite (voir figure 1.15) : cette friction de peau dans la goutte permet effectivement de tenir compte de la différence observée entre les deux liquides. D’après l’équation (1.21), la différence entre les facteurs β_a évalués précédemment pour les deux liquides correspond donc en réalité à une différence entre les valeurs de $\beta_l \sqrt{\rho_l \eta_l} / \sqrt{\rho_a \eta_a}$, ce qui permet d’évaluer β_l à environ 0,1 (et $\beta_a \approx 2$). En considérant que la géométrie de la goutte (et en particulier du film sous-jacent) se rapproche de celle d’une plaque en mouvement, il est possible que le coefficient β_l soit inférieur à l’unité. La valeur de β_l obtenue expérimentalement est plus faible que celle attendue pour l’écoulement parallèle à une plaque ($\beta \approx 0,7$). Une évaluation précise de l’écoulement engendré à l’intérieur de la goutte serait nécessaire pour appuyer davantage

10. Ce cisaillement peut être dû à l’écoulement sous la goutte.

cette interprétation. Pour l'azote, comme on a $\beta_a \sqrt{\eta_a \rho_a} \approx \beta_l \sqrt{\eta_l \rho_l} \sim 10^{-2} \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1/2}$, les deux termes dans l'équation (1.21) sont du même ordre de grandeur¹¹. Il est donc nécessaire de les conserver tous deux pour bien décrire la dynamique de la goutte.

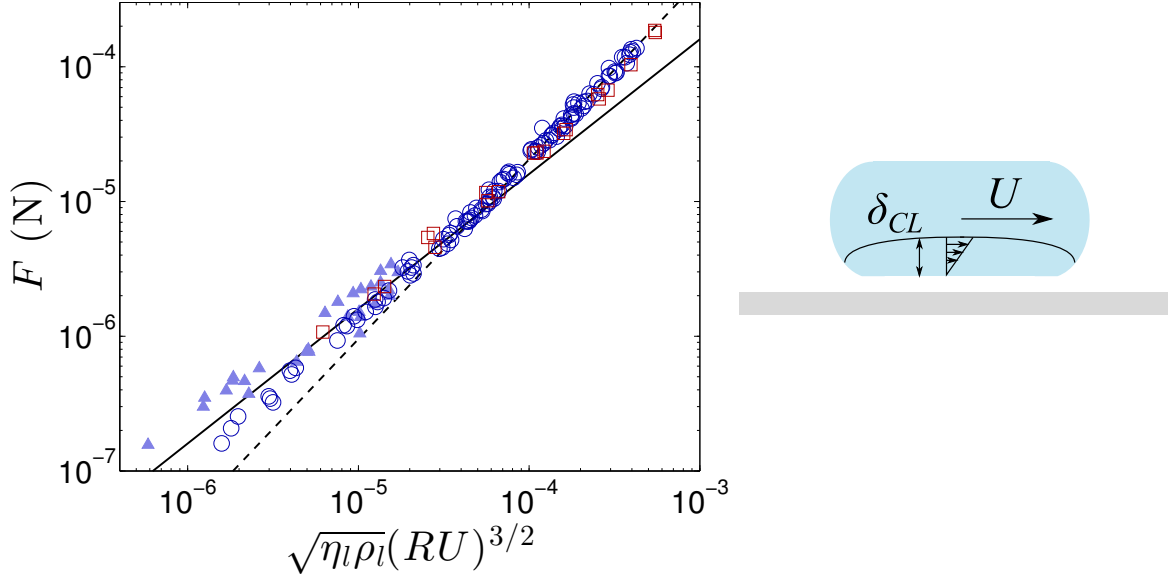


FIGURE 1.15 – Au travers du film d'air, le cisaillement peut faire apparaître des mouvements internes dans le liquide, sur une longueur typique δ_{CL} . La force de friction F pour des gouttes d'azote liquide (ronds bleus) et d'éthanol (carrés rouges) est tracée en fonction de la force attendue dans le liquide. Les triangles correspondent aux mesures de M. Le Merrer [LM10, LMCQ⁺11]. Les ajustements des lois suivantes sont tracés pour l'azote : $F \propto (RU)^{3/2}$ en trait plein avec un préfacteur qui vaut 0,13, et $F \propto (RU)^2$ en pointillés (qui correspond au modèle de la figure 1.13).

1.3.3 Quelques remarques

Trainée de forme

Pour un objet sur lequel s'exerce une trainée de forme, la surface à prendre en compte est généralement la surface maximale perpendiculairement au déplacement. Dans le cas d'une grosse goutte en caléfaction, le plus naturel est d'évaluer cette surface par $2RH$ (voir figure 1.5(b)), ce qui donne une force de la forme $\rho_a RHU^2$, avec $H = 2a$. Lorsqu'on trace la force mesurée en fonction de cette expression, on se rend compte qu'il y a une plus grande dispersion dans les résultats (figure 1.16(a)) que lorsque l'on considère une surface proportionnelle à R^2 (figure 1.16(b)). Le coefficient moyen obtenu, approximativement¹² égal au C_x , vaut 1,3 pour une surface $2RH$ et 0,5 pour une surface $(2R)^2$. On doit comparer ces coefficients respectivement à la valeur obtenue $C_x \approx 1$ obtenue pour un cylindre et à celle pour une sphère, $C_x \approx 0,4$. Dans les deux cas, ce coefficient intègre donc un effet de sol important puisqu'on observe des C_x au dessus de la valeur de référence loin de toute surface, d'autant plus si l'on considère qu'une goutte a une forme plus profilée qu'un

11. La friction dans le liquide est tout de même supérieure à celle dans l'air si l'on considère $\beta_l \approx 0,1$ et $\beta_a \approx 2$. Pour l'éthanol, c'est encore plus vrai : presque un ordre de grandeur sépare alors ces frictions.

12. Ce coefficient contient également un facteur géométrique, égal à $\pi/4$ dans le cas d'une sphère.

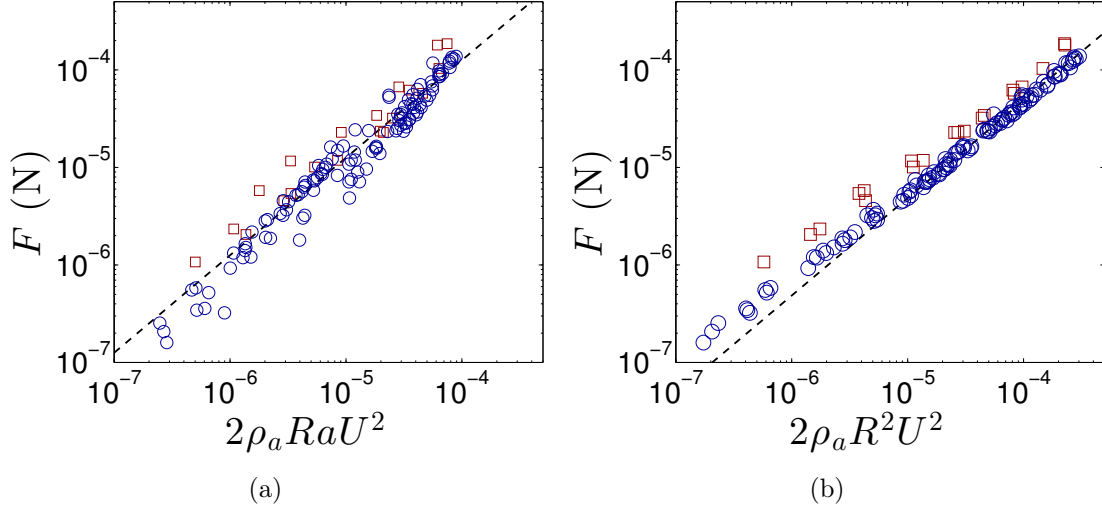


FIGURE 1.16 – Force en fonction de deux frictions inertielles : a) trainée de forme classique avec $S_a \sim 2RH$. b) modification avec une surface effective $S_a \sim (2R)^2$. Dans les deux cas, les pointillés montrent le meilleur ajustement pour l’azote (pour $F > 10 \mu\text{N}$), avec un coefficient de proportionnalité de 1,3 pour a), et de 0,5 pour b).

cylindre (respectivement qu’une sphère).

De manière surprenante, la dispersion des données sur la courbe 1.16(a) contraste avec le regroupement observé en figure 1.16(b) et semble indiquer que la surface pertinente est celle du dessus de la goutte, R^2 . Cela peut s’expliquer dans la mesure où R est proche de la longueur capillaire : la goutte n’a pas une épaisseur constante $2a$ mais plutôt une hauteur maximale intermédiaire entre $2R$ et $2a$ et sa forme est plus arrondie sur le dessus. Par ailleurs la goutte est un objet profilé, ce qui complique l’évaluation de la surface pertinente. Enfin, aux grandes vitesses¹³, la goutte peut aussi se déformer transversalement [RCB⁺07], ce qui perturbe nos mesures de force : on sous-estime alors le volume de la goutte et donc la force de friction. Pour tester ces hypothèses, il serait intéressant d’effectuer des essais en soufflerie avec un solide en forme de goutte (par exemple, avec une goutte solidifiée).

Régime visqueux et trainées de peau

On peut aussi constater que l’on n’observe pas de régime visqueux où la force serait linéaire en vitesse. La transition entre ce régime visqueux et le régime de trainée de peau dans la goutte devrait avoir lieu lorsque $F_\eta \sim \eta_v \frac{R^{3/2}}{b^{1/2}} U$ est de l’ordre de $F_{CL} \approx F_{CLa}$ (pour $\beta_a \approx 10$, d’après la figure 1.14), c’est-à-dire, en considérant $\eta_v \approx \eta_a$ pour une vitesse de l’ordre de $\eta_a / \beta_a^2 \rho_a b \approx 0,1$ m/s. Ces forces sont indépendantes et il suffit de les comparer pour savoir quel régime est observé. Comme les vitesses étudiées sont toujours supérieures à cette vitesse critique, F_{CL} domine donc.

Par ailleurs, le cisaillement dans la couche limite dans la goutte est relié à l’écoulement

13. On s’attend à ce que cette déformation se produise lorsque la trainée, donnée par l’équation (1.19), devient du même ordre que la tension de surface γR , c’est-à-dire au dessus d’une vitesse caractéristique de l’ordre de $\sqrt{\gamma / \rho_a C_x R}$, qui vaut plusieurs m/s. Nous avons observé qualitativement une faible déformation de la goutte aux plus grandes vitesses étudiées, à l’aide d’expériences filmées de dessus.

dans l'air au voisinage de l'interface. Si cette dissipation a lieu sur la face supérieure de la goutte, il y a égalité des contraintes de cisaillement dans les couches limites dans l'air et dans le liquide. En revanche, si la couche limite dans le liquide se développe sur la surface inférieure de la goutte¹⁴, en plus de la translation de la goutte, il faut tenir compte des effets de l'écoulement de vapeur dû à l'évaporation, dont la vitesse moyenne est du même ordre de grandeur que U . Cet écoulement visqueux sous la goutte n'induit pas de friction (ni de propulsion) puisqu'il est radial. En revanche, il participe à créer du mouvement interne, puisqu'il crée une contrainte à l'interface du liquide. La somme de cette contrainte et de celle provoquée par la translation de la goutte donne la condition limite à l'interface sous la goutte, plus complexe que celle utilisée dans le paragraphe 1.1.3 puisque la vitesse dans le liquide est alors non nulle. Une étude plus précise de l'écoulement interne est nécessaire : on atteint ici les limites de notre modèle.

Aux vitesses faibles, le modèle de dissipation dans une couche limite, à la fois dans l'air et dans la goutte (équation (1.21)) explique davantage les résultats que nous obtenons. Afin de tester davantage ce modèle, il serait utile de travailler avec un autre fluide, dont la viscosité serait notablement différente de celle des liquides utilisés ici. Une autre possibilité, que nous explorons à présent, est de modifier la géométrie du problème.

1.3.4 Caléfaction double

Pour modifier la géométrie de la goutte, on peut penser à une expérience similaire, mais dans une sorte de cellule de Hele-Shaw : la goutte est écrasée entre deux plaques parallèles. Si l'écart entre ces plaques est inférieur à l'épaisseur d'une grosse goutte en caléfaction, c'est-à-dire $2a$, le rayon de la goutte ne dépend plus seulement de son volume mais également de cet écartement. Ce dispositif a aussi la particularité de modifier grandement la circulation d'air autour de la goutte.

Mise en oeuvre

Le dispositif expérimental est identique aux précédents, à la différence que l'on place un deuxième plan, parallèlement au premier (figure 1.17(a)). En pratique, on fixe l'écartement H entre ces plaques par des cales, régulièrement espacées. Afin d'avoir une température

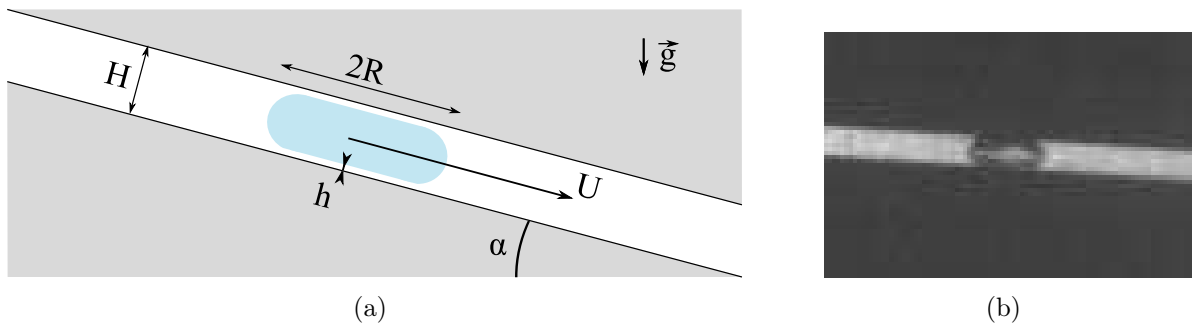


FIGURE 1.17 – (a) Schéma d'une goutte entre deux plans. Comme $H < a$, la hauteur de la goutte n'est pas fixée par la longueur capillaire mais par l'espacement entre les plans. (b) Image d'une goutte d'azote entre deux plans espacés de 1,4 mm.

14. Comme les résultats de friction en caléfaction double du paragraphe 1.3.4 le suggèrent.

homogène, les expériences ont été effectuées uniquement avec l'azote liquide, le laboratoire pouvant alors servir de thermostat. Les gouttes sont introduites grâce à un convergent qui diminue graduellement l'espacement de 4 mm à la distance H désirée. Les gouttes sont ainsi écrasées progressivement perpendiculairement au plan, et on effectue les mesures de vitesse et de rayon après environ 2 m de trajet. L'inclinaison α varie de $0,7^\circ$ à 11° , et H vaut soit 1,4 mm, soit 1 mm, ce qui est dans tous les cas nettement inférieur à $2a \approx 2,2$ mm. Les mesures sont effectuées pour différents volumes de goutte, de telle sorte que les rayons moyens vont de 0,7 mm à 4 mm, et que U varie de 0,2 m/s à 1,8 m/s.

Mesures de force

Dans la suite, on considérera que les gouttes sont des cylindres d'épaisseur H fixée par l'espacement des plaques, et de rayon R . On néglige donc l'épaisseur des films de vapeur, de l'ordre de l'erreur dans l'évaluation de H . On en déduit leur volume Ω et par conséquent le poids de la goutte projeté sur le plan :

$$F = \pi R^2 H \rho_l g \sin \alpha. \quad (1.22)$$

Dans la figure 1.18, on trace F en fonction du produit RU . On remarque tout d'abord que les résultats obtenus pour différents espacements H se superposent, c'est-à-dire que l'influence de H est totalement prise en compte dans l'expression du volume. La circulation de l'air autour de la goutte¹⁵ joue un rôle négligeable dans la friction qui s'exerce sur les gouttes en caléfaction, puisqu'à rayon équivalent l'épaisseur de la goutte ne joue aucun rôle

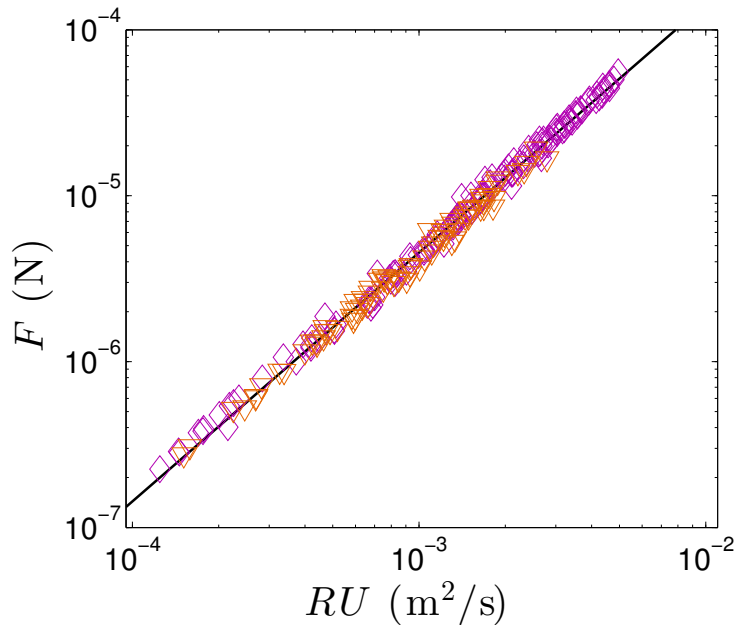


FIGURE 1.18 – Force de friction $F = \pi R^2 H \rho_l g \sin \alpha$ mesurée en fonction du produit RU . Les losanges violets correspondent à $H = 1,4$ mm et les triangles oranges à $H = 1,0$ mm. La droite correspond à la friction de peau F_{CL} avec un coefficient $0,14 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2}$ devant $(RU)^{3/2}$.

15. Par exemple, si la force dominante était une couche limite dans l'air se développant sur la surface latérale RH , on n'observerait pas cette superposition.

dans la force qu'elle ressent. Cette force varie en $(RU)^{3/2}$, ce qui correspond à une friction à l'intérieur d'une couche limite visqueuse qui se développe sur une surface proportionnelle à R^2 . Si l'on considère la couche limite visqueuse à la fois dans le liquide et dans l'air, les données expérimentales sont très bien décrites par l'équation (1.21), avec un coefficient de proportionnalité $[\beta_a\sqrt{\rho_a\eta_a} + \beta_l\sqrt{\rho_l\eta_l}] \approx 0,14 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1/2} \approx 0,4\sqrt{\rho_l\eta_l}$, cohérent avec le modèle.

Pour comparer aux résultats obtenus dans le chapitre précédent, nous traçons sur la même courbe la force $F = \pi R^2 2a\rho_l g \sin \alpha$ mesurée sur les gouttes sur un simple plan incliné¹⁶ et la force par plan obtenue en caléfaction double, c'est-à-dire la moitié de la force totale qui s'exerce alors sur la goutte. La figure 1.19 montre un très bon accord entre ces expériences, dans le régime de couche limite. En revanche, la transition vers le régime inertiel $F \propto U^2$ n'est pas observée en double caléfaction : d'une part, on a réduit la surface apparente RH par rapport à la surface R^2 sous la goutte, et d'autre part, la friction a augmenté par rapport au cas d'un substrat unique. Quand on multiplie la surface de contact entre la goutte et son film par deux, on multiplie également la force par deux, ce qui confirme¹⁷ que la friction a lieu sur la surface de la goutte au voisinage des substrats (sur la surface inférieure de la goutte dans l'expérience sur un plan simple). Il s'agit d'une friction près des interfaces : la couche limite dans le liquide se développe à cause de la

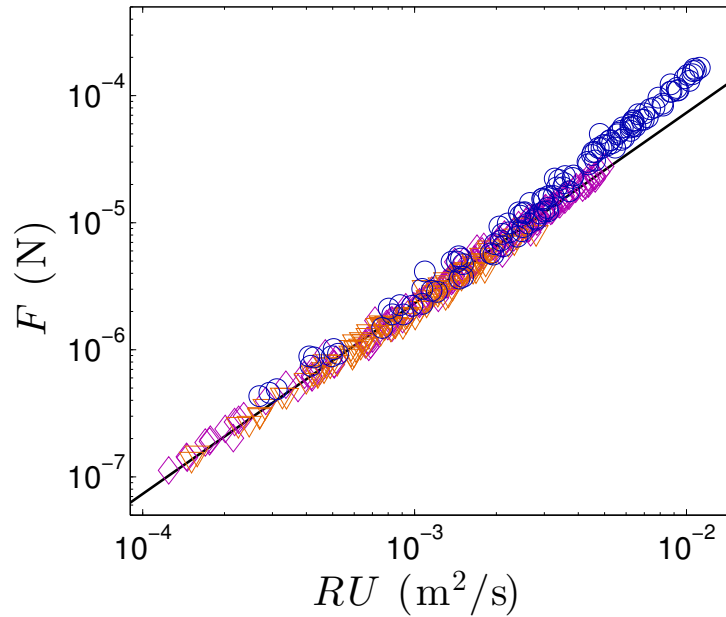


FIGURE 1.19 – Force de friction par plan en fonction de RU . Les données pour des gouttes d'azote sur un plan incliné sont tracées en ronds bleus et les autres symboles correspondent à la moitié des forces mesurées entre deux plans (comme précédemment, on a $H = 1,4 \text{ mm}$ pour les losanges violets, et $H = 1,0 \text{ mm}$ pour les triangles oranges). La droite représente $F = 0,2\sqrt{\rho_l\eta_l}(RU)^{3/2}$.

16. Le volume est donc approché ici par un modèle cylindrique de goutte, qui remplace le modèle plus sophistiqué utilisé précédemment où on utilisait la forme d'une goutte non mouillante en statique obtenue à partir de l'équation (7). Cela explique la différence de coefficient β_l entre les courbes 1.15 et 1.19.

17. Une friction proportionnelle à $(RU)^{3/2}$ pour une goutte entre deux plans indiquait déjà que la friction s'exerce sur une surface proportionnelle à R^2 (voir remarque n°15).

différence de vitesse de la vapeur par rapport à la goutte, et la couche limite dans l'air doit se développer dans l'épaisseur du film d'air¹⁸, très proche de la goutte.

Au cours de ces dernières expériences entre deux plans, grâce aux heureux hasards de la physique expérimentale, nous avons constaté un comportement original : lorsque l'espacement entre les plans devient trop faible, les grosses gouttes cessent d'être stables, et explosent après avoir formé un anneau. L'étude approfondie de ces gouttes en situation confinée et plus particulièrement de la dynamique de l'ouverture de ces anneaux fera l'objet du chapitre 7.

1.4 Bilan sur la friction en caléfaction

Nous avons étudié la friction d'objets en caléfaction en utilisant un plan incliné pour mesurer les forces en régime terminal.

Pour un palet de carboglace, nous avons montré que la friction était du type trainée de forme, $F \propto RHU^2$, avec un coefficient élevé dû à la fois à la forme anguleuse du palet et à un fort effet de sol.

Pour une goutte, on observe plusieurs régimes de friction, dont un régime à haute vitesse similaire à celui observé pour la carboglace : la force est proportionnelle à la vitesse au carré, ce qui correspond à une friction de forme (avec un fort effet de sol). Une goutte est un objet plus profilé, et le coefficient de trainée est beaucoup plus faible que celui obtenu pour la carboglace.

Un autre régime existe à plus basse vitesse, de type friction de peau en $F \propto (RU)^{3/2}$. Toutefois, la couche limite ne semble pas s'établir seulement dans l'air, mais également dans le liquide ce qui explique la différence observée entre des gouttes d'éthanol et d'azote. Pour tester ce résultat, nous avons effectué des mesures de friction entre deux plans parallèles. Nous avons mesuré des forces deux fois plus grandes que celles sur un plan simple à rayon et vitesse équivalents. Cette expérience montre le rôle important que jouent les interfaces entre la goutte et son film.

Pour tester expérimentalement ces résultats, il serait utile d'employer une autre méthode pour mesurer la force, comme par exemple la décélération de gouttes en caléfaction, ou une mesure plus directe comme la déflexion d'une fibre de verre sur une surface en mouvement. Mais ces méthodes ont leurs difficultés propres, et il est difficile de se placer dans le régime que nous venons d'étudier pour comparer. Par ailleurs, il serait intéressant de tester d'autres liquides sur le plan incliné, en particulier en faisant varier la viscosité : cette mesure permettrait de tester plus avant l'équation (1.21). Il est également tentant d'utiliser une autre géométrie confinée, en étudiant par exemple la friction d'une goutte en caléfaction dans un tube. Enfin, il serait précieux de pouvoir comparer les résultats obtenus pour les gouttes avec des palets de carboglace de dimension et de surtout de forme comparable.

18. La couche limite dans l'air a alors une épaisseur $\delta_{CL} \sim \sqrt{\eta_a R / \rho_a U} \sim 100 \mu\text{m}$, proche de h . Si elle n'est pas inférieure à h , on devrait observer une dissipation dans le film d'air donnée par l'équation (1.18), c'est-à-dire une friction linéaire par rapport à U : ce comportement n'est pas observé ce qui signifie que soit $\delta_{CL} < h$, soit cette friction dans l'air est négligeable devant la dissipation interne.

Chapitre 2

Friction sur un substrat superhydrophobe

Sommaire

2.1	L'effet lotus	40
2.1.1	De l'hydrophobie à la superhydrophobie	40
2.1.2	Surfaces naturelles et artificielles	44
2.1.3	Dynamique sur des surfaces superhydrophobes	47
2.2	Dévalement d'une goutte	47
2.2.1	Une expérience galiléenne	47
2.2.2	Préparation et caractéristiques des substrats	48
2.2.3	Résultats expérimentaux	50
2.3	Modèles de friction	54
2.3.1	Ordres de grandeur	54
2.3.2	Dissipation visqueuse sur le sommet des textures	56
2.3.3	Goutte qui roule	57
2.3.4	Dissipation dans l'air sous-jacent	58
2.3.5	Couche limite visqueuse	59
2.4	Bilan	61
2.4.1	Modèle à deux couches	61
2.4.2	Diagramme de phase	63
2.4.3	Comparaisons	64
2.4.4	Limites du modèle	66
2.5	Conclusion	68

Les expériences avec le Glaco Mirror Coat ont été réalisées par Timothée Mouterde.

Dans le chapitre précédent, les gouttes étaient séparées du solide par un film de vapeur. Considérons maintenant une situation où la goutte n'est pas totalement isolée de son substrat : de l'eau sur une surface superhydrophobe. Cet effet est aussi connu sous le nom d'effet lotus puisque les feuilles de cette plante sont naturellement superhydrophobes (voir figure 2.1(a)). Cette qualité n'est pas propre au lotus : de nombreuses surfaces superhydrophobes naturelles existent que ce soit dans le monde végétal ou animal (figure 2.1(b)) et il est possible de reproduire cet effet sur des surfaces artificielles (figure 2.1(c)). Sur une

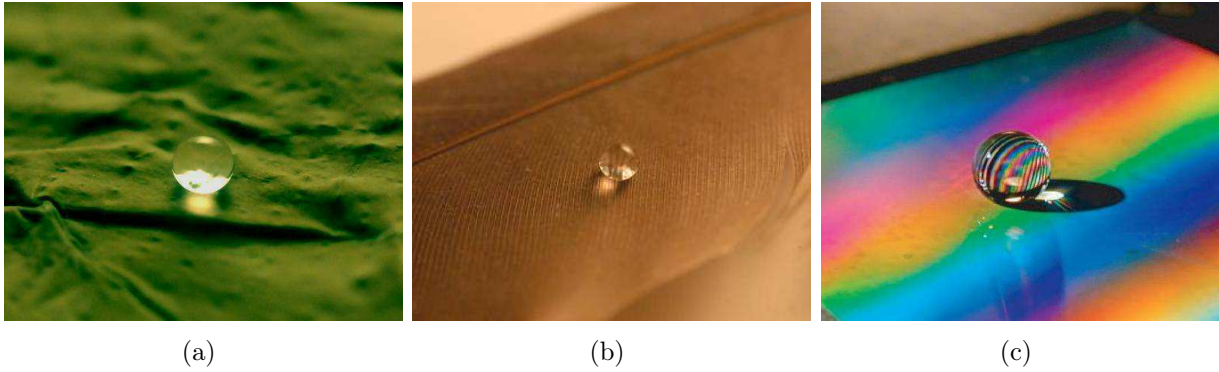


FIGURE 2.1 – (a) Goutte d’eau (de 10 μL) sur une feuille de lotus (*Nelumbo Nucifera*) séchée. La goutte forme un angle de contact très élevé : on parle d’état superhydrophobe. (b) De nombreuses surfaces naturelles ont des propriétés similaires comme des plumes d’oiseaux, ici de pigeon domestique (*Columba livia*). (c) On peut aussi fabriquer artificiellement des surfaces superhydrophobes comme par exemple ce réseau régulier de piliers micrométriques [CR07].

surface superhydrophobe, on obtient une situation proche du mouillage nul (idéalement un angle de contact de 180°) où les gouttes sont très mobiles, sans pour autant avoir à chauffer le substrat. En contrepartie, il existe toujours une fraction du solide qui est en contact avec le solide. Quelle influence ce contact résiduel a-t-il sur la dynamique de dévalement d’une goutte ? Quelle est la loi de friction pertinente en fonction du substrat superhydrophobe ?

2.1 L’effet lotus

Nous avons évoqué en introduction comment, en fonction de l’affinité entre le solide et le liquide, une goutte s’étale ou non sur un substrat. Plus précisément, l’angle de contact θ du liquide est relié aux énergies de surface des différentes interfaces par la relation de Young (voir introduction, équation (5)) :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma}. \quad (2.1)$$

En pratique, même pour les surfaces fluorées les plus hydrophobes, l’angle de contact ne dépasse jamais 120° . En examinant la nature chimique d’une surface superhydrophobe naturelle comme celle du lotus, on se rend compte qu’elle est recouverte d’une sorte de cire. Sur une surface lisse de cire, l’angle de contact avec l’eau est d’environ 105° . Comment expliquer dans ce cas que des gouttes sur ces surfaces forment un angle de contact de plus de 160° (comme le montre la figure 2.1) ?

2.1.1 De l’hydrophobie à la superhydrophobie

L’angle de contact traduit un équilibre des tensions interfaciales au voisinage de la ligne triple. Il est pour cela très sensible aux propriétés locales, en particulier à une éventuelle rugosité du solide. Cela est très bien mis en évidence par l’expérience menée par R.H. Dettre et R.E. Johnson dans les années 60 [DJ64]. Afin de tester l’effet de la rugosité sur l’angle de contact, ils ont mesuré les angles de contact d’avancée θ_a et de reculée θ_r sur

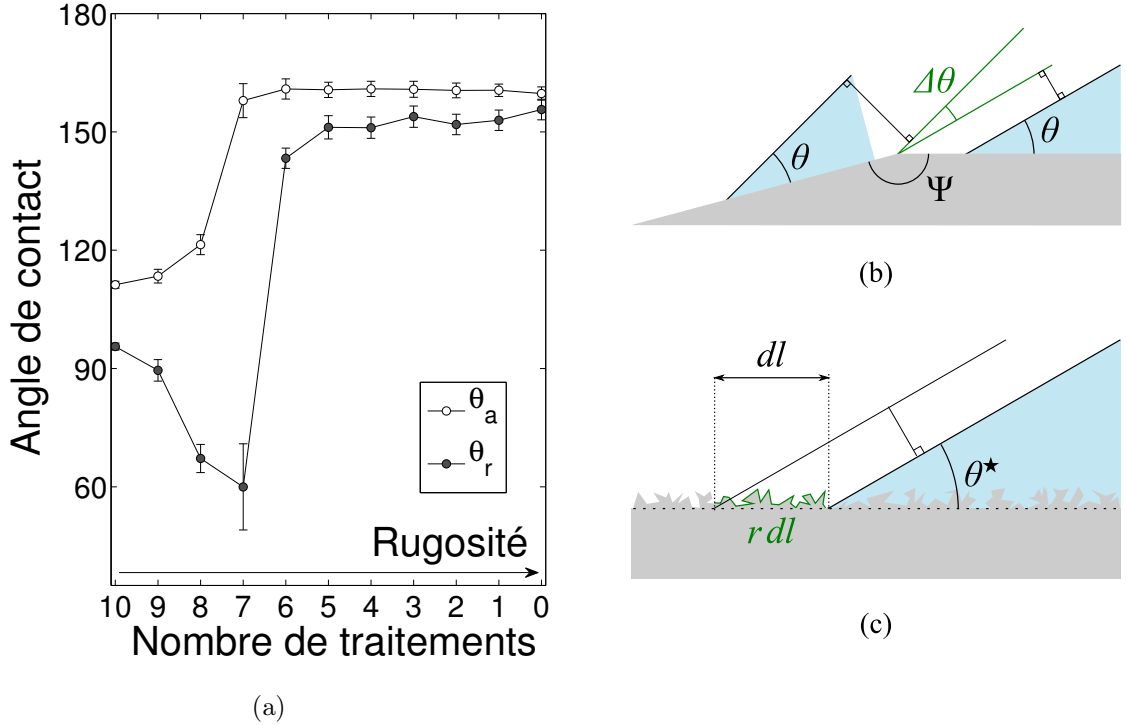


FIGURE 2.2 – (a) Mesures de Dettre et Johnson [DJ64] : les angles de contact d'avancée θ_a (points blancs) et de reculée θ_r (points noirs) varient lorsqu'on modifie la rugosité de la surface (des traitements thermiques successifs la font diminuer). (b) Un défaut géométrique microscopique permet à l'interface liquide d'adopter une gamme d'angles (en vert) qui dépend de son angle Ψ , ce qui conduit à de l'hystérésis d'angle de contact $\Delta\theta$ à l'échelle macroscopique pour une surface rugueuse. (c) Equilibre de la ligne triple sur une surface rugueuse : lorsque la ligne triple avance macroscopiquement de dl , l'interface liquide-solide doit augmenter de $r dl > dl$ (surlignée en vert), ce qui modifie l'angle de contact apparent θ^* .

une surface de cire rugueuse, puis cette rugosité a été réduite en chauffant l'échantillon avant d'effectuer une nouvelle série de mesures. En répétant l'opération plusieurs fois, ils observent l'évolution de ces angles de contact avec la rugosité et la courbe présentée en figure 2.2(a) est obtenue. A faible rugosité, θ_a augmente avec la rugosité tandis que θ_r diminue, ce qui conduit à une augmentation de l'hystérésis. On a donc un angle d'avancée grand, et une très forte hystérésis. Puis, dans un second temps, θ_a stagne tandis que θ_r remonte à une valeur proche de θ_a , les deux angles ne semblant dès lors plus dépendre de la rugosité de la surface. Ce deuxième régime est donc caractérisé par un angle de contact élevé et une faible hystérésis, plus faible même que sur la surface lisse.

Il n'est pas surprenant d'observer que dans un premier temps l'hystérésis augmente avec la rugosité. En effet, comme présenté dans la figure 2.2(b), lorsque la ligne de contact s'accroche à un défaut géométrique microscopique (ici, un angle Ψ), l'angle de contact peut alors prendre toutes les valeurs entre les deux angles d'équilibre de part et d'autre du défaut, ce qui conduit à une hystérésis $\Delta\theta = 180^\circ - \Psi$. Plus la rugosité augmente, plus il existe de défauts semblables et donc plus l'hystérésis est importante. En revanche, cela n'explique pas pourquoi l'angle d'avancée augmente. Pour comprendre cela, il faut s'intéresser à la théorie développée par R.N. Wenzel en 1936 [Wen36]. L'idée principale est

qu'au lieu d'observer l'angle de contact prédit par l'équation de Young, on mesure à la place un angle de contact apparent θ^* à l'échelle macroscopique qui dépend de la rugosité de la surface étudiée. La longueur d'interface liquide-air créée lorsque la ligne de contact avance macroscopiquement de dl vaut $dl \cos \theta^*$, comme dans le cas d'une surface lisse (voir introduction). En revanche, la longueur d'interface solide-air remplacée par une interface liquide-solide ne vaut plus dl , mais dépend maintenant de la géométrie de la surface. Wenzel définit ainsi le facteur de rugosité r d'une surface comme étant le rapport entre sa surface totale à l'échelle microscopique, divisée par sa surface apparente à l'échelle macroscopique (voir figure 2.2(c)). On a donc $r = 1$ pour une surface lisse et plus la surface est rugueuse, plus r augmente. A l'aide de cette définition, la longueur de solide à mouiller vaut $r dl$ et le travail dW (par unité de longueur transverse) nécessaire pour déplacer la ligne triple d'un dl apparent s'écrit :

$$dW = \gamma dl \cos \theta^* + (\gamma_{LS} - \gamma_{SG}) r dl. \quad (2.2)$$

Comme dW est nul à l'équilibre, θ^* vaut donc :

$$\cos \theta^* = r \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{LS}}{\gamma}. \quad (2.3)$$

En utilisant la relation de Young, on en déduit θ^* en fonction de l'angle de contact θ sur la même surface, mais lisse :

$$\cos \theta^* = r \cos \theta. \quad (2.4)$$

Cette équation montre que la rugosité r est un amplificateur de mouillage : une surface "hydrophile" ($\theta < 90^\circ$) sera plus hydrophile si elle est rugueuse, et le caractère hydrophobe d'une surface sera renforcé par sa rugosité. On peut aussi remarquer que l'échelle de la rugosité n'est pas un critère important ici (tant qu'elle reste inférieure à l'échelle d'observation de la ligne de contact). La géométrie prédomine et des rugosités de même géométrie (par exemple des crêneaux de même rapport d'aspect) auront le même facteur r indépendamment de leur échelle caractéristique. Par conséquent, macroscopiquement, un liquide aura le même angle de contact d'avancée θ^* sur ces textures [Wen49].

Wenzel a ainsi montré que l'angle de contact de l'eau sur de la cire déposée sur du verre est généralement plus faible que si la même cire est déposée sur du papier, plus rugueux. Dans le cas des expériences de Dettre et Johnson (figure 2.2(a)), l'angle de contact d'avancée passe de sa valeur pour la surface lisse (environ 110°) à 160° sur une surface rugueuse. Cette augmentation notable de θ_a peut donc être interprétée par un facteur de rugosité $r \approx 2,7$ du substrat. En revanche, comme ce modèle repose sur l'invasion des microstructures par le liquide, on s'attend à ce que l'hystérésis d'angle de contact augmente avec la rugosité, ce qui n'est pas le cas pour les surfaces les plus rugueuses (pour 6 traitements thermiques ou moins).

Dettre et Johnson font remarquer dans leur article que l'on observe de l'air sous les gouttes déposées sur ces surfaces très rugueuses (également visible sur la figure 2.1). Cela suggère que la surface inférieure de la goutte n'est en contact avec le solide que partiellement, sur une fraction de surface ϕ_s . Qualitativement, il devient trop coûteux¹ en énergie pour le liquide de remplir toutes les anfractuosités du substrat, et il devient favorable de laisser des poches d'air sous le liquide, comme décrit par la figure 2.3(a). Par une expression imagée, on désigne aussi cette situation sous le nom d'état fakir.

1. Pour une surface est hydrophobe, on a $\gamma_{SG} - \gamma_{LS} < 0$.

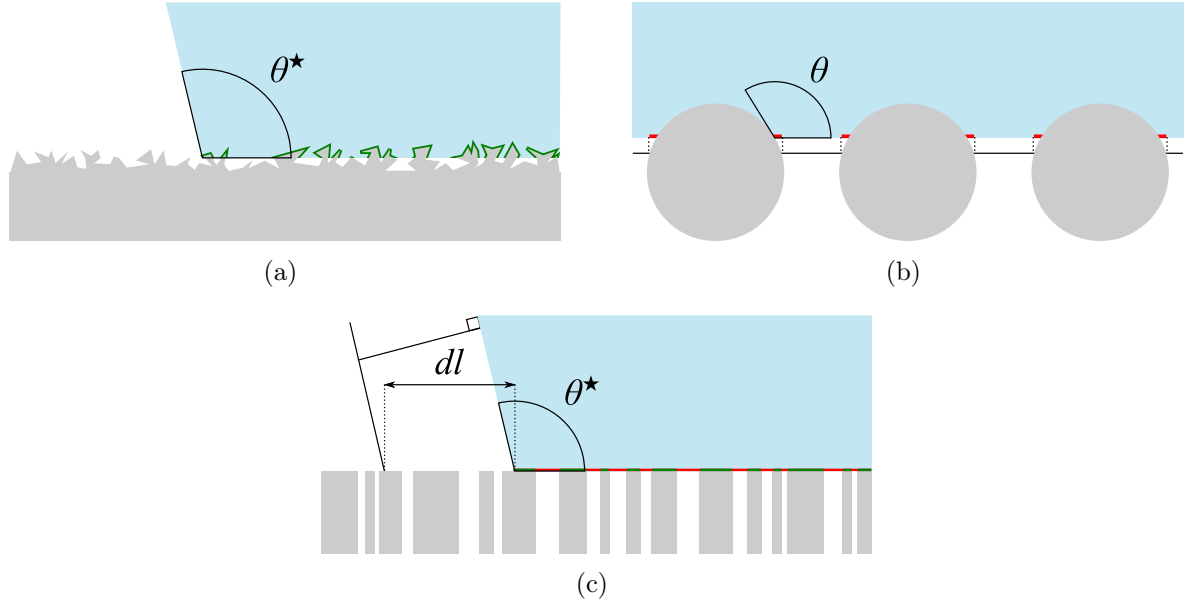


FIGURE 2.3 – (a) Pour une surface hydrophobe ($\theta > 90^\circ$) il peut être plus favorable de laisser de l'air sous la goutte plutôt que de suivre toutes les anfractuosités : la surface solide réellement en contact (en vert) est donc réduite à une fraction de la surface totale. (b) Liquide sur des fibres parallèles hydrophobes, telles que considérées par Cassie et Baxter [CB44]. Le liquide est alors posé sur une surface composite air-solide. Lorsqu'on change l'angle de contact θ et que l'interface liquide-air passe au niveau de la ligne noire, on doit aussi tenir compte de la surface liquide-air supprimée dans l'opération (en rouge), ce qui affecte l'angle de contact à l'échelle macroscopique θ^* . (c) Modèle du type Cassie pour un substrat mixte solide-air. Le liquide est sur une fraction de surface ϕ_S en contact avec le solide (en vert), et sur une fraction $1 - \phi_S$ en contact avec l'air (en rouge).

En 1944, Cassie et Baxter [CB44] ont étudié des surfaces similaires dans le cadre de leurs études sur les tissus hydrophobes, modélisés par une grille de cylindres espacés les uns des autres. Lorsque l'angle de contact θ varie (à cause d'un changement de liquide ou de la chimie de la surface du solide), les surfaces de contact solide-air et solide-liquide sont modifiées, mais aussi la surface liquide-air. La figure 2.3(b) illustre ce problème : lorsque l'on mouille davantage les fibres (θ diminue) et que l'interface se déplace jusqu'à la ligne noire, on supprime également la partie en rouge de l'interface liquide-air. A l'échelle macroscopique, l'angle de contact apparent θ^* qui en résulte est différent de θ et dépend de la fraction de surface en contact avec l'air. Cassie étendra quelques années plus tard son étude à des surfaces chimiquement hétérogènes [Cas48]. C'est cette dernière approche que l'on utilisera pour la suite, en considérant que le liquide est en contact avec une surface mixte solide et air et en négligeant la rugosité du solide au niveau du contact liquide-solide². En utilisant le même raisonnement que précédemment, pour faire avancer la ligne de contact d'une longueur dl , en plus de la longueur $dl \cos \theta^*$ décrite précédemment, il faut créer une surface liquide-air supplémentaire proportionnelle à $(1 - \phi_S)dl$. Le travail total (par

2. Il faudrait en toute rigueur considérer une surface composite air et solide rugueuse en rajoutant un facteur de rugosité devant le $\cos \theta$ de l'équation (2.7) [Cas48]. Pour des surfaces très rugueuses, ϕ_S est faible, donc cette correction l'est aussi. De plus, il est en pratique compliqué d'évaluer à quel degré les textures microscopiques sont envahies par le liquide, et il est donc préférable de se contenter de définir un ϕ_S équivalent pour éviter de multiplier les paramètres descriptifs.

unité de longueur transverse) vaut :

$$dW = \gamma dl \cos \theta^* + (\gamma_{LS} - \gamma_{SG})\phi_S dl + \gamma(1 - \phi_S)dl, \quad (2.5)$$

A l'équilibre, on montre ainsi que :

$$\cos \theta^* = \phi_S \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{LS}}{\gamma} + (1 - \phi_S)(-1). \quad (2.6)$$

Comme dans le cas plus général d'une surface chimiquement hétérogène, on peut remarquer que dans l'équation précédente le cosinus de θ^* apparait comme une moyenne entre le cosinus de l'angle de contact sur le solide (donné par la relation de Young) et celui d'un angle de contact sur l'air (égal à 180°), pondérée par leur fraction de surface respective. On déduit de (2.6) que :

$$\cos \theta^* = \phi_S(\cos \theta + 1) - 1. \quad (2.7)$$

Plus la fraction de solide ϕ_S est faible, plus l'angle de contact apparent est proche de 180° . Puisque dans ce cas-là le liquide reste en contact seulement avec le sommet des textures (voir figure 2.3(a)), l'hystérésis est bien plus faible que dans la situation de Wenzel. C'est le deuxième régime observé dans l'expérience de Dettre et Johnson (figure 2.2(a)), et d'après l'équation (2.7) on peut estimer que la fraction de surface dans leurs expériences est d'environ 10%. Puisque le liquide ne touche qu'une fraction très réduite de solide, il est également logique que θ^* soit beaucoup moins sensible aux détails de la géométrie de la surface et donc qu'il ne varie que peu lors des premiers traitements thermiques.

Lorsqu'une surface hydrophobe³ est suffisamment rugueuse, le liquide ne pénètre plus dans les textures mais reste plutôt posé sur leur sommet. Par conséquent, une goutte posée sur une telle surface n'est en contact qu'avec une fraction très réduite de solide et elle a une hystérésis de mouillage faible, ce qui explique sa grande mobilité.

2.1.2 Surfaces naturelles et artificielles

La nature a souvent été une source d'inspiration dans l'histoire des sciences et c'est particulièrement vrai pour l'étude des surfaces superhydrophobes. Ainsi, conjointement à l'essor de la microfabrication, la découverte dans les années 1990 des propriétés "auto-nettoyantes"⁴ des surfaces naturelles et en particulier du lotus [BN97] a relancé l'engouement scientifique pour les surfaces superhydrophobes. La surface de ces feuilles est recouverte de bosses de l'ordre de $10 \mu\text{m}$ (figure 2.4(a)) eux-même revêtues de cristaux de cire de l'ordre de la centaine de nanomètres qui forment une rugosité supplémentaire. Cette combinaison de rugosité (ici à deux échelles différentes, comme souvent dans les surfaces superhydrophobes naturelles) et d'hydrophobie rend la feuille superhydrophobe et permet aux gouttes d'eau d'y rouler très facilement. Si des impuretés sont présentes, elles adhèrent peu à la surface de la feuille et le passage d'une goutte d'eau la débarrasse de ces contaminants (voir figure 2.4(b)), ce qui explique peut-être que le lotus soit associé à la pureté en

3. Cela peut aussi être valable pour une surface hydrophile, à condition d'obtenir un état métastable qui piège des poches d'air entre le liquide et son substrat. Cette situation de Cassie à petite échelle peut donner un caractère hydrophobe qui sera amplifié par les échelles de rugosité successives pour finalement donner lieu à une surface très hydrophobe ($\theta^* \gg 90^\circ$) à grande échelle [Her00].

4. On verra qu'il faut tout de même ajouter de l'eau sur ces surfaces pour qu'elles se nettoient.

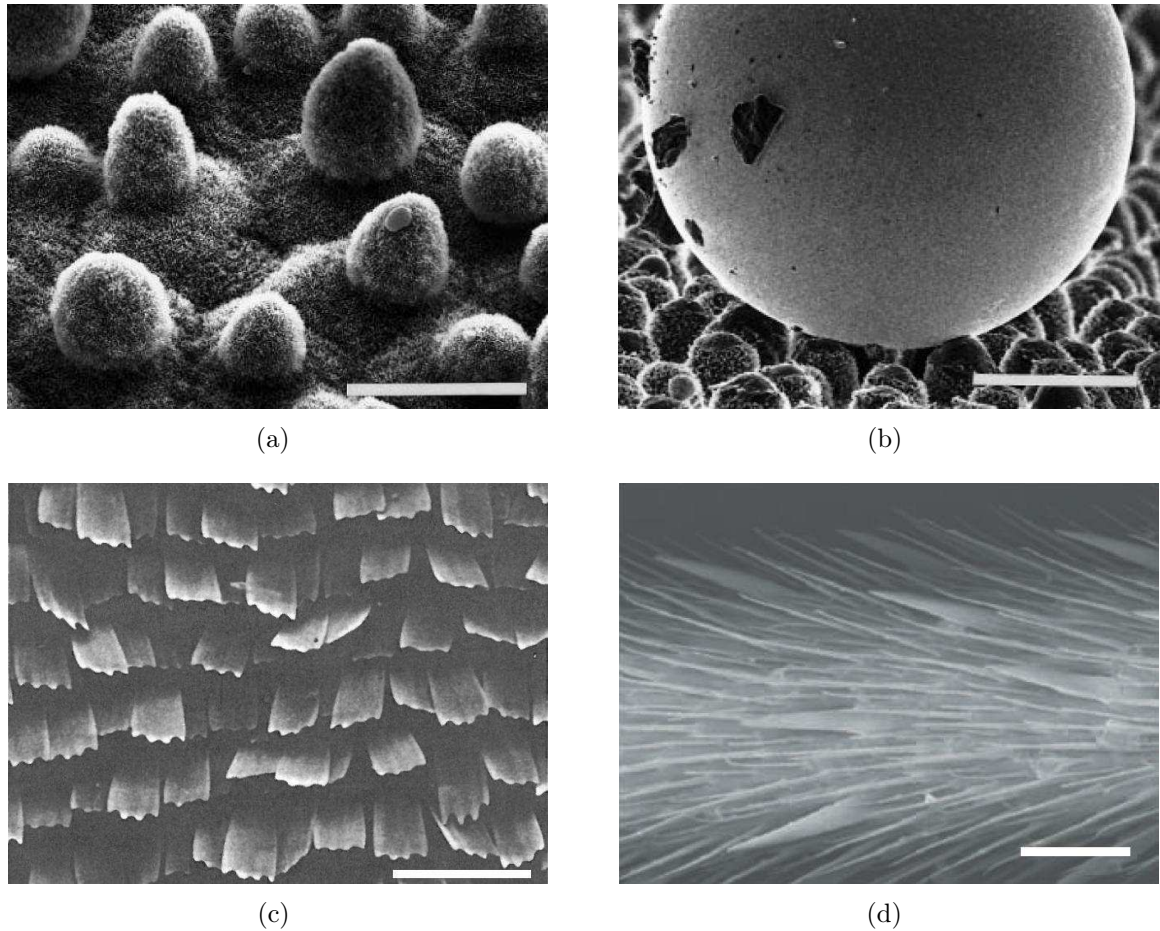


FIGURE 2.4 – Surfaces superhydrophobes naturelles, observées au microscope à balayage. a) Feuille de *Nelumbo Nocifera* (lotus) [BN97] b) Une goutte de mercure capture les impuretés présentes sur une feuille de *Colocasia Esculenta* (taro) [BN97] c) Détail d'une aile du papillon *Lysandra Bellargus* (Adonis bleu) [WNB96]. d) Surface d'une patte de gerris (araignée d'eau) [GJ04]. Barres d'échelles : a) 20 μm b) 50 μm c) 100 μm d) 40 μm .

Inde. De très nombreuses plantes ont des propriétés similaires et Neinhuis et Barthlott ont répertorié près de 200, dans divers espèces et groupes de plantes [NB97]. Beaucoup de ces plantes sont communes, comme par exemple l'iris, le magnolia, ou le ginkgo biloba.

Les plantes ne sont pas le seul règne où l'on peut observer de telles surfaces. En effet, de nombreux insectes [WNB96] présentent des surfaces superhydrophobes, comme par exemple les ailes des papillons ou les pattes du gerris [GJ04] (plus connu sous le nom, trompeur, d'araignée d'eau). Les figures 2.4(c) et (d) montrent la grande rugosité de ces surfaces à l'origine de ces propriétés. De manière générale, il s'agit comme pour les plantes d'éviter la contamination en tirant partie des propriétés auto-nettoyantes de ces surfaces, mais il est aussi vital pour les insectes d'éviter l'adhésion capillaire provoquée par l'eau : aux petites échelles où évoluent les insectes, la tension de surface domine et l'eau se comporte alors comme une colle. Enfin, dans le cas du gerris, le caractère superhydrophobe de ses pattes lui permet de tenir en équilibre sur la surface de l'eau grâce à la formation de ménisques, mais aussi de s'y déplacer rapidement [HCB03]. A plus grande échelle, on trouve aussi des vertébrés qui possèdent des surfaces superhydrophobes. Dans leur article fondateur, Cassie

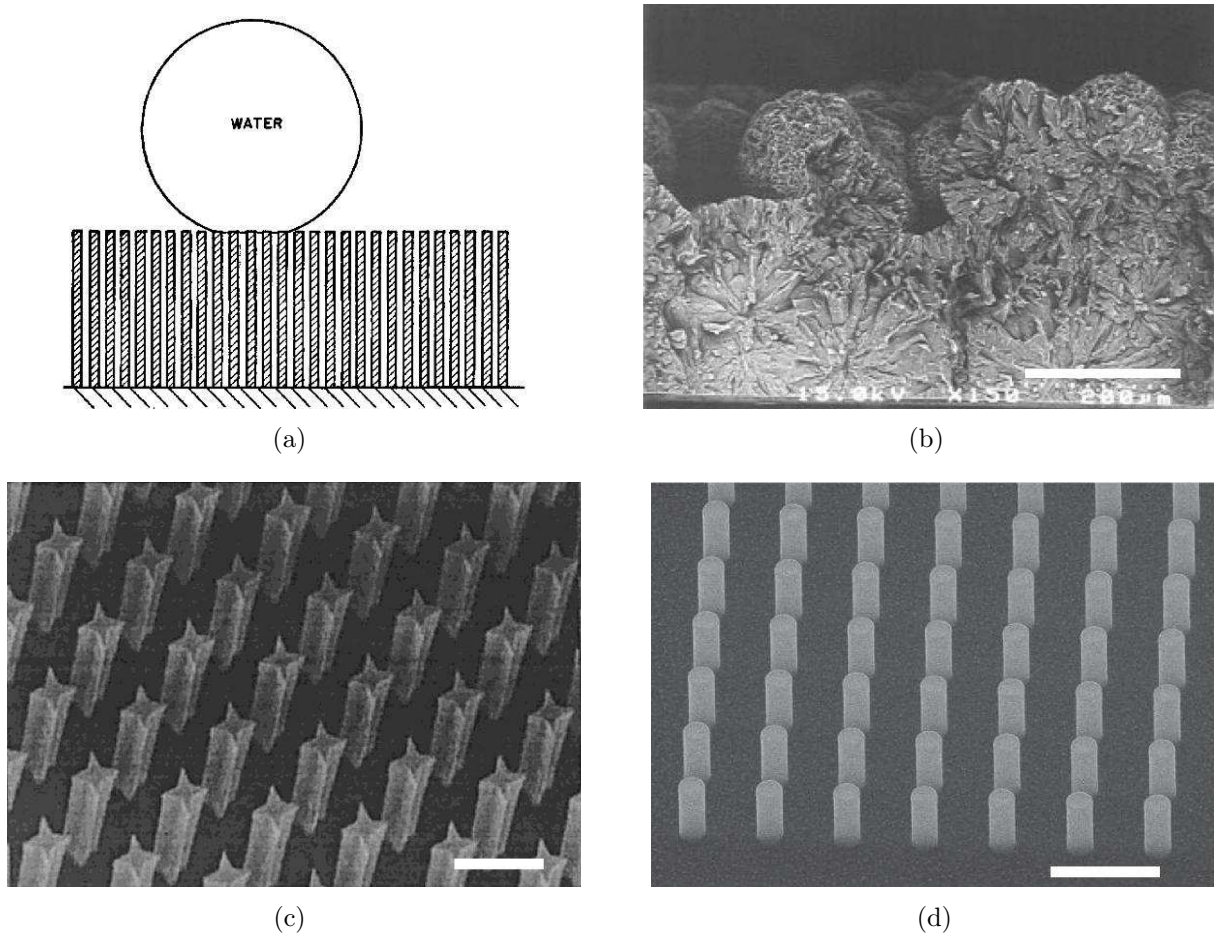


FIGURE 2.5 – (a) Schéma d’une surface superhydrophobe telle qu’imaginée par Bartell et al. [BS53] dans les années 1950. (b)-(d) Quelques exemples de surfaces superhydrophobes artificielles, observées au microscope à balayage : (b) surface fractale étudiée par Onda et al. [OSST96] (c) surface ordonnée de plots à la géométrie contrôlée [ÖM00] (d) réseau de plots cylindriques, similaires à ceux formant la surface présentée en figure 2.1(c) [CR07]. Barres d’échelles : (b) 200 μm (c) 20 μm (d) 10 μm .

et Baxter [CB44] mentionnent en particulier le cas des plumes de canard, mais cela n’est pas restreint à cet oiseau puisque les plumes du banal pigeon parisien présentent également cette propriété (voir figure 2.1(b)). Les plumes de canard sont rugueuses et hydrophobes, empêchant ainsi que son plumage soit imprégné par l’eau lorsque l’animal nage ou plonge. Ainsi gardé sec, le plumage procure une bonne isolation thermique et surtout garde un poids assez faible pour permettre le vol.

L’étude des surfaces rugueuses et poreuses était déjà très active au milieu du XX^e siècle comme on l’a vu, et comme l’illustre la figure 2.5(a), les idées nécessaires à la conception de surfaces superhydrophobes étaient déjà présentes dans la littérature de l’époque [BS53]. Mais il a fallu attendre les années 1990 et l’essor des techniques de microfabrication pour assister à une révolution de la recherche dans le domaine. On peut citer en particulier les travaux pionniers du groupe de recherche de la société Kao [OSST96, SYOT98] qui montrent l’effet de la rugosité sur les conditions de mouillage en comparant l’angle de contact apparent de divers liquides sur une surface texturée donnée (figure 2.5(b)). C’est

aussi le premier exemple de surfaces artificielles plus hydrophobes que les surfaces naturelles qui les ont inspirées puisque l'angle de contact de l'eau sur leurs surfaces fractales vaut 174° . Les techniques de lithographie ont ensuite permis de fabriquer des surfaces à la géométrie mieux contrôlée, comme des réseaux de piliers [BMQ99, ÖM00, CR07] (voir figure 2.5(b) et (c)), qui ont permis de tester quantitativement le rôle des différents paramètres géométriques comme par exemple la fraction surfacique ϕ_S ou la forme des textures. La mise au point de méthodes de fabrication de surfaces superhydrophobes (ordonnées ou non) est devenu un domaine en pleine extension dans les années 2000, et de très nombreuses méthodes (dépôt de colloïdes, croissance de dendrites ou de nanotubes de carbone, attaque chimique de la surface, lithographie...) ont été utilisées pour fabriquer des surfaces texturées superhydrophobes [Qué05]. Les recherches actuelles portent entre autres, sur l'élaboration de surfaces qui combinent la superhydrophobie avec d'autres propriétés (anti-givre par exemple), sur le rôle des échelles de rugosité multiples, ou encore sur l'augmentation de la résistance mécanique et plus généralement de la durée de vie de ces surfaces. Par ailleurs, de plus en plus d'études s'intéressent aux propriétés dynamiques et en particulier à la grande mobilité des liquides sur ces surfaces.

2.1.3 Dynamique sur des surfaces superhydrophobes

L'expérience dynamique la plus étudiée sur ces surfaces est l'impact d'une goutte et à son rebond [RQ00]. Le rebond, et plus encore l'étalement et la fragmentation éventuelle de la goutte dépendent alors du détail des textures de la surface [BBV⁺06, CBRQ04, CR07] ce qui permet de caractériser la surface au delà d'une simple mesure d'angle de contact. Parmi les possibles applications de ces surfaces, on doit mentionner la réduction de la friction dans des tuyaux [WU99] ou de la traînée sur des objets immergés [GVT⁺05], comme par exemple, à terme, les coques de navires. La réduction de la friction observée reste jusqu'ici relativement modeste, de l'ordre de 10 %. Cependant dans les systèmes microfluidiques la dissipation aux interfaces est très importante, et donc une réduction de celle-ci, même faible, peut avoir des effets notables dans ces situations très confinées, ce qui motive de nombreux travaux [OPR04, YBCB⁺07, Rot10]. Plus proche de notre étude, l'étude de la dynamique des gouttes sur des surfaces superhydrophobes a principalement porté sur l'hystérésis d'angle de contact et sur la phase d'accélération des gouttes [MNF⁺00, SSY⁺06, HLYH10, OLPW13], vu que ces surfaces ont généralement de petites dimensions à cause des contraintes liées à leur fabrication. Enfin, avec un liquide très visqueux il est plus facile d'atteindre un régime permanent, et la goutte roule alors presque comme un solide [MP99, RQ99] sur une surface superhydrophobe.

2.2 Dévalement d'une goutte

Si de nombreuses études sont menées sur les propriétés statiques des surfaces superhydrophobes, leurs propriétés dynamiques restent peu connues, en particulier dans le cas de liquides peu visqueux comme l'eau. Dans la suite, nous chercherons à mesurer la force de friction qui s'exerce sur une goutte d'eau dévalant sur une surface superhydrophobe.

2.2.1 Une expérience galiléenne

Afin d'étudier la friction de gouttes sur des surfaces superhydrophobes, nous utilisons un dispositif semblable à celui utilisé pour les gouttes en caléfaction (voir figure 2.6). Le

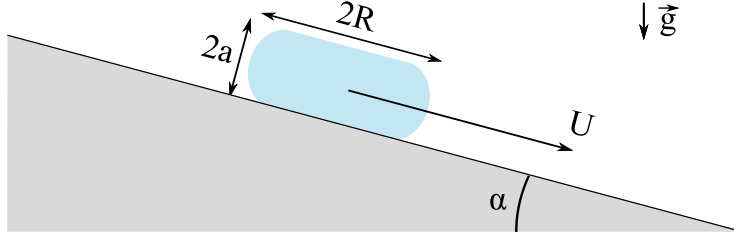


FIGURE 2.6 – Schéma de l'expérience : une goutte est placée sur une surface superhydrophobe. En filmant la goutte de côté une fois qu'elle a atteint sa vitesse terminale U , on mesure la vitesse U en fonction du volume Ω de la goutte et de l'inclinaison α du substrat.

substrat est incliné d'un angle α avec l'horizontale, et on mesure le volume Ω de la goutte. L'équilibre des forces donne sa vitesse U en fonction du temps t :

$$\rho_l \Omega \frac{dU}{dt} = \rho_l \Omega g \sin \alpha - F, \quad (2.8)$$

où ρ_l est la densité du liquide, g l'accélération de pesanteur et F la force de friction, que nous cherchons à mesurer. En régime terminal, F est égal au poids de la goutte, entièrement déterminé par α et Ω . En pratique, nous fixons le volume avec une micropipette à différentes valeurs entre 10 μL et 200 μL ; quelques mesures ont également été effectuées avec des gouttes de 1 mL. On mesure l'angle α à l'aide d'un inclinomètre et le liquide est de l'eau distillée, sauf pour tester la dépendance en viscosité où nous utilisons des mélanges eau-glycérol.

2.2.2 Préparation et caractéristiques des substrats

La principale difficulté est donc d'atteindre le régime terminal, afin de pouvoir négliger le terme d'accélération : étant donné que la friction sur de telles surfaces est très réduite, la vitesse terminale U est élevée, typiquement de quelques m/s. Si on considère que l'accélération suit une loi proche de la chute libre, comme observé expérimentalement sur des surfaces superhydrophobes [MNF⁺00, GVT⁺05, SSY⁺06, RRCQ10], la longueur nécessaire pour accélérer une goutte à la vitesse U est de l'ordre de $U^2/g \approx 1$ m. Pour pouvoir utiliser cette méthode de mesure de la friction, il est donc nécessaire de travailler sur des surfaces superhydrophobes de très grande dimension, ce qui rend difficile l'utilisation de surfaces micro-fabriquées, dont les textures pourraient être mieux contrôlées. Pour obtenir des surfaces superhydrophobes différentes à l'échelle microscopique, nous avons utilisé trois traitements différents, qui seront désignés par la suite substrat A, B ou C.

Substrat A : Glaco mirror coat

Le premier traitement utilisé est un produit de la société japonaise Glaco. Il s'agit d'une suspension dans l'isopropanol de billes de silice, de taille inférieure à 100 nm. On applique un film de ce liquide sur une surface polie de laiton, et après drainage et évaporation en position verticale, on chauffe à 150°C. On répète l'opération 3 fois, et l'empilement aléatoire des particules forme une surface très rugueuse (voir figure 2.7), qui ressemble à une surface fractale. Elle est également hydrophobe et les angles de mouillage valent $\theta_a = 171^\circ$ et $\theta_r = 164^\circ$.

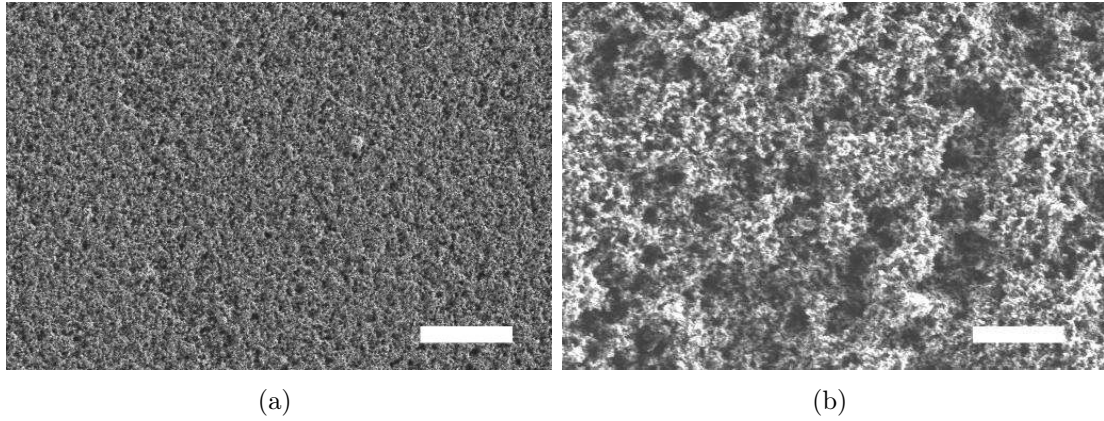


FIGURE 2.7 – Images au microscope à balayage de l'empilement aléatoire de colloïdes obtenu par le traitement A. Barres d'échelle : (a) 10 μm (b) 1 μm . Images par C.W. Visser.

Substrat B : Traitement au nitrate d'argent

Le deuxième protocole utilisé est un traitement développé par Larmour et al [LBS07]. Une surface en laiton de 1m60 est polie au papier de verre, puis on dépose dessus pendant 1 minute du nitrate d'argent concentré. La réaction d'oxydo-réduction qui a lieu entre les ions Ag^+ et le cuivre métallique donne lieu à un dépôt d'argent solide, sous forme de flocons de taille micrométrique (voir figure 2.8(b)). Un traitement chimique avec du 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptafluoro-1-decanethiol (HDFT) permet ensuite de rendre cette surface hydrophobe. La combinaison de la rugosité et de ces chaînes fluorées permet d'obtenir une surface superhydrophobe sur laquelle l'angle de contact d'avancée (de reculée) avec l'eau vaut $\theta_a = 166^\circ$ ($\theta_r = 157^\circ$).

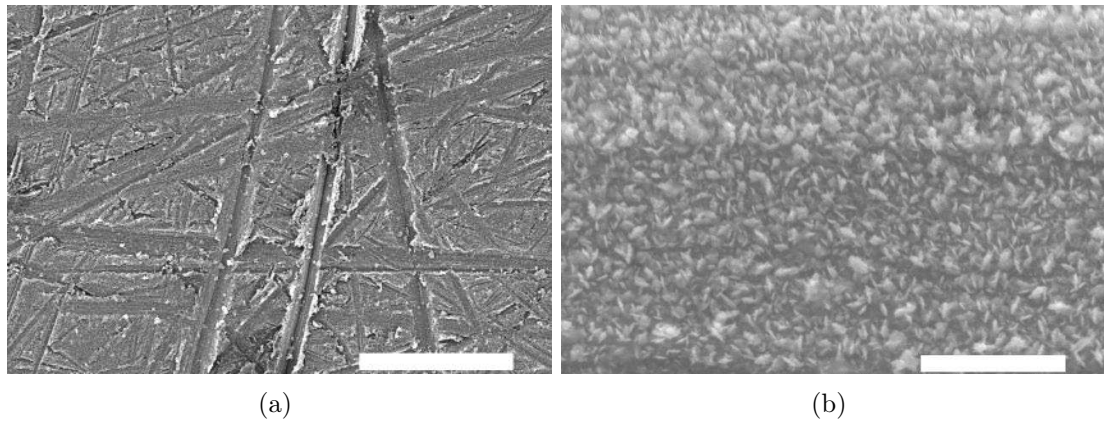


FIGURE 2.8 – Images au microscope à balayage du substrat B. On distingue les rayures dues au polissage de la surface (a) et des structures semblables à des dendrites à plus petite échelle (b). Barres d'échelle : (a) 100 μm (b) 5 μm .

Substrat C : Lycopodes silanisés

Un troisième substrat est testé lors de cette étude. Sur une bande de scotch double face collée sur une surface rigide de 1m60, on dépose des spores de lycopodes, préalablement

traités au 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltriéthoxysilane pour renforcer leur caractère hydrophobe. On les saupoudre sur la surface, puis on fait vibrer le substrat pour augmenter leur compaction. Les grains sont ensuite soufflés délicatement, et on rince enfin la surface ainsi obtenue avec de l'eau distillée pour éliminer l'excès de grains. Les grains déposés sont poreux et très rugueux (voir figure 2.9(a)), ce qui correspond à une échelle de rugosité de $30\text{ }\mu\text{m}$ si la longueur pertinente est celle des grains eux-mêmes, ou à la place une échelle de rugosité de $1\text{ à }10\text{ }\mu\text{m}$ si ce sont les détails de leur surface qui importent. L'eau forme sur cette surface superhydrophobe des angles de mouillage $\theta_a = 164^\circ$ et $\theta_r = 152^\circ$.

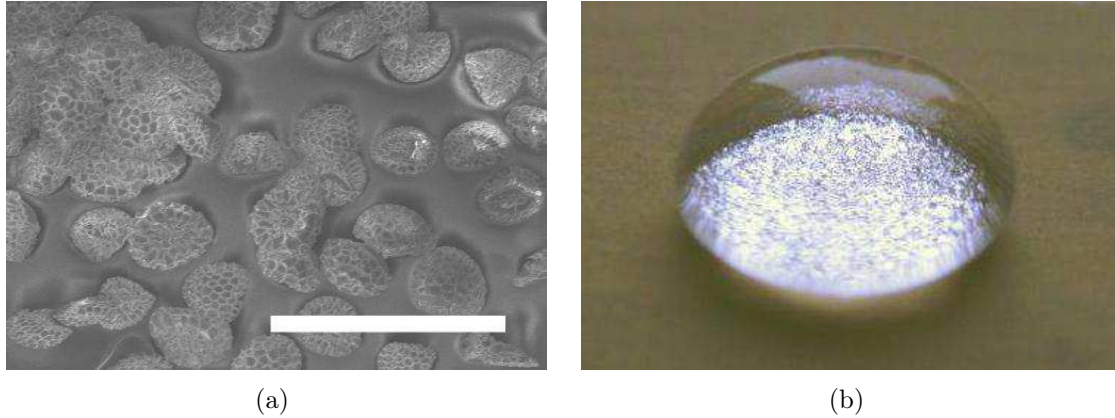


FIGURE 2.9 – (a) Image au microscope à balayage de la surface C, où l'on peut distinguer les grains de lycopodes collés. Barre d'échelle : $100\text{ }\mu\text{m}$. (b) Goutte de $100\text{ }\mu\text{L}$ sur le substrat C. La forme est similaire si la goutte est posée sur le substrat A ou B.

Différences et similitudes

Bien que la géométrie des rugosités de ces substrats ne soit pas bien contrôlée, ces traitements présentent l'avantage d'être relativement simples à mettre en place sur de longues surfaces. Malgré les différences dans les protocoles de fabrication, les surfaces ont des angles de contact proches, et l'hystérésis, faible, est également comparable dans chacun de ces cas. L'échelle de rugosité est en revanche très différente pour ces substrats : elle est de l'ordre de 100 nm pour le glaco (substrat A), alors que le traitement au nitrate d'argent (substrat B) génère des structures de quelques microns et que l'échelle de rugosité des lycopodes collés (substrat C) vaut typiquement $10\text{ }\mu\text{m}$. En statique, il y a donc peu d'effet de l'échelle typique de rugosité : les angles de contact les plus grands sont observés pour les plus petites tailles de rugosité, mais alors que la rugosité augmente d'un ordre de grandeur, les angles de contact ne diminuent que de quelques degrés. En effet, sur chacune de ces surfaces, la goutte est dans un état "fakir" : une grande partie de la surface inférieure de la goutte n'est pas en contact avec le solide. Ce film d'air, réfléchissant, est d'ailleurs visible sous des gouttes posées sur ces substrats (figure 2.9(b)). A l'aide de la mesure de l'angle de contact et de la formule de Cassie (équation 2.7), on peut estimer grossièrement entre 3% et 10% la fraction de solide ϕ réellement en contact avec la goutte.

2.2.3 Résultats expérimentaux

Lorsqu'on dépose une goutte sur une de ces surfaces, on observe un comportement similaire à première vue : tout d'abord la goutte accélère, de manière proche d'une chute

libre⁵ dans la gravité équivalente $g \sin \alpha$, avant d'atteindre le régime permanent qui nous intéresse ici. La vitesse de la goutte est mesurée à l'extrémité du plan incliné à partir des images du film enregistré par une caméra rapide (typiquement jusqu'à 2000 images/s) et l'on vérifie que le régime terminal est bien atteint puisque U ne varie pas sur le domaine d'observation. Les films obtenus permettent également d'obtenir la forme des gouttes, qui est alors stationnaire. La figure 2.10 présente un diagramme de phase résumant les formes observées.

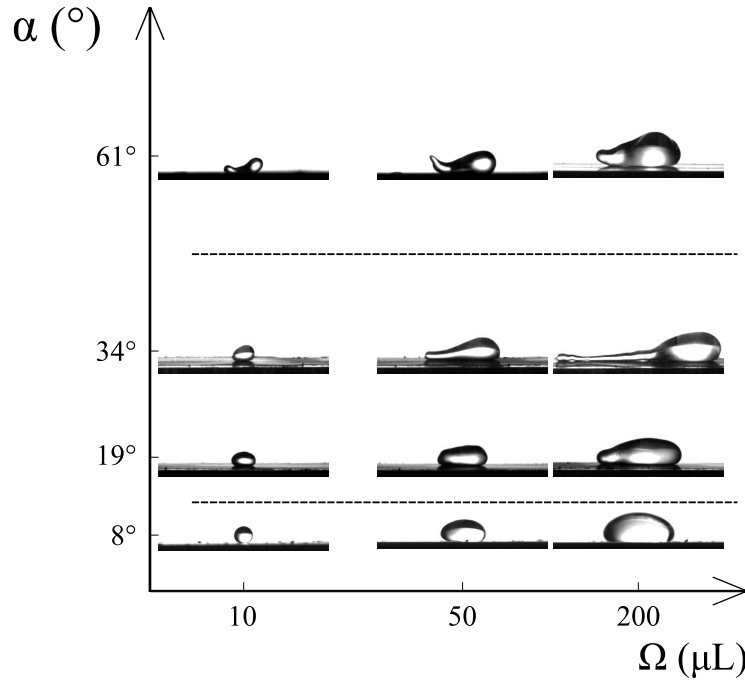


FIGURE 2.10 – Diagramme de phase de la forme des gouttes en fonction de l'inclinaison du substrat α (qui correspond indirectement à la vitesse) et du volume des gouttes Ω , pour le traitement B. On observe une transition vers $\alpha = 12^\circ$ lorsque la goutte cesse d'être symétrique et s'allonge dans la direction du mouvement, et une transition à $\alpha \approx 50^\circ$ pour laquelle la queue de la goutte quitte le substrat, formant une "baleine". Les autres traitements donnent qualitativement les mêmes résultats, mais la valeur des transitions est légèrement modifiée.

Pour une inclinaison faible (et par conséquent à vitesse modérée), la goutte conserve sa forme statique, sans déformation. Suivant son volume, la goutte obtenue est donc sphérique pour les petites gouttes, ou aplatie par la gravité pour les grosses. En augmentant l'inclinaison du substrat, la goutte s'allonge dans la direction du mouvement et cesse d'être symétrique, son épaisseur étant plus faible à l'arrière qu'à l'avant. Cela se produit au dessus d'un seuil (environ 12° pour le substrat B, 4° pour le substrat A). Plus l'angle (c'est-à-dire la vitesse) augmente, plus la goutte s'allonge, formant une sorte de queue derrière une tête aux dimensions relativement proches de la goutte initiale. A plus grande vitesse encore ($\alpha > 50^\circ$ pour B, $\alpha > 12^\circ$ pour A), cette queue quitte le substrat, et les gouttes adoptent des formes de "baleines", probablement dues aux mouvements internes du liquide [RRCQ10]. Enfin, à très grands angles et pour le substrat C seulement, on observe une fragmentation des grosses gouttes en plus petites. Mis à part la fragmentation, ces comportements sont

5. Si l'effet de l'hystérésis de mouillage est négligé, ce que nous le discuterons par la suite.

observés pour les trois substrats étudiés, bien que les valeurs des angles de transition entre ces différents régimes varient légèrement. Dans toute la suite, nous nous concentrerons sur l'étude des grosses gouttes ($\Omega > a^3 \approx 20 \mu\text{L}$), mais il est toutefois intéressant de constater que l'évolution des formes (mis à part l'élongation de la goutte) est très proche pour de petites gouttes de $10 \mu\text{L}$. Il est également remarquable que la goutte ne dépose jamais de liquide derrière elle sur le substrat, contrairement à ce qu'il se passe en mouillage partiel à des nombres capillaires pourtant bien plus faibles [PFL01].

Plus quantitativement, on peut mesurer la vitesse terminale de la goutte. La figure 2.11 présente l'évolution de cette vitesse U en fonction du volume Ω , pour différentes inclinaisons entre 2° et 65° . Pour ces données, chaque point de mesure correspond à une moyenne sur au moins 3 répétitions de l'expérience.

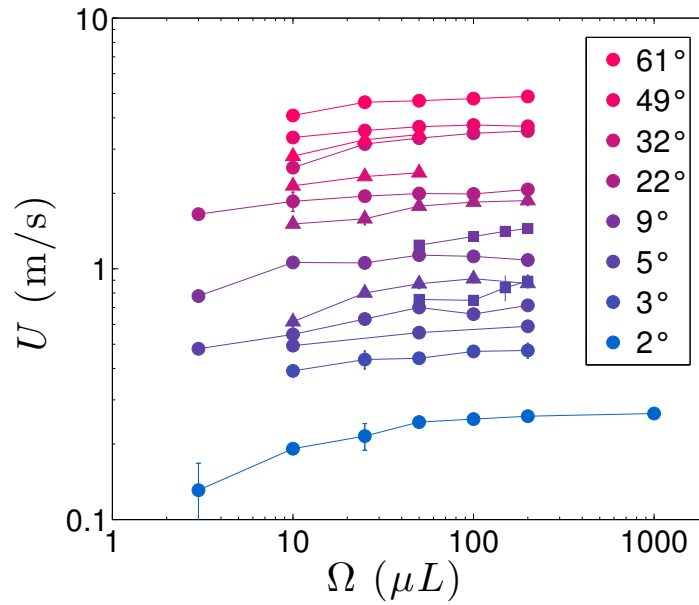


FIGURE 2.11 – Vitesse de dévalement en fonction du volume de la goutte. La couleur correspond à l'inclinaison α , et les différents symboles correspondent aux différents substrats : carrés pour le substrat A, ronds pour le substrat B, triangles pour le substrat C.

Quelles que soient la nature du substrat et son inclinaison α , la vitesse augmente légèrement avec le volume pour les petites gouttes ($\Omega < a^3 \approx 20 \mu\text{L}$). Pour les grosses gouttes, elle reste quasiment constante lorsqu'on fait varier le volume de la goutte. Cette différence est attribuée à la différence de forme en statique. Dans le régime de volume qui nous intéresse ($\Omega > a^3$), la vitesse ne dépend donc pas du volume. En revanche, la vitesse dépend fortement de l'angle : sans surprise elle augmente avec l'inclinaison du substrat.

Puisque la vitesse ne dépend pas du volume, nous traçons directement nos mesures de vitesse en fonction de l'angle : la figure 2.12 présente la moyenne des vitesses obtenues pour Ω entre $25 \mu\text{L}$ et $200 \mu\text{L}$ (sauf pour le substrat A où les expériences ont été réalisées avec $\Omega = 100 \mu\text{L}$ seulement) pour des angles compris entre 1° et 22° . Il apparaît des différences nettes entre les substrats B et C d'une part et le substrat A d'autre part sur lequel on obtient des vitesses terminales plus élevées, ce qui signifie que la friction qu'il exerce sur la goutte est plus faible. Mais il ne s'agit pas seulement d'une différence d'intensité : si l'on cherche à établir la loi qui relie U à $\sin \alpha$, le meilleur ajustement du type $U_0 \sin^\beta \alpha$ donne

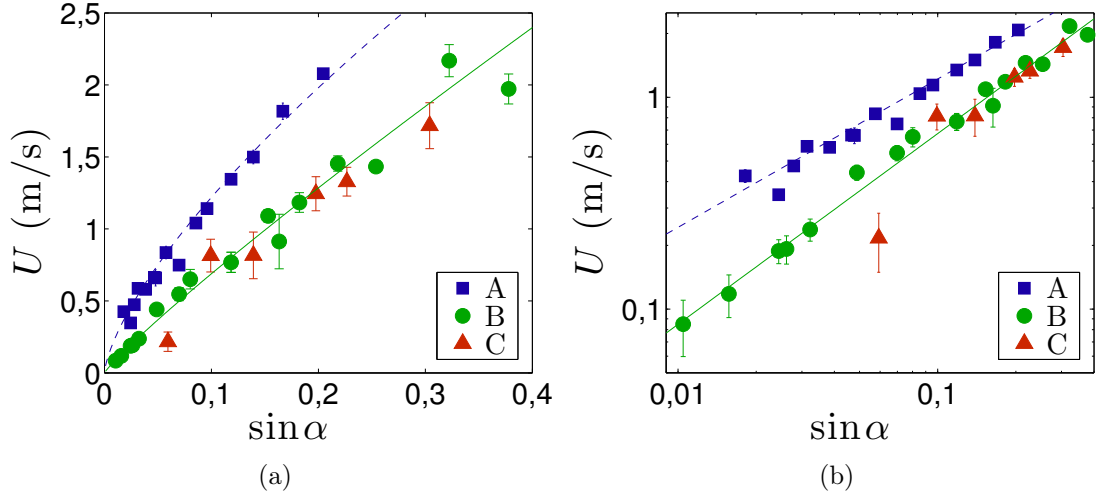


FIGURE 2.12 – Vitesse de dévalement en fonction de l'angle du substrat avec des axes linéaires (a) ou logarithmiques (b). Les différents symboles correspondent aux différents substrats : carrés bleus pour le substrat A, ronds verts pour le substrat B, triangles rouges pour le substrat C. Les droites correspondent aux meilleurs ajustements pour chacun des substrats, c'est-à-dire $U = 6,1 (\sin \alpha)^{0,7}$ pour A, et $U = 5,4 (\sin \alpha)^{0,9}$ pour B et C.

$\beta = 0,9 \pm 0,1$ et $U_0 = 5,4 \pm 0,1$ m/s pour les substrats B et C. Il est donc cohérent de considérer que cette relation est linéaire pour ces substrats. En revanche, en faisant la même hypothèse pour A, on prédit une vitesse de 0,2 m/s pour un angle nul, ce qui n'est pas physique pour un substrat passif. L'ajustement pour ce substrat précise la loi non linéaire puisqu'il donne $U_0 = 6,1 \pm 0,1$ m/s et $\beta = 0,7 \pm 0,1$, un coefficient nettement en dessous de 1. Dans tous les cas, les vitesses caractéristiques U_0 sont particulièrement élevées, d'un facteur 100 supérieure à la vitesse typique sur une surface lisse (comme par exemple la vitre d'une fenêtre), ce qui montre la grande mobilité des gouttes sur des surfaces superhydrophobes et met en évidence à quel point cette situation réduit la dissipation près de la ligne de contact.

Nous avons également fait varier un dernier paramètre : la viscosité, en utilisant des mélanges eau-glycérol. Etant donné que le glycérol possède une tension de surface $\gamma = 63$ mN/m (et une longueur capillaire) proche de celle de l'eau, ces mélanges ont des propriétés proches, sauf en terme de viscosité η_l , que l'on peut faire varier sur 3 ordres de grandeurs. La figure 2.13 présente l'évolution de la vitesse en fonction de la viscosité, pour des gouttes de 100 μ L placées sur le substrat A (carrés bleus) ou le substrat B (ronds verts), tous deux inclinés de $2,3^\circ$. Deux régimes de friction sont observés lorsque la viscosité augmente, et la transition entre ces régimes a lieu environ à $\eta_l = 10$ mPa.s. Aux faibles viscosités (et en particulier dans le cas de l'eau), la vitesse varie très faiblement avec la viscosité. Pour le substrat B, cette variation est presque nulle alors que pour le substrat A, la vitesse décroît légèrement plus, avec un exposant $-0,2$ (si l'on cherche une loi d'échelle) qui reste faible. En revanche, dans le second régime, la vitesse de dévalement ne semble plus dépendre du substrat. Les mesures sur les deux substrats se superposent, et la vitesse décroît comme l'inverse de la viscosité.

Si l'on s'intéresse au comportement de liquides peu visqueux comme l'eau, les résultats des expériences avec des mélanges eau-glycérol (figure 2.13) montrent que la friction sur

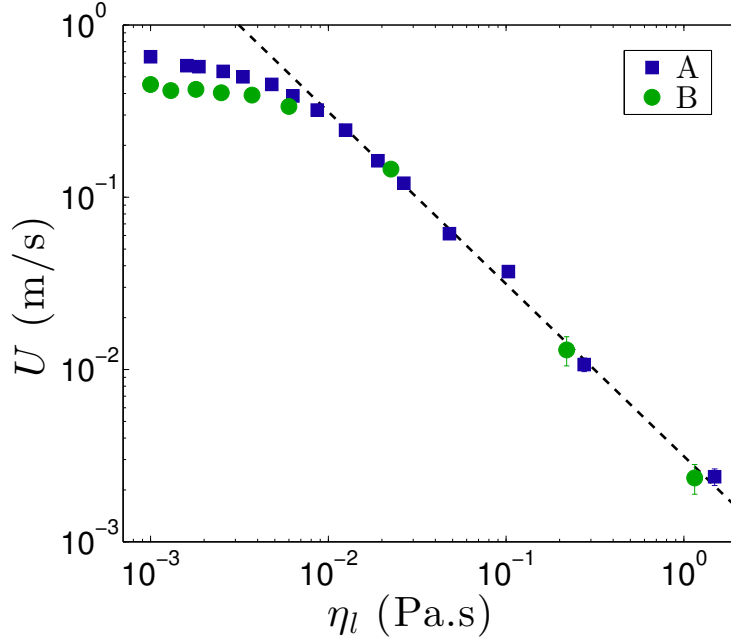


FIGURE 2.13 – Vitesse de dévalement en fonction de la viscosité de la goutte pour $\alpha = 2,3^\circ$ et $\Omega = 100 \mu\text{L}$. Les symboles correspondent à différents substrats : carrés bleus pour le substrat A, ronds verts pour le substrat B. Les pointillés montrent l'équation (2.14), c'est-à-dire $U \sim \gamma \sin \alpha / \eta_l$ (avec un préfacteur de 1,2).

le substrat A est différente de celle sur le substrat B, toutes conditions égales par ailleurs. Cela concorde avec les résultats obtenus en faisant varier l'angle (figure 2.12) : la mobilité de gouttes d'eau est modifiée par la nature du substrat superhydrophobe. Dans la suite, nous tenterons de préciser la loi de friction pour ces substrats en discutant un modèle susceptible d'expliquer l'ensemble de ces différentes observations.

2.3 Modèles de friction

2.3.1 Ordres de grandeur

Pour une goutte en mouillage partiel, la résistance au mouvement dominante est donnée par une force d'hystérésis : l'angle de contact n'est pas constant sur le pourtour de la goutte ce qui crée une force d'accrochage de la ligne de contact qui s'oppose au mouvement, comme on peut couramment l'observer lorsque des gouttes de pluie sont stoppées sur les vitres des fenêtres. Cette force dépend de la largeur de la goutte (ici, de son rayon R) et des angles de contact d'avancée et de reculée [Bik50, Fur62, DVC83], et on peut l'écrire en ordre de grandeur $\gamma R (\cos \theta_r - \cos \theta_a)$ ce qui se réexprime $\gamma R \Delta \theta (\pi - \theta)$ (avec $\theta = \frac{\theta_a + \theta_r}{2}$ et $\Delta \theta = \frac{\theta_a - \theta_r}{2}$) dans la limite superhydrophobe (θ proche de 180° et $\Delta \theta$ faible). Cette force ne dépend pas de la vitesse, elle ne permet donc pas d'expliquer nos observations. En revanche, elle s'oppose à la gravité et diminue donc la force motrice de la goutte en vitesse terminale. Dans notre cas, l'ordre de grandeur de la force d'hystérésis est typiquement la dizaine de micro-newton, ce qui reste faible devant le poids de la goutte (et donc devant sa friction) dans la gamme d'angles étudiés. Il faudrait toutefois en toute rigueur retrancher à la valeur de $\sin \alpha$ sa contribution, qui correspond à l'angle minimum nécessaire pour

mettre en mouvement la goutte. Cet angle est petit, de l'ordre du degré pour le substrat C et de l'ordre d'une fraction de degré pour les substrats A et B. L'hystérésis joue probablement un rôle important dans l'évolution des formes, que nous ne chercherons pas à analyser ici. On négligera cet effet dans la suite (bien qu'il soit probablement responsable de la valeur réduite de la vitesse pour le point à faible $\sin \alpha$ du substrat C) ; en particulier, on se concentrera surtout sur les substrats A et B qui ont une hystérésis très faible.

Puisque les vitesses de dévalement des gouttes sont proches de celles observées lors de la chute de gouttes de pluie, on peut se demander si la friction n'est pas due à l'air autour de la goutte. A l'aide de la densité de l'air $\rho_a = 1,2 \text{ kg/m}^3$ et de sa viscosité $\eta_a = 2 \cdot 10^{-5} \text{ Pa.s}$, le nombre de Reynolds pour la goutte dévalant dans l'air s'écrit $Re_a = \rho_a U R / \eta_a$, où R est le rayon de la goutte. Re_a est de l'ordre de 10^2 , et l'on peut donc s'attendre à observer une friction inertielle, proportionnelle à $\rho_a R a U^2$. En équilibrant le poids $\rho_l R^2 a g \sin \alpha$ avec une telle force, on en déduit la vitesse terminale U_i :

$$U_i \sim \sqrt{\frac{\rho_l R g \sin \alpha}{\rho_a}}, \quad (2.9)$$

c'est-à-dire $\beta = 1/2$ pour l'expression de la loi $U(\sin \alpha)$, une valeur nettement en dessous de celle observée. Par ailleurs, une telle friction devrait faire apparaître une dépendance de U en $R^{1/2} = (\Omega/2a)^{1/4}$, qui n'est pas non plus observée expérimentalement. Enfin, la figure 2.10 montre que les gouttes s'allongent dans la direction du mouvement, contrairement aux grosses gouttes de pluie qui se déforment perpendiculairement à la direction de leur chute à cause de la friction inertielle de l'air [RCB⁺07]. Cette déformation parallèle au mouvement est plutôt le signe d'une dissipation visqueuse que l'on peut exprimer comme une contrainte σ s'exerçant sur la surface Σ de contact liquide-substrat, ce qui donne une force de friction :

$$\sigma \Sigma \sim \eta \frac{U}{\delta} \Sigma, \quad (2.10)$$

où l'on doit encore préciser la viscosité η et la distance caractéristique δ sur laquelle la dissipation a lieu. En régime terminal, le mouvement de la goutte est donné par l'équilibre de cette force avec le poids $\rho_l g \Omega \sin \alpha$.

Toutefois, il n'est pas immédiat d'extraire la loi d'évolution de la vitesse de cet équilibre puisque Σ et δ peuvent aussi dépendre de Ω ou de U , comme l'illustrent les deux exemples classiques suivants. Dans le cas d'une sphère tombant dans un liquide visqueux, le rayon R de la sphère est la seule longueur caractéristique du problème, ce qui donne $\delta \sim R$ et $\Sigma \sim R^2$. Par conséquent la friction qui s'exerce sur la sphère est proportionnelle au rayon (et non à la surface comme dans le cas d'une trainée inertielle) [Sto51]. Considérons maintenant l'expérience de Bretherton : une bulle allongée se déplace dans un tube cylindrique [Bre61]. La dissipation a alors lieu dans le film entre la bulle et la paroi. Si la bulle va trop vite, le liquide n'a pas assez de temps pour s'écarter suffisamment, et donc l'épaisseur δ du film augmente avec la vitesse de la bulle.

Heureusement, dans le problème qui nous intéresse, les choses sont un peu simplifiées par la forme des gouttes. En effet, la figure 2.10 montre que la goutte (ou bien le globule de tête qui comprend la majeure partie de son volume) conserve une épaisseur sensiblement constante, proche de $2a$, l'épaisseur en statique pour de grosses gouttes ($R > a$). Le volume

s'exprime donc $\Omega \sim a\Sigma$, et l'équilibre entre friction et poids donne la relation :

$$U \sim \frac{\rho_l g a \delta}{\eta} \sin \alpha. \quad (2.11)$$

On a vu avec la figure 2.11 qu'expérimentalement la vitesse U ne dépend pas (ou peu) du volume Ω de la goutte. Cela s'explique avec l'équation (2.11) à condition que δ ne dépende pas (ou peu) de Ω . De même, si δ ne dépend pas de U , on aura une relation linéaire entre U et $\sin \alpha$ ($\beta = 1$), comme observé avec les substrats B et C. En revanche, pour le substrat A, la dépendance avec l'inclinaison est plus faible ($\beta < 1$), ce qui signifie que δ diminue avec la vitesse, à l'opposé de ce que l'on attendrait dans une situation d'entraînement d'air sous la goutte [RRCQ10], similaire à l'expérience de Bretherton. Afin de déterminer plus précisément la loi de friction, il s'agit maintenant d'explicitier la longueur δ et la viscosité η (qui peut être celle du liquide ou celle de l'air). Pour cela, nous allons examiner différents scénarios de friction.

2.3.2 Dissipation visqueuse sur le sommet des textures

Dans le cas banal d'une goutte en mouillage partiel, la friction observée ressemble à une force de Stokes $\eta_l R U$ (où η_l est la viscosité du liquide) mais avec un préfacteur élevé, de l'ordre de 100 [PFL01]. Cette force est grande devant celle que nous observons (d'un facteur 10 au moins), ce qui s'explique par le fait que dans le cas superhydrophobe le liquide n'est en contact que partiellement avec le substrat : comme présenté précédemment, la goutte est dans un état "fakir", principalement en contact avec de l'air. Le contact avec le solide est donc réduit au sommet des reliefs de la surface et l'écoulement proche de la surface est moins contraint. On attend des caractéristiques semblables pour des écoulements confinés, comme par exemple en microfluidique et plusieurs études ont en effet prédit que la friction pouvait être nettement réduite si l'on texture les canaux de manière à les rendre superhydrophobes [Phi72, YBCB⁺07, CBBB12].

Considérons une surface idéale de piliers cylindriques de rayon r , espacés d'une distance λ telle que la fraction solide de surface vaut $\phi \sim r^2/\lambda^2$. La force qui s'exerce sur chaque pilier varie comme une force de Stokes, c'est-à-dire en $\eta_l U r$. Si ces piliers sont éloignés les uns des autres ($\lambda \gg r$ c'est-à-dire $\phi \ll 1$), on peut simplement additionner la contribution de chacun d'eux, c'est-à-dire multiplier cette force par le nombre $\phi\Sigma/r^2$ de piliers sous la goutte pour obtenir la force totale [YBCB⁺07, DL10]. La contrainte σ_r qui s'exerce sur la surface du liquide est alors donnée par l'expression :

$$\sigma_r \sim \eta_l \frac{U r}{\lambda^2}, \quad (2.12)$$

dont le préfacteur, calculé théoriquement par Davis et Lauga [DL10], vaut $16/3\sqrt{3} \approx 3$. Pour comparer à une surface lisse, tout se passe comme si la condition limite de non-glissement n'était plus respectée, ce qui correspond à la contrainte à la surface non-nulle qu'il est commode de réécrire sous la forme $\eta_l U/b$, où b est appelée longueur de glissement ou longueur de Navier. Dans le cas de l'équation (2.12), b vaut λ^2/r , typiquement 1 à 10 μm , comme cela a été observé expérimentalement [OPR04, CK06, JCBB⁺06, MJWW07, TPP⁺09]. Ce glissement sur les surfaces des micro-canaux permet de réduire considérablement la pression nécessaire pour établir l'écoulement [OPR04, Rot10], ce qui pourrait

permettre de miniaturiser davantage les circuits microfluidiques.

Dans notre cas, la vitesse terminale U_r des gouttes peut ainsi être déterminée en équilibrant la contrainte σ_r avec le poids (par unité de surface) :

$$U_r \sim \frac{\rho_l g a}{\eta_l} \frac{r \sin \alpha}{\phi}. \quad (2.13)$$

Cette expression de la vitesse présente des dépendances avec Ω et α cohérentes avec nos résultats expérimentaux pour les substrats B et C : elle ne dépend pas du volume et elle est linéaire en $\sin \alpha$. Cependant, l'estimation de la vitesse donnée par U_r est en dessous des vitesses observées, puisqu'elle est de l'ordre du cm/s pour $\sin \alpha \approx 0,1$ et des valeurs typiques du substrat B : r de l'ordre du μm , et $\phi \approx 0,1$. Elle prédit par ailleurs une décroissance en $1/\eta_l$, bien plus forte que celle observée sur la figure 2.13 pour un liquide de faible viscosité (comme l'eau). En revanche, sur cette même figure on observe un second régime qui présente une décroissance proportionnelle à l'inverse de la viscosité, cohérente avec l'expression de U_r , et il serait tentant d'attribuer ce second régime au modèle présenté précédemment. Pourtant, dans la limite des grandes viscosités (pour du glycérol, $\eta_l \approx 1 \text{ Pa.s}$) la vitesse U_r obtenue par l'équation (2.13) est de l'ordre de $10 \mu\text{m/s}$ pour $\alpha = 2,3^\circ$, cent fois plus faible que les vitesses observées sur nos substrats. Si la contrainte σ_r décrit convenablement la friction dans un canal microfluidique, ce modèle n'est pas adapté quelle que soit la gamme de viscosité que l'on considère. Les gouttes que nous étudions ont davantage de degrés de liberté du fait de leur grande interface libre, ce qui rend en particulier possible leur rotation.

2.3.3 Goutte qui roule

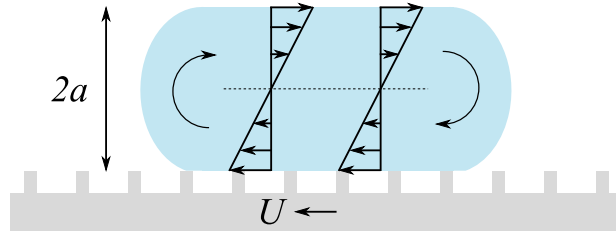


FIGURE 2.14 – Schéma de la goutte qui roule (ici vers la droite) dans le référentiel de la goutte. La surface se déplace alors en sens opposé et il n'y a pas de différence de vitesse entre la base de la goutte et les textures.

Ce régime des grandes viscosités a été étudié par Mahadevan et Pomeau [MP99] qui ont prédit que des gouttelettes non mouillantes visqueuses doivent, à faible Reynolds, se mettre à rouler avec un mouvement proche de la rotation solide. La vitesse est alors nulle au niveau du contact avec le solide, ce qui explique que l'on n'observe pas la dissipation due au contact résiduel avec le solide. Des résultats expérimentaux [RQ99] ont confirmé ce comportement et l'ont aussi étendu aux grandes gouttes ($R > a$). Dans ce cas-là, le roulement de la goutte provoque un gradient de vitesse sur la hauteur $2a$ de la goutte (voir figure 2.14). Cela revient à dire que la dissipation a lieu sur une échelle $\delta \sim a$, ce qui donne une contrainte $\sigma_a \sim \eta_l U/a$. A partir de l'équation (2.11), on en déduit la vitesse U_a de dévalement des grosses gouttes :

$$U_a \sim \frac{\gamma}{\eta_l} \sin \alpha, \quad (2.14)$$

qui vaut typiquement 20 mm/s pour du glycérol avec $\gamma = 60$ mN/m et $\alpha = 2,3^\circ$, une vitesse très proche de celle observée sur la figure 2.13. Enfin, étant donné que le liquide est immobile au voisinage du substrat superhydrophobe, les détails microscopiques de celui-ci n'affectent pas la vitesse de dévalement, comme constaté dans l'expérience.

Le comportement à haute viscosité est bien décrit par un modèle de rotation solide, auquel correspond la contrainte σ_a . En revanche, à faible viscosité, la vitesse terminale dépend plus faiblement de la viscosité (figure 2.13). Pour comprendre le comportement de gouttes d'eau, il est donc nécessaire de développer un autre modèle qui rende compte de ces observations.

2.3.4 Dissipation dans l'air sous-jacent

Dans le cas du substrat B, d'après la figure 2.13 la vitesse dépend peu de la viscosité η_l quand celle-ci est proche de celle de l'eau. Cela suggère que la dissipation n'a pas lieu dans le liquide, mais plutôt dans l'air. Or on a vu précédemment que $Re_a \approx 100$: pour l'écoulement d'air autour de la goutte, la dissipation est inertielle, ce qui ne correspond pas à nos observations. Mais la goutte étant dans l'état de Cassie, la majeure partie de sa surface inférieure est en contact avec de l'air. Il existe donc un film d'air sous la goutte, qui est cisailé par son mouvement. Si le déplacement de la goutte nourrit ce film, ce dernier peut être dynamique et écarter davantage la goutte de la surface au fur et à mesure qu'elle accélère. Dans le cas où son épaisseur h est donnée par une loi du type Landau-Levich (c'est-à-dire $h \sim U^{2/3}$) l'équation (2.11) prédit une très forte dépendance de U avec $\sin \alpha$ (exposant $\beta = 3$), ce qui n'est pas observé dans nos expériences (voir figure 2.12). Ces dernières montrent plutôt une dépendance linéaire pour le substrat B, nous considérons que le film d'air a une épaisseur h constante qui ne dépend pas de la vitesse. Si h est de l'ordre de la hauteur caractéristique des rugosités de la surface, on peut construire un nombre de Reynolds $Re_h = \rho_a U h / \eta_a$ dans le film⁶, de l'ordre de 0,1 pour une échelle de rugosité $h \approx 1$ μm correspondant au substrat B. L'écoulement est donc visqueux, et le cisaillement du film d'air (voir figure 2.15) provoque une contrainte σ_h qui vaut :

$$\sigma_h \sim \eta_a \frac{U}{h}, \quad (2.15)$$

avec un préfacteur numérique égal à 1 pour un cisaillement de Couette. Cette friction donne des longueurs de glissement de l'ordre de $h\eta_l/\eta_a$, généralement plus grandes que celles obtenues avec l'équation (2.12). On en déduit U_h , la vitesse terminale de la goutte dans ce modèle :

$$U_h \sim \frac{\rho_l g a h}{\eta_a} \sin \alpha, \quad (2.16)$$

qui ne dépend pas de la viscosité de la goutte, ce qui explique la valeur constante de la vitesse à faible viscosité, dans la figure 2.13. L'équation (2.16) permet aussi de prédire la pente de la droite $U(\sin \alpha)$ si l'on connaît la hauteur h des textures : le meilleur ajustement linéaire de la courbe 2.12 correspond à $U = 5,66 \sin \alpha$ pour les substrats B et C, et on en déduit l'estimation de l'épaisseur du film $h \approx 4,3 \pm 0,2$ μm . Cet ordre de grandeur est cohérent avec la hauteur des rugosités du substrat B (ainsi qu'avec l'échelle de la porosité observable sur un grain de lycopode pour le substrat C), surtout si l'on considère qu'il s'agit

6. Dans le cadre de la lubrification, une expression plus juste du nombre de Reynolds donne $Re_h = \rho_a U h^2 / \eta_a R$, encore plus faible.

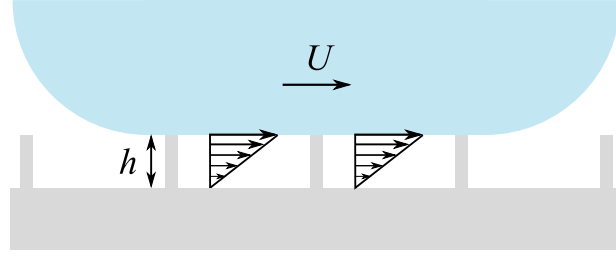


FIGURE 2.15 – La friction peut provenir du cisaillement du film d’air sous la goutte, d’épaisseur h fixée par la hauteur de la rugosité.

d’une moyenne entre les différentes échelles de rugosité⁷. Ce régime reste valable tant que $\sigma_h > \sigma_a$, et la transition avec le régime de rotation de la goutte a lieu pour $\sigma_h \approx \sigma_a$. La viscosité η_l à laquelle doit avoir lieu cette transition vaut donc $\eta_a a/h \approx 10^{-2}$ Pa.s, ce qui est très proche de la viscosité pour laquelle nous observons la transition sur la figure 2.13.

L’expression de la vitesse donnée par l’équation (2.16) est donc cohérente avec l’ensemble des données présentées précédemment pour les substrats B et C : la vitesse varie linéairement avec $\sin \alpha$, et ne dépend ni du volume de la goutte ni de sa viscosité. En revanche, ce modèle ne peut s’appliquer au substrat A : en effet, alors que l’échelle de rugosité diminue pour ce substrat, on observe une augmentation de la vitesse (une diminution de la friction), en contradiction avec les prédictions de l’équation (2.16). Par ailleurs, la vitesse n’augmente pas linéairement avec $\sin \alpha$ sur ce substrat.

2.3.5 Couche limite visqueuse

Lorsque la taille des textures (et donc l’épaisseur du film d’air sous-jacent) diminue, l’équation (2.15) montre que la contrainte de cisaillement qui s’exerce dans le film augmente. Lorsque cette contrainte devient trop importante, le liquide dans la goutte est mis en mouvement, ce qui donne lieu à de la dissipation dans la goutte. Comme observé sur des substrats lisses à haut Reynolds [PSH13], cette dissipation a alors lieu sur une échelle de longueur δ de l’ordre de l’épaisseur de la couche limite $\delta_{CL} \sim \sqrt{\eta_l R / \rho_l U}$ (voir figure 2.16) et on peut en déduire la contrainte qui s’exerce alors sur la surface inférieure de la goutte :

$$\sigma_{CL} \sim \sqrt{\frac{\eta_l \rho_l}{R}} U^{3/2}, \quad (2.17)$$

ce qui correspond à une longueur de glissement proportionnelle à $\sqrt{\eta_l R / \rho_l U} = R / \sqrt{Re}$. En équilibrant cette contrainte avec le poids (par unité de surface) $\rho_l g a \sin \alpha$, on obtient :

$$U_{CL} \sim \left(\frac{\gamma g R}{\eta_l} \right)^{1/3} \sin^{2/3} \alpha. \quad (2.18)$$

Cette expression dépend de la taille de la goutte : U_{CL} croît lorsqu’on augmente son rayon R , proportionnellement à $R^{1/3}$ et donc, pour des flaques ($\Omega \sim R^2 a$), variant comme $\Omega^{1/6}$. Cette faible croissance n’est pas en contradiction avec les mesures présentées en figure 2.11 pour le substrat A (symboles carrés) : bien qu’il soit difficile de mesurer

7. Par ailleurs, il faudrait idéalement tenir compte d’une viscosité effective pour l’air amplifiée d’un facteur $(1 + h^2/\lambda^2)$ par rapport à η_a (voir partie 2.4.1).

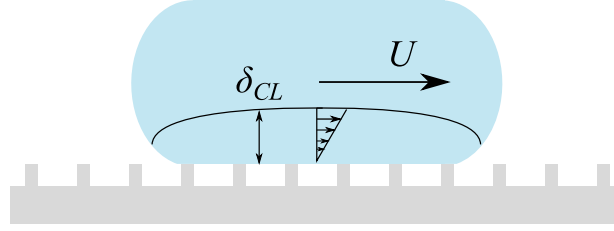


FIGURE 2.16 – Si la contrainte est trop grande dans l’air, le cisaillement a lieu à la place dans le liquide de la goutte, sur une distance de l’ordre de la couche limite visqueuse δ_{CL} .

une pente aussi faible avec aussi peu de variation sur Ω , on peut tout de même remarquer que U croît légèrement pour les mesures sur le substrat A, par rapport à une croissance beaucoup plus faible (voire nulle) pour les substrats B et C. Davantage de mesures seraient nécessaires pour conclure formellement sur ce point.

Concernant la relation entre U et l’inclinaison α , les données pour le substrat A donnent un ajustement $U = U_0 \sin^\beta \alpha$ avec $U_0 \approx 6,1$ m/s et $\beta \approx 0,7$. Cette valeur de β est très proche de la valeur $2/3$ prédite par l’équation (2.18). Par ailleurs, ce modèle prévoit une vitesse caractéristique $U_0 \sim (\gamma g R / \eta_l)^{1/3} \approx 2$ m/s, un peu plus faible que celle observée. Cette différence n’est pas surprenante puisque le préfacteur numérique dans l’expression de δ_{CL} est généralement assez grand [Sch79].

Enfin, la figure 2.13 montre que la vitesse décroît légèrement avec la viscosité du liquide pour le substrat A (de manière légèrement plus marquée que pour le substrat B). L’ajustement des données donne une pente de $-0,2$, un peu plus faible que le $-1/3$ prévu par l’équation (2.18), mais ces valeurs restent relativement proches compte tenu du faible domaine de η_l accessible avant la transition vers le régime de rotation de la goutte. Le modèle précédent reste valable tant que δ_{CL} est plus petit que l’épaisseur de la goutte $2a$, ce qui se réécrit sous la forme $\eta_l < \eta_c \sim \gamma U / g R$, où η_c désigne la viscosité à laquelle il y a transition vers le régime de rotation décrit par l’équation (2.14). En utilisant la vitesse donnée par l’équation (2.18), on obtient :

$$\eta_c \sim \gamma \left(\frac{\sin \alpha}{g R} \right)^{1/2}. \quad (2.19)$$

Cette viscosité de transition vaut typiquement 10^{-2} Pa.s pour $\alpha = 2,3^\circ$, une valeur proche de la viscosité au dessus de laquelle un modèle de couche limite ne décrit plus le comportement observé et à partir de laquelle on observe $U \sim U_a$ (voir figure 2.13 et équation (2.14)).

Si l’équation (2.16) donnant U_h permet bien de décrire la friction observée pour l’eau sur le substrat B, le dévalement d’une goutte peu visqueuse sur le substrat A est bien mieux décrit par un modèle où la dissipation a lieu à l’intérieur de la goutte, sur une épaisseur de l’ordre de la couche limite visqueuse. Afin de concilier ces deux modèles, nous développons maintenant un modèle à deux couches afin d’unifier la description des différents substrats que nous avons étudié.

2.4 Bilan

2.4.1 Modèle à deux couches

Dans le cadre de ses travaux de thèse sur le dépôt de liquide sur des surfaces texturées [Sei10, SCQ11], J. Seiwert a proposé un modèle à deux couches pour expliquer ses résultats : une couche "captive" du liquide au sein des rugosités et une couche libre qui s'écoule au dessus. L'effet des textures sur l'écoulement est négligé dans la couche libre et il est modélisé par une viscosité effective, supérieure à la viscosité du fluide, au sein de la couche captive.

Dans le cas d'une goutte sur une surface superhydrophobe, la situation est un peu différente puisque le fluide de ces deux couches n'est pas le même : il s'agit de l'air pour la couche "captive", et du liquide de la goutte pour la couche libre. Selon le modèle à deux couches, on doit considérer une viscosité effective pour l'air sous la goutte, agrandie d'un facteur $1 + h^2/\lambda^2$ par rapport à η_a [IRR⁺07] (comme noté précédemment, h est la hauteur des textures et λ leur espacement moyen). En effet, l'air frotte sur l'épaisseur des piliers, mais également entre eux. Ce facteur est supérieur à 1, ce qui conduit à une augmentation de la valeur de h estimée précédemment. Comme les textures qui nous intéressent sont diluées ($\phi \ll 1$, c'est-à-dire λ grand) et surtout que les détails de leur géométrie ne sont pas connus précisément, nous continuerons dans la suite à négliger cette augmentation de la viscosité effective du film d'air mais il pourrait être intéressant d'utiliser des surfaces de piliers à la géométrie bien contrôlée pour tester ce résultat. Enfin, une autre différence vient de la couche libre : dans le cas du dépôt d'une couche mince ou très visqueuse, la longueur sur laquelle la dissipation a lieu dans la couche libre est l'épaisseur totale du film. Dans notre cas, la goutte est plus épaisse et peu visqueuse, par conséquent la dissipation se fait sur une longueur fixée par l'épaisseur de la couche limite δ_{CL} (tant que la viscosité est en dessous de la limite donnée par l'équation (2.19)).

Dans le référentiel de la goutte, on considère que le liquide est immobile sauf sur une couche de taille δ_{CL} sur le dessous de la goutte (voir figure 2.17). Si l'on appelle ΔU la vitesse de l'interface liquide-air sous la goutte, la contrainte visqueuse s'écrit sous la forme $\sigma_{CL} \sim \eta \Delta U / \delta_{CL}$ où $\delta_{CL} \sim \sqrt{\eta_l R / \rho_l \Delta U}$. Le film d'air a une épaisseur h de l'ordre de la hauteur des textures, et la contrainte de cisaillement du film d'air s'écrit donc $\eta_a (U - \Delta U) / h$. Ces deux

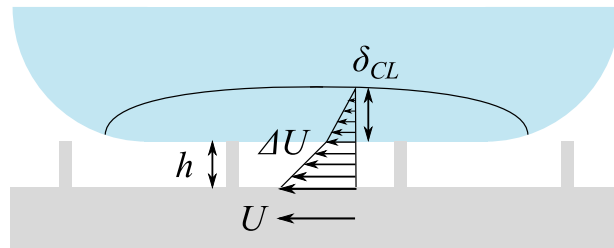


FIGURE 2.17 – Plus généralement, le cisaillement dans la goutte est relié à celui dans le film d'air par l'égalité des contraintes à l'interface, ce qui détermine la vitesse ΔU de celle-ci.

contraintes ne sont pas indépendantes car elles doivent être égales à l'interface liquide-air sous la goutte⁸, d'où la condition :

$$\sqrt{\frac{\eta_l \rho_l}{R}} \Delta U^{3/2} \sim \eta_a \frac{U - \Delta U}{h}. \quad (2.20)$$

On en déduit la relation :

$$U = \Delta U \left(1 + \sqrt{\frac{\Delta U}{U^*}} \right) \quad \text{avec} \quad U^* \sim \frac{\eta_a^2 R}{\eta_l \rho_l h^2}. \quad (2.21)$$

Deux limites apparaissent en fonction de la valeur de ΔU (ou de U) par rapport à la vitesse caractéristique U^* . Pour $\Delta U \ll U^*$, on a $U \approx \Delta U$, ce qui revient à dire que le cisaillement de la couche d'air sous la goutte est faible. La dissipation a principalement lieu dans la goutte ce qui conduit à une dissipation σ_{CL} dans la couche limite. Dans ce cas-là, la goutte dévale à la vitesse U_{CL} donnée par l'équation (2.18). Au contraire, pour $\Delta U \gg U^*$, on déduit de l'équation (2.21) que $\Delta U \sim U^{2/3} U^{*1/3}$ et donc on peut négliger le terme en ΔU dans la contrainte $\eta_a(U - \Delta U)/h$. Cela correspond à considérer que l'ensemble de la dissipation se fait dans le film de vapeur puisqu'on obtient la contrainte σ_h : dans ce cas, la vitesse de la goutte est U_h , donnée par l'équation (2.16).

En fonction de la valeur de la vitesse de la goutte par rapport à U^* , les deux comportements sur les substrats étudiés peuvent être observés. On remarque que cette vitesse caractéristique dépend fortement⁹ des caractéristiques du substrat puisqu'elle est proportionnelle à $1/h^2$. En utilisant la valeur obtenue précédemment pour le substrat B, $h \approx 4 \mu\text{m}$, la valeur critique correspondante, U_B^* , est de l'ordre de 0,1 m/s. Expérimentalement, on est donc toujours dans le régime $U > U_B^*$, et par conséquent pour une telle surface on attend que la dissipation σ_h se fasse principalement dans la couche d'air ; on obtient un résultat similaire pour le substrat C. Dans le cas du substrat A, l'échelle de rugosité est difficile à déterminer précisément mais elle est en tout cas nettement inférieure à celle du substrat B. En considérant un facteur 10 entre ces deux échelles (c'est-à-dire $h \approx 400 \text{ nm}$), on obtient une vitesse critique $U_A^* \approx 100 U_B^*$ de l'ordre de la dizaine de m/s. Pour ce substrat, la vitesse est toujours en dessous de U_A^* et la dissipation a donc lieu dans une couche limite, à l'intérieur de la goutte.

Le modèle à deux couches présenté ici fait apparaître une vitesse caractéristique $U^* \sim \eta_a^2 R / \eta_l \rho_l h^2$, qui dépend fortement des caractéristiques du substrat. En fonction de la valeur de U^* , la dissipation aura lieu soit dans le film d'air sous la goutte, soit dans une couche limite dans la goutte. Ce modèle permet donc de tenir compte de l'ensemble des comportements observés à faible viscosité sur les substrats que nous avons étudiés.

8. De manière équivalente, on peut écrire que l'on cherche à minimiser la dissipation totale dans le système à deux couches, à l'aide du paramètre ΔU .

9. Cette dépendance est encore plus marquée si, suivant le raisonnement présenté au début de ce sous-chapitre, η_a est remplacé par une viscosité effective $(1 + h^2/\lambda^2)\eta_a$. Elle sera également plus complexe puisqu'en plus de dépendre de la hauteur h des textures, U^* dépendra aussi de leur espacement λ .

2.4.2 Diagramme de phase

Afin de généraliser ces résultats et de tenir compte de la transition à haute viscosité, nous pouvons construire le diagramme de phase de la dissipation dominante pour une goutte dévalant un substrat superhydrophobe, en fonction des caractéristiques de ce substrat et de la goutte considérée. Nous utilisons le nombre de Reynolds dans le liquide $Re = \rho_l RU / \eta_l$ (avec $R \sim \sqrt{\Omega/a}$) ainsi que le contraste de viscosité $\eta_l h / \eta_a R$. La condition $U \sim U^*$ se réécrit alors $Re \sim (\eta_l h / \eta_a R)^{-2}$, ce qui donne la limite entre le régime de couche limite et le régime de friction dans le film d'air. Par ailleurs, lorsqu'on augmente la viscosité du liquide, on diminue Re en même temps qu'on augmente $\eta_l h / \eta_a R$, ce qui donne deux limites pour lesquelles la contrainte σ_a domine : d'une part, $(\eta_l h / \eta_a R) = a/R$ et d'autre part $Re = (R/a)^2$. On peut également rajouter sur ce diagramme le domaine associé à la contrainte σ_r . Suivant le même raisonnement utilisé pour déterminer quelle est la contrainte dominante entre σ_{CL} et σ_h , la minimisation de la dissipation conduit à situer ce régime pour $\sigma_r < \sigma_h$ et $\sigma_r < \sigma_{CL}$, ce qui correspond aux conditions $\eta_l h / \eta_a R < r/\phi R$, et $\sqrt{Re} > \phi R/r$ c'est-à-dire dans un domaine très réduit de l'espace des phases pour les gouttes que nous avons étudiées. Ce dernier régime n'est accessible que pour $Re > (R\phi/r)^2$, supérieur à 10^4 pour nos expériences, ce qui explique pourquoi nous ne l'avons pas observé. Au final un diagramme avec 4 régions est obtenu, comme présenté en figure 2.18.

Dans chacun des régimes de ce diagramme de phase, on peut exprimer plus généralement le comportement d'une grande goutte ($R > a$) en fonction du nombre capillaire $Ca = \eta U / \gamma$

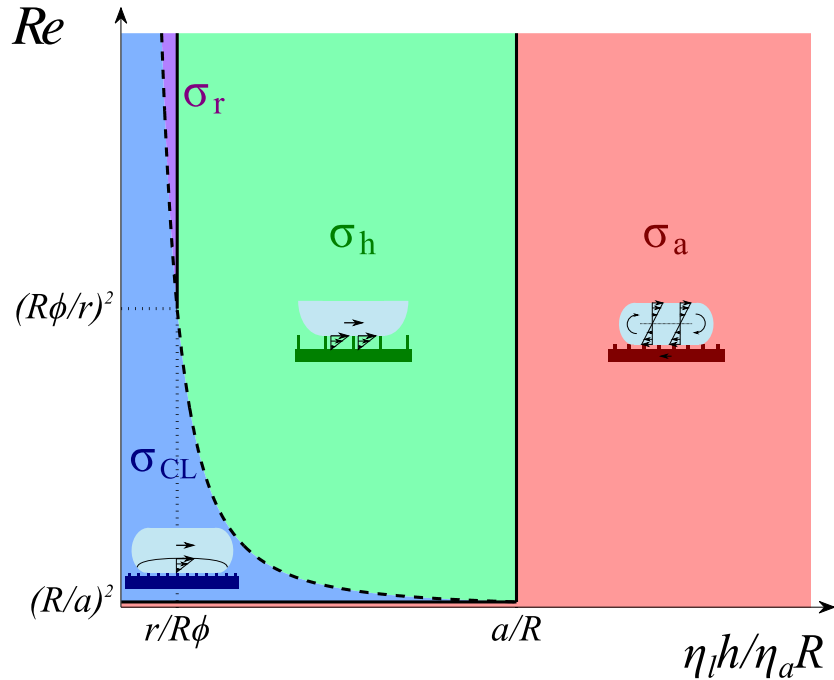


FIGURE 2.18 – Diagramme de phase du régime de friction d'une grosse goutte sur un plan superhydrophobe en fonction du nombre de Reynolds et du contraste de viscosité. La dissipation a lieu dans la couche limite dans la zone en bleu, dans le film d'air sous-jacent dans la zone verte, au voisinage du sommet des textures dans la zone violette et enfin via la rotation de la goutte dans le reste de l'espace des phases. La transition entre σ_{CL} (en bleu) et σ_h (en vert) ou σ_r (en mauve) est donnée par $Re = (\eta_l h / \eta_a R)^{-2}$, tracée en pointillés.

et du nombre de Bond $Bo = \rho g R^2 \sin \alpha / \gamma$ dans la gravité effective $g \sin \alpha$ (à laquelle on retranche éventuellement la valeur nécessaire à la mise en mouvement de la goutte, liée à l'hystérésis de mouillage) :

- dans le régime de dissipation dans le film d'air (en vert sur la figure 2.18) :

$$Bo \sim \frac{\eta_a R^2}{\eta_l h a} Ca \quad (2.22)$$

- dans le régime de dissipation dans la couche limite (en bleu) :

$$Bo \sim \frac{R \sqrt{Re}}{a} Ca \quad (2.23)$$

- dans le régime visqueux où la goutte est en rotation (en rouge) :

$$Bo \sim \left(\frac{R}{a} \right)^2 Ca \quad (2.24)$$

- dans le régime de dissipation visqueuse au voisinage des textures (en mauve) :

$$Bo \sim \frac{\phi R^2}{a r} Ca \quad (2.25)$$

Lorsqu'on augmente l'inclinaison α du substrat, la goutte dévale plus rapidement, ce qui augmente U et donc le nombre de Reynolds ; dans le diagramme de phase, cela correspond à un déplacement sur une droite parallèle à l'axe des ordonnées. Lorsque la hauteur h de la rugosité augmente, on modifie le contraste de viscosité et si tous les autres paramètres ne sont pas modifiés par ailleurs, on reste donc sur une ligne horizontale en se déplaçant vers la droite du diagramme. De même, en modifiant la viscosité du liquide ou le rayon de la goutte, si les autres paramètres restent constants, on suit une hyperbole $Re = (\eta_l h / \eta_a R)^{-1}$ dans ce diagramme de phase. Toutefois, lorsque h , η_l ou R sont modifiés, suivant la région du diagramme de phase dans lequel on se situe, la vitesse de dévalement de la goutte peut être modifiée, ce qui affecte par conséquent la trajectoire dans le diagramme de phase. Par exemple¹⁰, en modifiant h , si l'on est dans la zone où σ_h domine, on ne se déplace plus selon une droite horizontale mais sur une droite de pente 1 (d'équation $Re = \eta_l h / \eta_a R$), puisque U varie alors linéairement avec h .

2.4.3 Comparaisons

De nombreuses expériences ont été récemment réalisées sur le dévalement de gouttes sur des surfaces superhydrophobes. Comme il est difficile de réaliser de grandes surfaces, la majeure partie de ces études ont porté sur la phase d'accélération de la goutte [SKN⁺09, HLYH10, OLPW13]. Par exemple, la hauteur des rugosités vaut 35 μm pour l'expérience de Hao et al. [HLYH10], ce qui donne $r/\phi R < \eta_l h / \eta_a R \approx 1 < a/R$ pour les petites gouttes ($\Omega = 5 \mu\text{L}$) étudiées. Par ailleurs, les vitesses atteintes sont au moins de l'ordre du cm/s,

10. De la même façon, lorsque R est modifié dans le régime de couche limite, on ne suit pas une hyperbole mais une courbe $Re = (\eta_l h / \eta_a R)^{-4/3}$, relativement proche. Le cas de la viscosité est un peu plus compliqué : le déplacement sur un hyperbole ne concerne que le régime de dissipation dans le film d'air (en vert). Dans le régime de couche limite, on se déplace alors également sur la courbe $Re = (\eta_l h / \eta_a R)^{-4/3}$, tandis que dans les deux derniers domaines on suit la courbe $Re = (\eta_l h / \eta_a R)^{-2}$.

ce qui donne un nombre de Reynolds $Re \approx 10$, supérieur à $(\eta_l h / \eta_a R)^{-2}$. Cette expérience se place donc dans la région du diagramme de phase où la dissipation dans le film d'air domine. La vitesse terminale peut donc être estimée¹¹ grâce à l'équation (2.16), ce qui donne une vitesse de l'ordre du m/s (pour $\alpha = 2^\circ$), nettement supérieure à la vitesse atteinte pendant l'accélération sur la longueur centimétrique du substrat. Quelques mesures de vitesse terminale existent, comme par exemple l'étude de Gogte et al. [GVT⁺05]. Les textures utilisées ont plusieurs échelles : une taille de rugosité de 8 ou de 15 μm est superposée à une rugosité plus fine à l'échelle submicronique. La rugosité submicronique suffit à obtenir une surface superhydrophobe et une vitesse terminale de 16 cm/s est observée sur une telle surface inclinée de 2° . Le nombre de Reynolds est de l'ordre de 100, et peut être en dessous ou au dessus de $(\eta_l h / \eta_a R)^{-2}$ suivant l'échelle de rugosité considérée. La vitesse terminale U_{CL} (équation (2.18)) vaut environ 10 cm/s, dans le cas $\eta_l h / \eta_a R < 1/\sqrt{Re}$ et est donc proche de celle observée avec l'échelle de rugosité sub-micronique. Cette hypothèse de régime de dissipation dans la couche limite semble confirmée par une autre expérience présentée dans le même article : la friction sur une surface immergée augmente avec le nombre de Reynolds, comme le prédit l'équation (2.17). En superposant de la rugosité à plus grande échelle, la friction est diminuée ce qui permet une vitesse terminale d'environ 25 cm/s pour la même inclinaison, et cette vitesse varie peu si l'on change cette grande échelle de rugosité. L'ordre de grandeur de cette vitesse est cohérente¹² avec l'équation (2.16), mais ce modèle de friction dans le film d'air prédit une variation en fonction de l'échelle de la rugosité qui n'est pas observée, et n'explique pas non plus les résultats sur la friction de la surface immergée, qui varie toujours avec Re . Une étude plus approfondie portant sur des surfaces à la géométrie plus régulière est nécessaire pour comprendre le rôle des multiples échelles de rugosité, en particulier dans le cas d'une surface totalement immergée, cruciale pour certaines applications à grande échelle (coque de navires par exemple).

On peut mettre davantage à l'épreuve ce diagramme en le comparant aux résultats d'études portant sur des gouttes en mouillage partiel sur des surfaces lisses ce qui correspond à l'axe des ordonnées sur le diagramme 2.18. Les expériences récentes de Puthenveetil et al. [PSH13] ont porté sur le dévalement de gouttes d'eau ($\theta \approx 91^\circ \pm 18^\circ$) ou de mercure ($\theta \approx 148^\circ \pm 3^\circ$) sur des surfaces dont la rugosité est très faible, de l'ordre du nanomètre. Dans le cas du mouillage partiel, un régime de dissipation visqueuse dans un coin remplace le régime visqueux de rotation σ_a dans la goutte en mouillage nul. La force dépend alors de l'angle de contact et est proportionnelle à $K(\theta, R)\eta RU$, où la fonction $K(\theta, R)$ dépend de θ et faiblement (de manière logarithmique) de R . Dans l'expression du seuil entre σ_a et σ_{CL} , $K(\theta, R)^2$ remplace donc $(R/a)^2$. Par ailleurs, cela permet de remplacer les équations (2.23) et (2.24) par une seule et unique équation :

$$Bo \sim [\sqrt{Re} + K(\theta, R)] \frac{R}{a} Ca, \quad (2.26)$$

où l'on a soustrait la force d'hystérésis au poids dans Bo [PSH13]. Le modèle de couche limite visqueuse apparaît à haut nombre de Reynolds, et décrit bien la vitesse de dévalement des gouttes de mercure (pour lequel $K(\theta, R)^2 \approx 24$). A l'inverse, dans le cas de l'eau, le nombre de Reynolds $Re \approx 10^3$ est plus faible, proche de la transition puisque que $K(\theta, R)^2 \approx 10^3$ pour l'eau dans les conditions de cette expérience. Plus couramment, à plus

11. Cette équation est modifiée pour une petite goutte, et R remplace a dans l'expression de l'épaisseur de la goutte, d'où $U_h \sim \rho g R h \sin \alpha / \eta_a$.

12. Voir note précédente.

faible Re , c'est-à-dire avec un angle de contact plus faible, U est de l'ordre du cm/s, et $Re \approx 10$ est donc petit devant $K(\theta, R)^2$: la dissipation a lieu dans les coins, le long de la ligne de contact suivant la loi $Ca \sim Bo$ [PFL01]. Pour revenir au cas limite du mouillage nul, comme $K(\theta, R)^2 \approx (R/a)^2$ est faible devant le Reynolds pour l'eau, on n'observe donc pas le régime de dissipation visqueuse. En revanche, ce régime peut être observé pour des liquides plus visqueux comme le glycérol, ce qui avait été démontré précédemment [RQ99] et qui est également confirmé par nos expériences (voir figure 2.13).

2.4.4 Limites du modèle

Les forces de friction que l'on observe sont très différentes de celles obtenues dans le cadre des expériences de microfluidique. Le liquide est alors confiné, ce qui modifie les écoulements possibles : par exemple, la hauteur du canal est nettement inférieure à l'épaisseur qu'aurait une couche limite, et il n'est donc pas surprenant de ne pas observer le régime de dissipation correspondant. Il ne peut pas non plus y avoir de régime de rotation du liquide. En pratique, les longueurs de glissement mesurées sont toujours inférieures à celles que l'on observerait si la dissipation avait lieu dans la couche d'air, $h\eta_l/\eta_a$, qui est une borne supérieure [YBCB⁺07] jamais atteinte expérimentalement jusqu'ici. Dans le cas des gouttes sur une surface superhydrophobe, la géométrie ouverte facilite la rotation de la goutte qui devient proche de la rotation solide pour les gouttes très visqueuses [MP99, RQ99]. Même dans le cas des faibles viscosités (en particulier dans le cas important de l'eau) la rotation reste toujours présente, bien que faible [HLYH10, TAG13].

La figure 2.10 présente les formes de gouttes, dont la déformation est le résultat d'une compétition entre friction visqueuse et tension de surface γR . L'élongation a donc lieu lorsque $\sigma_{CL}R^2 > \gamma R$ pour le substrat A, et le seuil d'élongation s'écrit $\sqrt{\rho_l \eta_l R} U^{3/2} / \gamma \sim 1$ (ou de manière équivalente $Ca \sim 1/\sqrt{Re}$). La vitesse correspondante vaut $(\gamma^2 / \eta_l \rho_l R)^{1/3} \approx 0,8$ m/s, très voisine de la vitesse $U \approx 0,9$ m/s observée expérimentalement pour le substrat A (pour $\alpha = 4^\circ$). Dans le cas des substrats B et C, la dissipation a lieu dans le film d'air ce qui prédit le début de l'élongation pour un nombre capillaire $\eta_a U R / \gamma h$ de l'ordre de 1. Dans ce cas aussi, en estimant que $h \approx 4$ μ m, le changement de forme a lieu pour une vitesse proche de 1,4 m/s, qui est tout à fait comparable à la vitesse $U \approx 1,3$ m/s observée à la transition pour le substrat B (à $\alpha = 12^\circ$, voir figure 2.10). Si nous avons pu rationaliser les seuils pour lesquels la déformation de la goutte apparaît, le changement de forme n'a pas été inclus dans le modèle que nous avons développé. La forme adoptée par la goutte et l'impact éventuel de ces déformations sur la force de friction restent donc à étudier.

Pour des vitesses de dévalement encore plus élevées, c'est-à-dire lorsqu'on augmente l'inclinaison α , la dissipation inertielle devient comparable aux frictions σ_h et σ_{CL} évoquées précédemment, ce qui se produit quand la contrainte inertielle $\rho_a U^2$ est de l'ordre de ces contraintes. Plus précisément, dans le cas du substrat A, la vitesse caractéristique à laquelle se produit cette transition est de l'ordre de $\rho_l \eta_l / \rho_a^2 R$, typiquement plusieurs dizaines de m/s. Expérimentalement, les vitesses restent toujours en dessous et cette transition n'est pas observée. Pour le substrat B, cela correspond à une vitesse de l'ordre de $\eta_a / \rho_a h$, également proche de 10 m/s. Cette vitesse doit donc être considérée également comme une limite supérieure pour le domaine σ_h , ce qui correspond à un nombre de Reynolds maximal de $\rho_l R \eta_a / \rho_a h \eta_l \approx 10^5$ dans le diagramme de phase (figure 2.18).

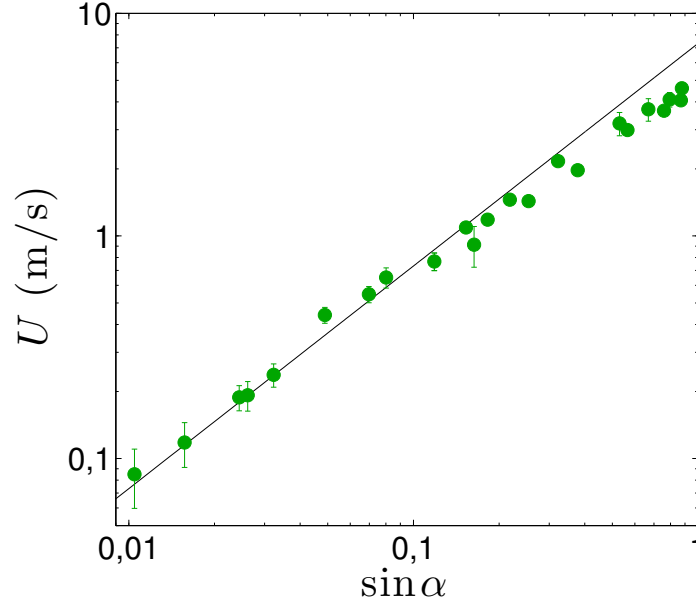


FIGURE 2.19 – Vitesse terminale sur le substrat B, pour des angles α jusqu'à 61° . Chaque point est la moyenne de mesures effectuées sur des gouttes d'eau avec $\Omega = 25 - 200 \mu\text{L}$. La ligne correspond à l'ajustement linéaire pour les points à faible inclinaison, c'est-à-dire à un modèle de dissipation visqueuse dans l'air. Une déviation par rapport à ce modèle linéaire apparaît aux vitesses les plus élevées.

La courbe 2.19 présente la vitesse terminale jusqu'à des angles de 61° . Après un régime visqueux où la vitesse évolue linéairement avec $\sin \alpha$ (équation (2.16)), pour les grands angles la vitesse est inférieure à celle prédite par un modèle purement visqueux, ce qui montre¹³ qu'une autre source de friction s'y ajoute. En revanche, la pente dans le diagramme logarithmique reste plus faible que 0,5, telle qu'attendue dans un régime purement inertiel (voir équation (2.9)), ce qui est logique dans la mesure où la vitesse reste inférieure à $\eta_a/\rho_a h \approx 10 \text{ m/s}$.

La présence de cette correction inertielle est aussi visible au travers de l'évolution de la forme de la goutte. Aux plus grandes vitesses, l'élongation diminue avec la vitesse, ce qui semble paradoxal si l'on considère seulement de la dissipation visqueuse. La friction inertielle étire la goutte perpendiculairement au déplacement, comme cela est vu lors de la chute libre de grosses gouttes de pluies [RCB⁺07], ce qui pourrait expliquer cette diminution de la longueur de la goutte. Concernant la friction, on devrait assister à une (faible) augmentation de la friction visqueuse lors de l'élongation des gouttes (qui se produit pour $U \approx 1 \text{ m/s}$, comme discuté précédemment), puisque la surface de contact augmente alors légèrement. Comme la friction continue à augmenter aux angles plus élevés, lorsque la longueur de la goutte diminue (figure 2.10), il semble raisonnable de considérer que ce sont ces corrections inertielle qui dominent.

13. A condition que la goutte ait fini d'accélérer. En effet, pour les angles les plus grands, une faible accélération correspondrait à une petite différence de vitesse sur la largeur de la fenêtre d'observation, difficilement détectable : il n'est donc pas certain que la vitesse terminale soit atteinte. Il faudrait pour s'en assurer reproduire l'expérience avec un plan plus long et vérifier que l'on mesure la même vitesse.

2.5 Conclusion

Au travers de mesures de vitesse terminale sur des plans inclinés, nous avons étudié la friction de gouttes sur différentes surfaces superhydrophobes, en faisant en particulier varier le volume de la goutte, l'inclinaison de la surface et la viscosité du liquide. Pour des liquides visqueux, nos résultats confirment que quelle que soit la surface la vitesse suit un modèle de rotation solide de la goutte [RQ99], ce qui conduit à l'équation (2.14). A plus faible viscosité, deux régimes différents sont observés en fonction de l'échelle typique de rugosité de la surface. Lorsqu'elle est faible, elle n'intervient plus dans la friction et on observe un comportement similaire à celui observé pour des gouttes à haut nombre de Reynolds sur des surfaces lisses [PSH13]. La dissipation a alors lieu dans la couche limite visqueuse qui se développe dans la goutte (voir équation (2.18)). En revanche, lorsque l'échelle de rugosité est élevée (typiquement supérieure au micron), le rôle de la texture est d'interposer un film d'air entre le solide et la goutte et la dissipation majoritaire a lieu dans ce film suivant l'équation (2.16). Ainsi, l'air, responsable de la grande mobilité de la goutte dans l'état de Cassie, est alors également responsable de sa friction !

Ces deux régimes peuvent être conciliés par un modèle à deux couches, qui fait apparaître une vitesse critique $U^* \sim \frac{\eta_a^2 R}{\eta_l \rho_l h^2}$ caractéristique de la transition entre ces régimes. Il serait très utile de pouvoir obtenir une surface de grandes dimensions dont la géométrie serait contrôlée (idéalement, un réseau de plots dont on contrôle le pas, le diamètre et la hauteur), afin de tester quantitativement cette transition ou plus généralement les différents régimes de ce modèle de friction. Par ailleurs, l'évolution de la forme de ces gouttes reste encore à étudier et il serait en particulier intéressant de comprendre le diagramme 2.10 et de le compléter par des vues de dessus des gouttes. Enfin, les surfaces superhydrophobes naturelles présentent des échelles multiples de rugosités et le rôle éventuel de ces textures hiérarchiques sur la friction reste encore à étudier.

Chapitre 3

Friction de gouttes enrobées

Sommaire

3.1	Gouttes et grains hydrophobes	70
3.1.1	La nature aussi joue aux billes	70
3.1.2	Naissance et stabilité d'une interface composite	70
3.1.3	Billes liquides	71
3.2	Formation de gouttes enrobées	73
3.2.1	Ingrédients	73
3.2.2	Préparation de la goutte	74
3.2.3	Formes statiques, répartition des grains	74
3.3	Dynamique	77
3.3.1	Préliminaires : dévalement d'une goutte visqueuse	77
3.3.2	Gouttes peu visqueuses	80
3.3.3	Modèle de couche limite	85
3.3.4	Influence des grains	85
3.4	Friction de gouttes non mouillantes : bilan	88
3.4.1	Gouttes enrobées	88
3.4.2	Superhydrophobie et gouttes enrobées	88
3.4.3	Dissipation à des interfaces variées	90

Lorsqu'on dépose une goutte sur un lit de grains suffisamment¹ hydrophobe, le liquide n'imprègne pas la poudre mais reste en surface. En déplaçant la goutte, les grains adhèrent à son interface par capillarité et ainsi elle s'en enrobe. Si l'on dépose cette goutte sur un substrat quelconque, ces grains l'en isolent totalement : on a formé une goutte non mouillante, et donc très mobile. Le contact entre le substrat et le liquide est ici remplacé par un contact solide-solide avec les grains. Quelle est la force de friction qui régit le mouvement de ces billes liquides ? Quelle différence existe-t-il avec les autres exemples de mouillage nul étudiés dans les chapitres précédents ? C'est à ces questions que nous souhaitons ici répondre.

1. La définition de ce "suffisamment" sera précisée dans le chapitre suivant.

3.1 Gouttes et grains hydrophobes

3.1.1 La nature aussi joue aux billes

A cause de leur petite taille, les insectes vivent dans un monde où la tension de surface domine. C'est particulièrement le cas pour certains pucerons (comme par exemple *Pemphigus spyrothecae*) qui vivent dans des galles de plante et se nourrissent de sève. Cette alimentation les conduit à rejeter une grande quantité de miellat qui risque de les noyer s'ils ne se débarrassent pas de ces déchets [BF92]. Pour y parvenir, les pucerons sécrètent des cristaux de cire hydrophobes dont ils recouvrent la surface des gouttes de miellat. Cet enrobage permet à ces insectes d'éviter tout contact avec le liquide, mais aussi de le transporter efficacement, puisque les gouttes ainsi formées présentent une très faible friction [PRFM02].

Nous avons évoqué au chapitre précédent comment des gouttes d'eau roulent facilement à la surface des feuilles de lotus superhydrophobes. Le déplacement l'interface liquide évacue d'éventuelles saletés qui polluerait la feuille (voir figure 2.4b) [BN97]. Comme celle des pucerons, l'hygiène du lotus repose donc sur la facilité des gouttes à capturer des particules.

Comme le montrent les deux exemples précédents, la capture de particules par une goutte est un phénomène répandu. Ce n'est pas restreint au domaine du vivant : un sol peut devenir hydrophobe après un feu ou à cause d'une pollution d'origine humaine. Il a alors tendance à s'éroder plus facilement [DeB81, SMN⁺06]. Cette érosion supplémentaire survient lors des pluies à cause de la formation de gouttes enrobées, très mobiles, qui à la moindre pente emportent avec elles les particules hydrophobes.

3.1.2 Naissance et stabilité d'une interface composite

Lorsqu'un grain de petite taille est mis au contact d'un bain, on réduit la surface de solide exposée à l'air en la remplaçant par un contact solide-liquide sur une aire $\Sigma_{SL} = \Sigma_{SG}$. Dans le même temps, si le grain est petit devant la longueur capillaire, on ne déforme pas l'interface liquide-air, et l'aire de celle-ci est alors réduite d'une surface Σ_{LG} , désormais occupée par une partie du solide (voir figure 3.1). En fonction des tensions interfaciales γ_{LS} , γ_{SG} et $\gamma_{LG} = \gamma$, la différence d'énergie libre associée à la capture du grain à l'interface

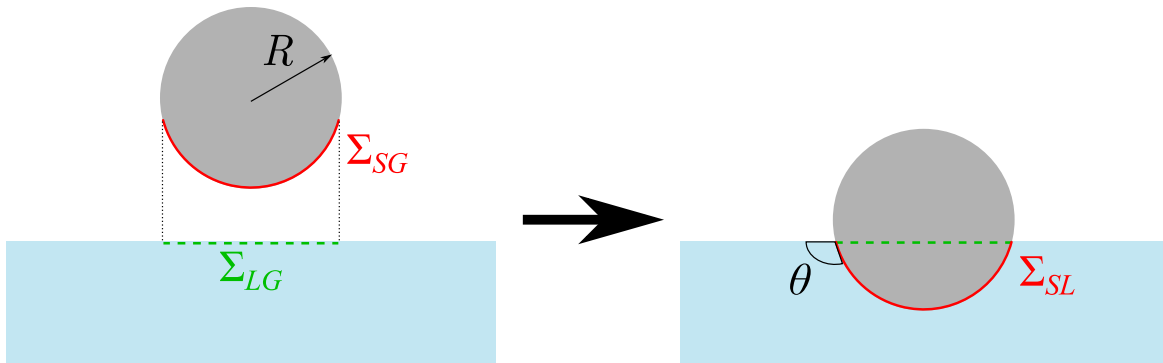


FIGURE 3.1 – Schéma de la capture d'un grain par une interface liquide. Lors de l'opération, le contact solide-air sur la surface Σ_{SL} (en rouge) devient un contact solide-liquide, et l'on réduit l'aire de la surface liquide-air d'une surface Σ_{LG} (en pointillés verts).

vaut donc :

$$\Delta F = (\gamma_{SL} - \gamma_{SG})\Sigma_{SL} - \gamma\Sigma_{LG}. \quad (3.1)$$

A l'aide de la relation de Young, on obtient :

$$\Delta F = -\gamma(\cos\theta\Sigma_{SL} + \Sigma_{LG}), \quad (3.2)$$

où θ est l'angle de contact. Lorsque le grain est hydrophile ($\theta < 90^\circ$) ΔF est négative, mais c'est également le cas tant que $\Sigma_{LG} > -\Sigma_{SL} \cos\theta$, et il peut donc être également favorable de capturer un grain hydrophobe. Dans le cas où le grain est sphérique, on peut réécrire cette équation en fonction de son rayon R . Le grain s'enfonce dans le liquide de $R(1 + \cos\theta)$, c'est-à-dire jusqu'à former son angle de contact avec l'interface (voir figure 3.1), et on a alors $\Sigma_{LG} = \pi R^2 \sin^2\theta$ et $\Sigma_{SL} = 2\pi R^2[1 + \cos\theta]$. La variation d'énergie libre associée à la capture du grain par l'interface vaut :

$$\Delta F = -\gamma\pi R^2(\cos\theta + 1)^2, \quad (3.3)$$

et elle est négative quel que soit l'angle de contact. Il est toujours favorable² de placer des grains sphériques à la surface d'un bain, même s'ils sont très hydrophobes !

Par ailleurs, on peut remarquer d'après l'équation précédente que plus l'angle de contact est proche de 0° , plus le gain d'énergie est élevé. Toutefois, dans une telle situation le grain est presque entièrement immergé et une perturbation faible peut lui faire quitter l'interface et le submerger. En utilisant les notations précédentes, la barrière d'énergie libre ΔF_{res} empêchant le grain de rentrer dans le bain est donnée par :

$$\Delta F_{res} = \gamma[(\Sigma_{SL} - \Sigma_{tot}) \cos\theta + \Sigma_{LG}], \quad (3.4)$$

où Σ_{tot} est la surface totale du grain. Dans le cas d'une sphère, on obtient donc :

$$\Delta F_{res} = \gamma\pi R^2(\cos\theta - 1)^2. \quad (3.5)$$

Cette énergie est toujours positive : il est toujours défavorable d'immerger totalement le grain par rapport à le placer à l'interface. Cette expression montre toutefois que lorsque l'angle de contact θ est faible, la barrière d'énergie qui empêche son immersion est faible. Pour recouvrir une surface, il est donc préférable d'utiliser des grains hydrophobes, moins susceptibles d'être absorbés par le liquide que s'ils sont hydrophiles.

3.1.3 Billes liquides

Le même phénomène a lieu si l'on remplace le bain par une goutte, et les considérations développées ci-dessus restent valables tant que le rayon de courbure de l'interface³ est nettement supérieur à la taille du grain. En pratique, la manière la plus simple de former une goutte enrobée (aussi appelée bille liquide) est de déposer une goutte sur la pente d'un tas de grains, puis de la laisser rouler (figure 3.2). Toutefois, si l'on dépose une goutte sur des grains trop hydrophiles, un autre phénomène peut avoir lieu : l'imprégnation du tas par le liquide. Ce phénomène, qui sera l'objet du chapitre suivant, empêche la formation de gouttes enrobées.

2. En dehors du cas théorique d'un non mouillage parfait ($\theta = 180^\circ$), pour lequel on a $\Delta F = 0$.

3. Dans le cas d'une flaque, l'épaisseur est constante et vaut $2a$ (voir introduction), ce rayon de courbure est donc de l'ordre de $\gamma/\rho g 2a = a/2$, ce qui limite la taille des grains susceptibles d'enrober une goutte.

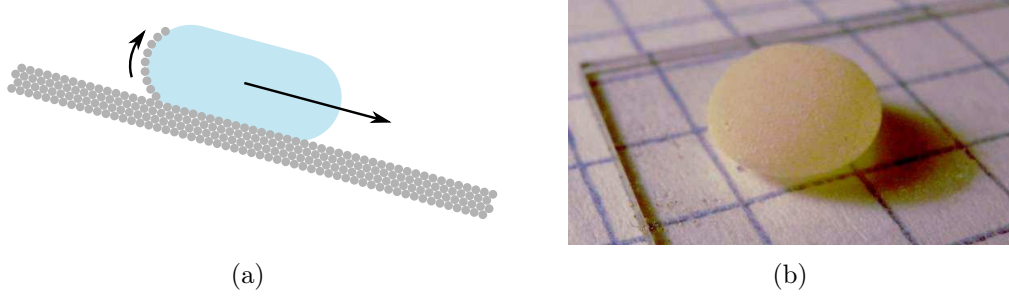


FIGURE 3.2 – (a) Schéma de l'enrobage d'une goutte sur un lit incliné. (b) Photo d'une goutte de 100 μL enrobée de lycopodes posée sur une surface lisse de verre. Bien que ce substrat soit mouillant, la goutte adopte la forme d'une goutte non mouillante grâce aux grains qui l'isolent de son support. Les carreaux mesurent 5 mm de côté.

Pour des grains hydrophobes, l'énergie ΔF_{res} est, par unité de surface, de l'ordre de la tension de surface de la goutte : lorsqu'on applique une force extérieure sur une interface chargée de grains, ces derniers restent donc solidaires de la surface qui se déforme sans perdre ses grains. Cela explique pourquoi les pucerons peuvent manipuler les gouttes de miellat sans se mouiller. Pour la même raison, on peut diviser une goutte enrobée en deux gouttes plus petites, comme présenté en figure 3.3(a). Cette propriété permet également de déplacer les gouttes à distance à l'aide d'un champ électrique ou magnétique [AQ06]. Par ailleurs, ces gouttes isolées de leur substrat peuvent même rebondir dessus, si l'impact ne brise pas leur "coquille" (voir figure 3.3(b)) [PBL12]. On peut également placer une goutte enrobée à la surface d'un bain, sans aucun contact entre celui-ci et le liquide de la goutte [BBMB09] : il a d'ailleurs été proposé d'utiliser cette méthode pour détecter la présence de contaminants (présence d'huile ou changement de pH du bain) à la surface du bain, puisque la goutte est très sensible aux conditions de mouillage [MN11]. Enfin, si l'on met en contact deux gouttes enrobées, elles ne coalescent pas, il faut pour cela que leur enrobage de grains soit percé, ce qui peut se produire par exemple en les projetant l'une contre l'autre avec assez de force [PBPL13].

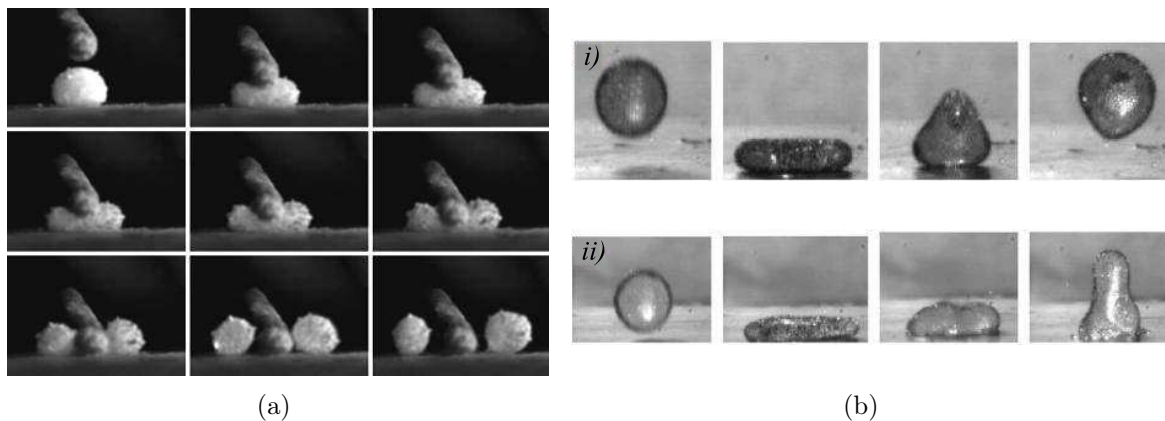


FIGURE 3.3 – (a) Division d'une goutte enrobée millimétrique ; figure extraite de [AQ06]. (b) Lors de l'impact d'une goutte enrobée sur un solide, en fonction de la vitesse d'impact, il peut y avoir rebond total (i) ou la couche de grain peut céder et laisser le liquide toucher le substrat (ii), ce qui empêche le rebond ; images adaptées à partir de [PBL12].

3.2 Formation de gouttes enrobées

3.2.1 Ingrédients

Pour réaliser nos expériences, nous avons utilisé de l'eau distillée ou des mélanges eau-glycérol, afin de modifier la viscosité. Plusieurs types de grains hydrophobes ont été utilisés afin de faire varier leur taille et les propriétés de mouillage.

Grains de lycopodes

Nous avons effectué la majorité des mesures dynamiques avec des grains de lycopodes. Ce sont des spores naturels de grandes mousses de la famille des lycopodiacees, que l'on obtient directement chez le fournisseur Sigma-Aldrich. Leur diamètre vaut typiquement $30 \pm 3 \mu\text{m}$, et ils présentent une surface rugueuse et poreuse (voir figure 3.4(a)) qui renforce leur hydrophobie, ce qui donne un angle de contact θ d'environ 145° . Par ailleurs, grâce à leur porosité, ces grains ont une densité faible $\rho_s = 480 \text{ kg/m}^3$ [Lag10], et leur masse est donc négligeable devant celle de la goutte.

Billes de verres

Afin de faire varier le diamètre des grains, nous avons travaillé sur des billes de verre borosilicate fabriquées par la société Sigmund Lindner. Un tamisage grossier a été effectué, et l'on a utilisé des billes de diamètre $d = 68 \pm 7 \mu\text{m}$, $d = 95 \pm 12 \mu\text{m}$ et $d = 167 \pm 25 \mu\text{m}$ et de masse volumique $\rho_s \approx 2500 \text{ kg/m}^3$. Nous avons utilisé un traitement similaire à celui utilisé pour le substrat A du chapitre précédent : un produit de la société Glaco qui consiste en une suspension de particules de silicone de taille inférieure à 100 nm dans l'isopropanol. Par ailleurs, d'autres billes de diamètre $d \approx 85 \mu\text{m}$ ont également été traitées par silanisation en phase liquide à l'aide du 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltriéthoxysilane (après activation des surfaces par une solution "piranha"). Cela permet, pour une même taille de grains, de comparer un traitement superhydrophobe (le Glaco Mirror Coat, qui produit $\theta = 167^\circ \pm 4^\circ$), à un traitement hydrophobe (la silanisation, qui donne $\theta = 105^\circ \pm 5^\circ$).

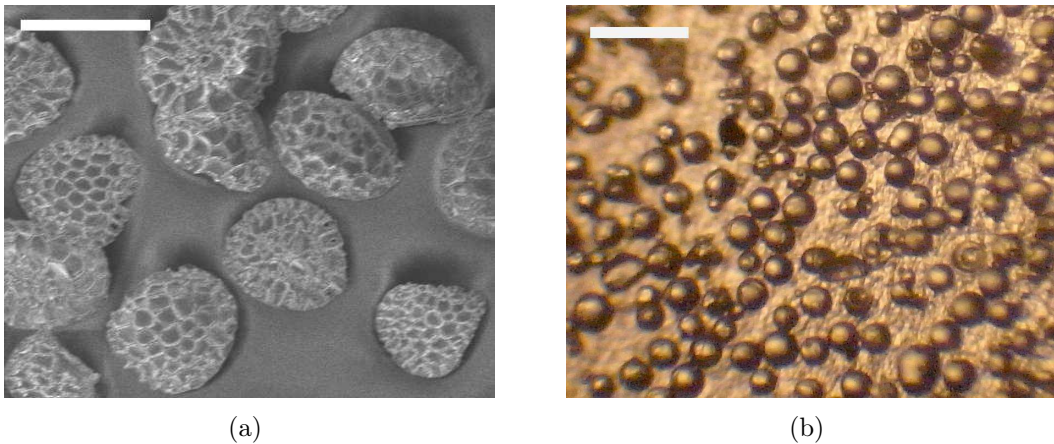


FIGURE 3.4 – (a) Image au microscope électronique à balayage de spores de lycopodes (barre d'échelle : $30 \mu\text{m}$). (b) Billes de verre de diamètre $d \approx 68 \mu\text{m}$ observées à la loupe binoculaire (barre d'échelle : $200 \mu\text{m}$).

Billes de cuivre

Pour comparer la répartition des grains, nous avons également utilisé des billes de cuivre, obtenues via la société Goodfellow. Leur diamètre vaut $d = 147 \pm 21 \mu\text{m}$ et l'angle de contact $\theta \approx 85^\circ \pm 5^\circ$ [Lag10]. La principale différence est la forte densité du métal, $\rho_s = 8960 \text{ kg/m}^3$.

3.2.2 Préparation de la goutte

A l'interface entre deux liquides non miscibles, on peut facilement former des gouttes entourées de grains [APAS13]. La formation de gouttes enrobées n'est pas plus difficile dans l'air, lorsqu'on dispose d'une poudre hydrophobe : une couche se forme spontanément sous la goutte lors du contact avec le tas, et elle s'étend progressivement à toute la goutte à partir du moment où celle-ci est mise en mouvement. Afin de former une couche relativement homogène, après l'avoir déposée sur un lit de grains tassés, nous forçons la goutte à parcourir un cercle d'un diamètre comparable au sien (typiquement 1 cm). La goutte est ensuite lâchée, et comme le lit est incliné et lisse, elle roule tout en se chargeant de grains. Après environ quatre centimètres, la goutte rejoint une surface lisse libre de tout grain où sa dynamique est observée.

3.2.3 Formes statiques, répartition des grains

Avant d'étudier la dynamique d'une goutte enrobée, intéressons-nous à sa morphologie. Lorsque les grains sont petits devant la longueur capillaire, ils ne déforment pas l'interface qui reste localement plane. S'ils sont assez dilués à la surface, la forme de la goutte n'est pas affectée et est donnée par l'équilibre entre pression de Laplace et gravité (voir introduction). On a vu précédemment que la goutte est totalement isolée de son substrat par les grains. Les propriétés de mouillage du substrat n'affectent donc pas le liquide, qui adopte la forme d'une goutte non mouillante. La figure 3.5 présente les mesures de hauteur de différentes gouttes enrobées effectuées par P. Aussillous lors de sa thèse [Aus02, AQ06], qui sont en très bon accord avec le résultat de l'intégration numérique de l'équation de Laplace (voir introduction, équation (7)).

La forme du liquide ne dépend alors pas des grains utilisés. En revanche, leur répartition à la surface en dépend, comme le montrent les figures 3.6(a)-(d). Pour des grains très lourds (comme le cuivre) ou avec un angle de contact élevé (billes de verre traitées superhydrophobes), les grains s'accumulent sous l'effet de la gravité dans la partie inférieure de la goutte. Lorsqu'on ajoute des grains, ils remontent progressivement jusqu'au sommet de la goutte. A l'inverse, pour des grains plus légers ou moins hydrophobes (spores de lycopes ou billes de verre silanisées), la répartition des grains dépend davantage de l'histoire de la formation de la goutte. Lorsqu'elle est seulement roulée sur un plan incliné, des trous apparaissent sur les côtés, qui correspondent à la partie de la goutte proche de l'axe de rotation qui ne touche donc pas le lit de grains. D'autres études montrent qu'il peut également y avoir une différence d'enrobage entre grains de même nature mais de taille différentes [MWLB09]. Diverses explications permettent de comprendre ces variations de répartition de la goutte. Il pourrait s'agir d'une compétition entre gravité et interactions capillaires entre grains. Vella et Mahadevan [VM05] ont montré que la force entre deux grains distincts d'une distance x à la surface d'un bain horizontal est d'ordre $\gamma d Bo^{5/2} \Sigma^2 x/a$, avec

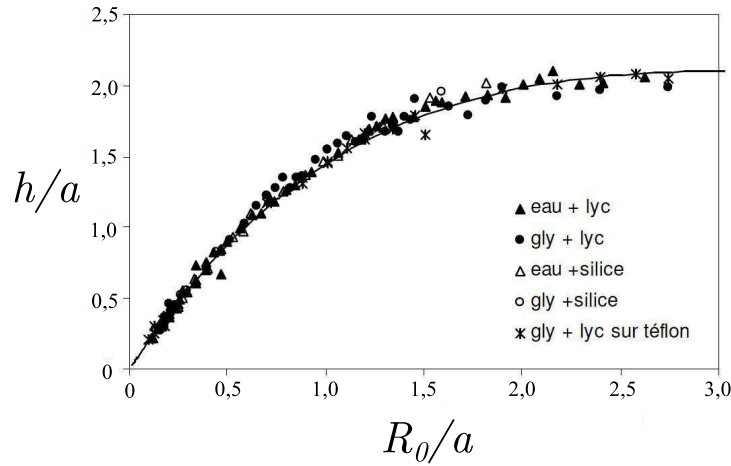


FIGURE 3.5 – Hauteur de gouttes enrobées en fonction de leur rayon initial $R_0 = (\frac{3\Omega}{4\pi})^{1/3}$ [Aus02, AQ06]. Les gouttes sont formées à partir d'eau ou de glycérol, ainsi que des lycopodes ou des particules de silice. La ligne correspond à l'intégration numérique de l'équation (7) (voir introduction), qui décrit bien la forme d'une goutte enrobée.

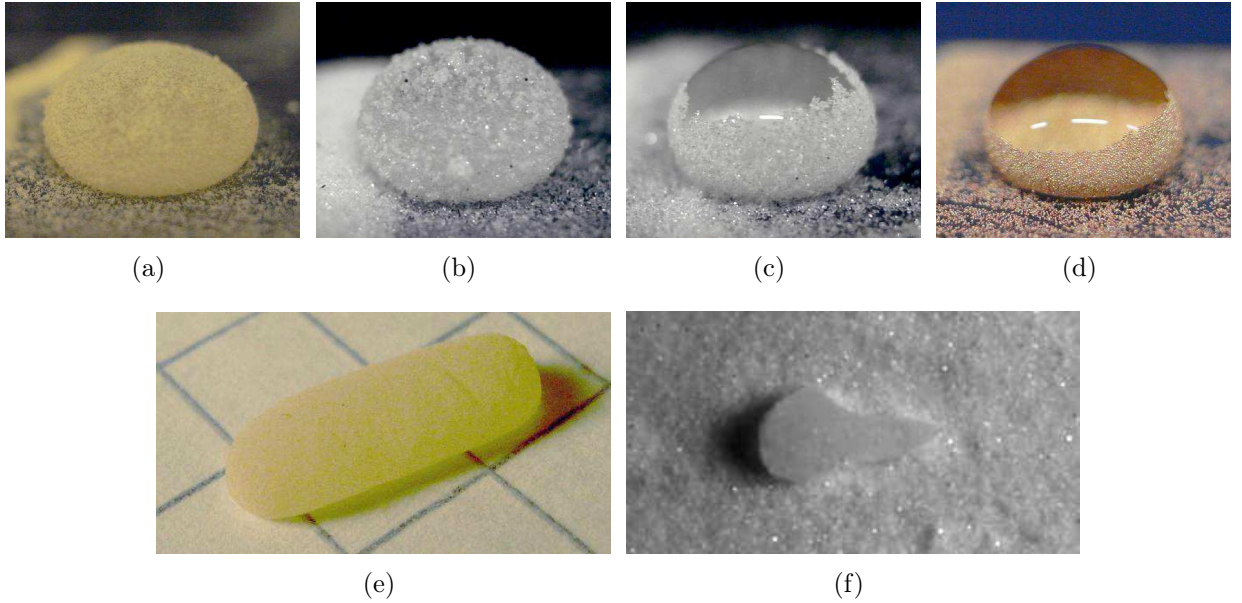


FIGURE 3.6 – (a)-(d) : Répartition des grains sur des gouttes de 100 μL après environ 4 cm d'enrobage : (a) lycopodes, (b) billes silanisées (hydrophobes, $d \approx 95 \mu\text{m}$, $\theta \approx 105^\circ$), (c) billes traitées superhydrophobes ($d \approx 95 \mu\text{m}$, $\theta \approx 167^\circ$) ou (d) billes de cuivre. Le même protocole a été utilisé pour former ces gouttes et la largeur des images correspond à 1 cm. (e)-(f) : Les formes sont différentes lorsque la goutte est très enrobée : la friction entre les grains domine alors la tension de surface. (e) Une goutte enrobée de lycopodes de 100 μL s'allonge dans la direction transverse au mouvement après de nombreux aller-retours (pour une distance totale de plusieurs mètres). Les carreaux font 5 mm de côté. (f) Lors de la fragmentation d'une grosse goutte enrobée (voir chapitre 5), la rupture d'un filament liquide couvert de grains forme une pointe qui ne se rétracte pas. Largeur de l'image : 2 cm.

le nombre de Bond $Bo = d^2/a^2 \ll 1$ et où $\Sigma = \frac{2(\rho_s/\rho_l)-1}{3} - \frac{\cos\theta}{2} + \frac{\cos^3\theta}{6}$ correspond au poids adimensionné du grain, diminué de la poussée d'Archimède. En considérant que $x \sim d$ et $\Sigma^2 < 10$, cette force est de l'ordre de 10^{-12} N, négligeable ici par rapport au poids d'ordre $\rho_s g d^3 \sim 0,01$ μ N. Le poids du grain peut être compensé par la force d'hystérésis de mouillage qui s'exerce sur le périmètre de contact liquide-solide, d'ordre $d \sin\theta$. Les grains se regroupent sous l'effet de la gravité si le poids dépasse cette force d'hystérésis, c'est-à-dire si $\rho_s g d^3 > \gamma d \sin\theta (\cos\theta_r - \cos\theta_a)$. Pour une bille silanisée ($\theta_a \approx 110^\circ$, $\theta_r \approx 100^\circ$) cela donne une force de l'ordre du micronewton, nettement supérieure à la gravité, alors que pour une bille superhydrophobe ($\theta_a \approx 171^\circ$, $\theta_r \approx 164^\circ$) la force d'hystérésis est beaucoup plus faible, du même ordre que le poids du grain. Plus généralement, le diamètre d^* pour lequel l'hystérésis compense tout juste le poids d'un grain est donné par :

$$d^* \sim a \sqrt{\frac{\rho_l}{\rho_s} \sin\theta (\cos\theta_r - \cos\theta_a)}. \quad (3.6)$$

En comparant le diamètre des grains à d^* , on peut comprendre les différences de répartition des grains : pour $d > d^*$, ils s'accumuleront sur le bas de la goutte, alors que dans le cas ou $d < d^*$, le poids est trop faible pour vaincre l'hystérésis de mouillage. Ce diamètre critique est grand pour les lycopodes (proche du millimètre) et pour les billes silanisées ($d^* \approx 400$ μ m), de façon cohérente avec les observations des images 3.6(a) et (b). Bien que d^* soit plus faible pour les grains superhydrophobes ($d^* \approx 100$ μ m), cette valeur reste supérieure à $d \approx 66$ μ m, diamètre de grains pour lesquels on observe néanmoins un regroupement des billes sur le bas de la goutte⁴. Davantage de mesures seraient nécessaires pour tester quantitativement cette interprétation, en particulier en contrôlant mieux les propriétés de mouillage : changer la taille des grains devrait permettre d'observer une transition entre ces deux répartitions de grains.

Enfin, si la densité des grains à la surface de la goutte atteint celle d'un empilement aléatoire compact en deux dimensions (environ 82% [Ber83]), il peut y avoir blocage des grains à la surface. La tension de surface devient alors négligeable et la friction entre grains domine. Le protocole utilisé pour enrober la goutte détermine alors la forme de celle-ci. La figure 3.6(e) illustre ce phénomène : de nombreux aller-retours ont conduit à une goutte très allongée dans la direction transverse, comme étudié lors de la thèse de G. Lagubeau [Lag10]. Cette forme cylindrique, très éloignée de la forme sphérique "minimale", est obtenue via l'ajout de nombreux grains à l'interface, ce qui déforme la goutte à partir du moment où l'on dépasse l'empilement compact. Plus généralement, lorsque la densité des grains à la surface de la goutte est grande, la tension de surface est négligeable et la forme est déterminée par la friction entre grains et donc par l'histoire de la goutte (figure 3.6(f)). Dans la suite des expériences, on se limitera à des densités de grains plus faibles afin de conserver une forme proche d'une goutte non mouillante usuelle, dominée par la tension de surface.

4. La même situation apparaît pour les billes de cuivre puisque leur diamètre vaut 150 μ m de diamètre et que $d^* \approx 400$ μ m.

3.3 Dynamique

Comme toutes les gouttes non mouillantes, les gouttes enrobées sont très mobiles. Intéressons-nous maintenant à la friction qui apparaît lors de leur mouvement. Comme dans les chapitres précédents, nous étudions le dévalement de ces gouttes lorsqu'elles sont placées sur un plan incliné d'un angle α . Le volume $\Omega = \frac{4}{3}\pi R_0^3$ de liquide est contrôlé et l'on mesure la vitesse terminale U atteinte après environ 2 mètres de dévalement (voir figure 3.7), en répétant l'expérience quatre fois pour chaque point de mesure.

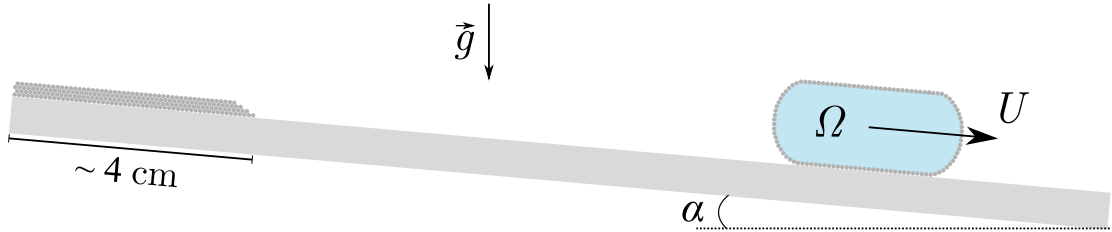


FIGURE 3.7 – Après un trajet d'environ 4 cm sur un lit tassé de grains, une goutte de volume Ω dévale une surface lisse inclinée d'un angle α . La vitesse terminale U de la goutte enrobée est mesurée en fin de parcours (après environ 2 m), à l'aide d'une caméra rapide.

3.3.1 Préliminaires : dévalement d'une goutte visqueuse

Gouttelette visqueuse

Dans le cas d'une gouttelette non mouillante visqueuse, les mouvements internes de la goutte correspondent globalement à un mouvement de rotation solide, comme prédit par Mahadevan et Pomeau [MP99]. Pour une goutte de petite taille ($R < a$), cette rotation n'a pas lieu dans la zone inférieure du liquide, zone où la dissipation a donc lieu. Son volume vaut environ l^3 où l est la taille de la partie inférieure de la goutte aplatie par la gravité, comme illustré par la figure 3.8(a). En supposant que la goutte conserve sa forme statique, cette taille résulte d'un équilibre entre le poids de la goutte qui tend à abaisser le centre de masse, et sa pression interne (la pression de Laplace) qui s'oppose à l'aplatissement de la goutte, d'où $\rho_l g R^3 = l^2 \gamma / R$, et donc :

$$l \sim \frac{R^2}{a}. \quad (3.7)$$

Il n'y a pas de dissipation dans la majeure partie de la goutte du fait de sa rotation solide et au niveau de la zone de dissipation, la vitesse vaut Ul/R (voir figure 3.8(a)). Dans le volume l^3 , un gradient d'ordre U/R se développe donc. On obtient ainsi la puissance dissipée par viscosité, compensée par la gravité en régime permanent :

$$\eta \left(\frac{U}{R} \right)^2 l^3 \sim \rho_l g R^3 U \sin \alpha, \quad (3.8)$$

On en déduit la vitesse de la goutte, en utilisant l'équation (3.7) :

$$U \sim \frac{\gamma a \sin \alpha}{\eta R}. \quad (3.9)$$

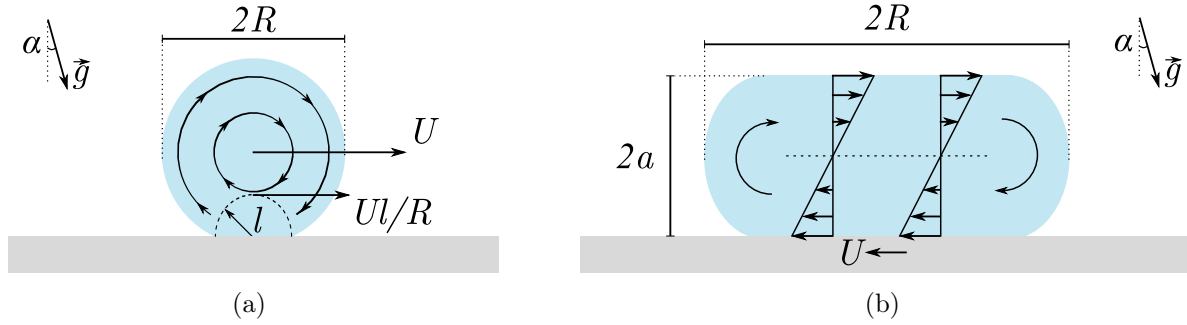


FIGURE 3.8 – Schéma du dévalement d’une goutte non mouillante visqueuse sur un substrat incliné d’un angle α . (a) Une petite goutte non mouillante en rotation solide, sauf dans une zone qui correspond au contact avec le solide, de taille l . (b) Roulement d’une grosse goutte visqueuse dans le référentiel de celle-ci.

Plus une goutte est petite plus elle dévale vite, ce qui est surprenant puisque le moteur du mouvement est la gravité ! Cela vient du fait qu’une petite goutte non mouillante possède une zone de contact avec son substrat réduite de par son faible poids, ce qui diminue également la dissipation visqueuse lorsqu’elle roule. Cette propriété est d’ailleurs exploitée par les pucerons : afin de faciliter leur transport, ils divisent les gouttes de miellat enrobées en plus petites gouttes [PRFM02].

Crêpe visqueuse

Pour une goutte plus grosse (figure 3.8(b)), c’est-à-dire $R > a$, la rotation fait apparaître un cisaillement sur l’épaisseur $2a$ de la flaque, comme développé au paragraphe 2.3.3. En suivant la démarche utilisée ci-dessus, la puissance dissipée dans la goutte par viscosité est équilibrée par la gravité :

$$\eta_l \left(\frac{U}{a} \right)^2 R^2 a \sim \rho_l g R^2 a U \sin \alpha. \quad (3.10)$$

La vitesse terminale est donc donnée par :

$$U_0 \sim \frac{\gamma}{\eta_l} \sin \alpha, \quad (3.11)$$

ce qui correspond au résultat obtenu au chapitre précédent. Cette équation présente la particularité de ne pas dépendre de l’accélération de la gravité : cette dernière se simplifie car elle fixe également l’épaisseur de la goutte qui correspond à l’échelle de dissipation.

Les équations (3.9) et (3.11) décrivent bien les vitesses terminales de gouttes visqueuses sur des substrats superhydrophobes [RQ99] (voir également le chapitre précédent, pour les grosses gouttes). Aussillous et Quéré [AQ01, AQ06] ont étudié le dévalement de gouttes enrobées formées à partir de différents mélanges eau-glycérol. Leurs résultats, présentés sur la figure 3.9, montrent que la dynamique de gouttes enrobées visqueuses est également correctement décrite par ces équations. Le coefficient numérique présent devant l’équation (3.11) dépend des détails de l’écoulement à l’intérieur de la goutte et en particulier de la condition aux limites en haut de la goutte : expérimentalement ce coefficient est intermédiaire entre celui obtenu pour une condition de surface supérieure solide (en translation

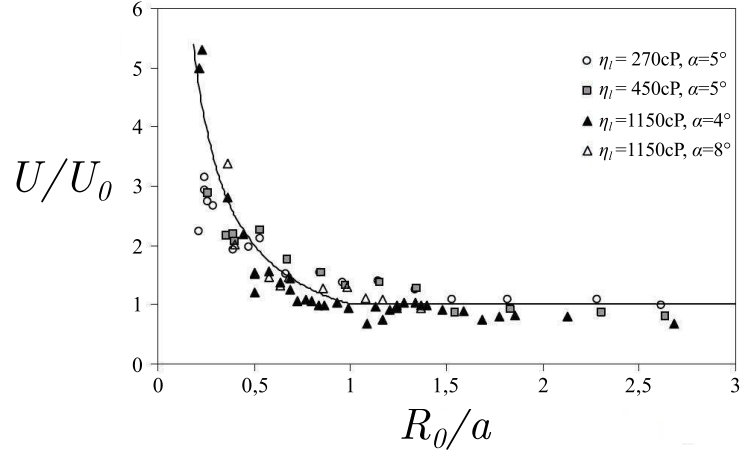


FIGURE 3.9 – Mesures de vitesse U de la goutte, normalisée par la vitesse d’une crêpe U_0 donnée par l’équation (3.11), en fonction du rayon initial $R_0 = (\frac{3\Omega}{4\pi})^{1/3}$ normalisé par la longueur capillaire (extrait de [AQ01, AQ06]). Les gouttes sont formées à partir de mélanges eau-glycérol et de lycopodes silanisés. Les équations (3.9) (pour $R_0 < a$) et (3.11) (pour $R_0 > a$) sont tracées successivement en noir.

au double de la vitesse de la goutte) et celui obtenu pour une condition de surface libre (similaire à celle obtenue pour des surfaces superhydrophobes) où les grains ne perturbent pas l’écoulement. Par ailleurs, cette équation est valable en toute rigueur seulement pour une nappe infinie de liquide : la présence de bords dans la goutte peut également affecter la dissipation visqueuse et modifier le préfacteur de l’équation (3.11).

Lorsque le plan est davantage incliné, la rotation de la goutte est assez forte pour déformer le liquide. Sous l’effet de la force centrifuge, la goutte se déstabilise par exemple sous une forme à deux lobes ou sous la forme d’un tore, comme illustré par la figure 3.10 [BS80, AQ04]. La déformation de la goutte se produit lorsque les forces d’inertie deviennent du même ordre que la tension de surface, c’est-à-dire lorsque le nombre de Weber

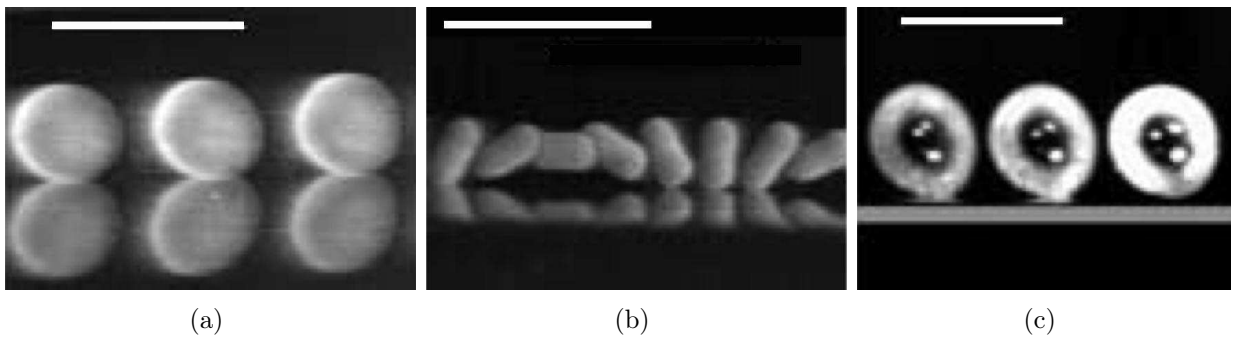


FIGURE 3.10 – Des gouttes de glycérol enrobées de lycopodes se déstabilisent à grande vitesse sous l’effet de la force centrifuge (d’après [AQ04]). Leur forme peut évoluer en disque (a), sous une forme à deux lobes (b) ou toroïdale (c). Le substrat est incliné de $\alpha = 35^\circ$ et les barres d’échelle indiquent 1 cm. Le rayon initial de la goutte et l’intervalle de temps Δt entre deux images valent respectivement : (a) $R_0 = 1$ mm, $\Delta t = 1,1$ ms ; (b) $R_0 = 1,9$ mm, $\Delta t = 1,5$ ms ; (c) $R_0 = 1,9$ mm, $\Delta t = 3$ ms.

$We = \rho_l U^2 R_0 / \gamma$ est de l'ordre de l'unité, ce qui correspond à une vitesse typique de 10 cm/s.

3.3.2 Gouttes peu visqueuses

Le modèle de Mahadevan-Pomeau reste valable tant que le liquide est suffisamment visqueux : en effet, pour une grosse goutte ($R > a$), le cisaillement doit s'établir sur toute l'épaisseur $2a$ de la goutte. Cela n'est possible que si la couche limite est totalement développée dans la goutte, c'est-à-dire que $\delta_{CL} \sim \sqrt{\eta_l R / \rho_l U} > 2a$, ce qui correspond à la condition sur le nombre de Reynolds dans la goutte :

$$Re = \frac{\rho_l U_0 R}{\eta_l} < \left(\frac{R}{a} \right)^2, \quad (3.12)$$

où U_0 est la vitesse de dévalement de la goutte, donnée par l'équation (3.11). Puisque la valeur de U_0 est connue, on peut développer cette équation et obtenir une condition sur la viscosité pour que les lois présentées précédemment restent valables :

$$\eta_l > \eta_c \sim \gamma \sqrt{\frac{\sin \alpha}{gR}}. \quad (3.13)$$

Pour une pente $\alpha = 2^\circ$ et une goutte de 100 μL , cette expression donne $\eta_c \approx 60 \text{ mPa.s}$, bien plus élevée que par exemple la viscosité de l'eau. La friction de gouttes dont la viscosité est plus petite que ce seuil a été jusqu'ici peu étudiée. Il existe des mesures expérimentales de la vitesse de dévalement de gouttes enrobées peu visqueuses [Aus02, VRKB05], mais aucun modèle n'a permis jusqu'ici d'expliquer ces résultats. Commençons par examiner les résultats expérimentaux obtenus pour la vitesse terminale de gouttes de faible viscosité (principalement de l'eau), faiblement enrobées par des lycopodes.

Influence de la viscosité

La figure 3.11 présente des mesures de vitesse de dévalement de goutte enrobées de lycopodes sur un plan incliné de $\alpha = 2,3^\circ$, pour différentes viscosités de mélanges eau-glycérol. On observe un bon accord avec l'équation 3.11 dans le régime visqueux, puis, à plus faible viscosité, un autre régime où la vitesse de la goutte est nettement plus faible que ce que prédirait cette loi. La transition entre ces deux régimes a lieu pour $\eta_c \approx 10 \text{ mPa.s}$, une valeur légèrement plus faible que celle prévue par l'équation (3.13). Cet écart peut provenir de la vitesse assez élevée, susceptible de provoquer une déformation de la goutte.

En dessous de cette valeur critique, la vitesse dépend moins fortement de la viscosité du liquide. De manière comparable aux résultats obtenus dans le cas d'un substrat super-hydrophobe (voir résultats sur le substrat A, dans le chapitre précédent), si l'on cherche une loi d'échelle pour ces faibles viscosités, le coefficient indiquant l'effet de la viscosité est proche de $1/3$, nettement inférieur à la pente -1 prédite par le modèle visqueux (équation (3.11)). Toutefois, on ne peut mesurer cette loi que sur une décade, il est donc utile de compléter ce résultat par d'autres observations afin de mieux comprendre ce régime.

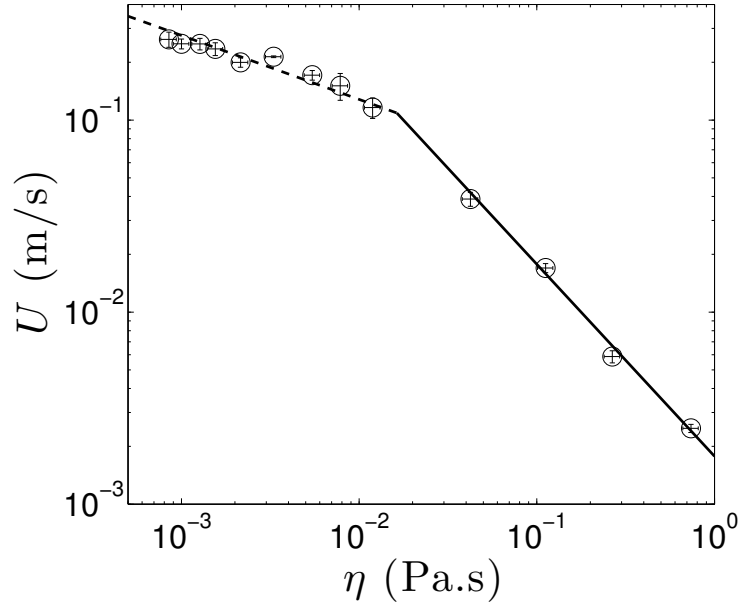


FIGURE 3.11 – Vitesse U de gouttes enrobées, en fonction de la viscosité du mélange eau-glycérol qui les constitue. Des lycopodes sont utilisés pour enrober la goutte. Chaque point correspond à la moyenne de quatre mesures. Pour toutes ces expériences, l'inclinaison du substrat vaut $\alpha = 2,3^\circ$ et les gouttes ont un volume $\Omega = 100 \mu\text{L}$. L'équation (3.11) est tracée en noir avec un préfacteur de 0,74 ; un ajustement en loi d'échelle pour les viscosités proches de celle de l'eau donne $U \sim 0,028 \eta_l^{-1/3}$, tracé en pointillés.

Formes de gouttes

Une goutte d'eau enrobée n'est pas déformée par rapport à sa forme statique à petit angle. Sa longueur (dans la direction du mouvement) augmente lorsque le substrat est davantage incliné et que la vitesse de dévalement augmente. La figure 3.12 présente les différentes formes observées lorsqu'on augmente l'inclinaison, et en particulier l'asymétrie qui apparaît au dessus de 0,5 m/s ($\alpha \approx 5^\circ$). Malgré les vitesses élevées atteintes, on n'observe pas les formes du régime visqueux (comparer les figures 3.10 et 3.12). Cela montre que la rotation interne dans la goutte est faible, et confirme qu'un autre modèle est nécessaire pour décrire le mouvement des gouttes d'eau. Ces formes sont semblables à celles des gouttes sur des surfaces superhydrophobes (voir chapitre 2.2.3) : d'abord une forme quasi-statique, puis une élongation dans la direction du mouvement, qui suggère une dissipation d'origine visqueuse.

On peut aussi remarquer sur la figure 3.13 que l'épaisseur du globule de tête reste proche de la hauteur de la goutte en statique quelle que soit la vitesse : pour le modèle, on considérera en première approximation que la goutte conserve une épaisseur constante de $2a$ et une surface d'ordre R^2 qui ne change pas lors du mouvement.

Influence du volume

Les expériences effectuées par P. Aussillous ont aussi porté sur la relation entre la vitesse de dévalement et le volume pour des gouttes d'eau. Les résultats sont reproduits en figure 3.14 et sont confirmés par nos mesures : tout comme la forme, la vitesse de dévalement dépend peu du volume de la goutte (en loi de puissance, on a tracé en pointillés $U \propto \Omega^{1/6}$).

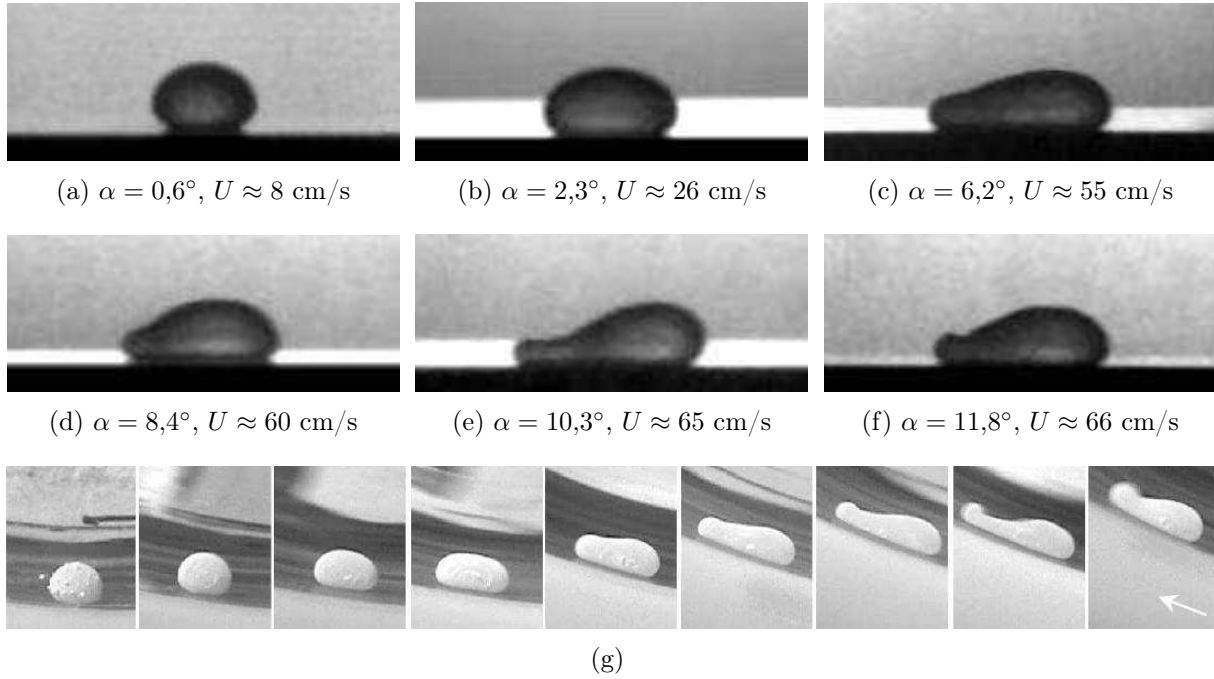


FIGURE 3.12 – (a)-(f) Formes de gouttes d'eau enrobées de lycopodes en fonction de l'inclinaison (et donc de leur vitesse). Les gouttes se déplacent vers la droite. Le volume est fixé à $\Omega = 50$ μ L et la largeur de chaque image correspond à 2 cm. (g) Des formes similaires ont été observées par P. Aussillous dans un tambour tournant (dans le sens de la flèche, la vitesse de rotation est croissante de gauche à droite) [Aus02].

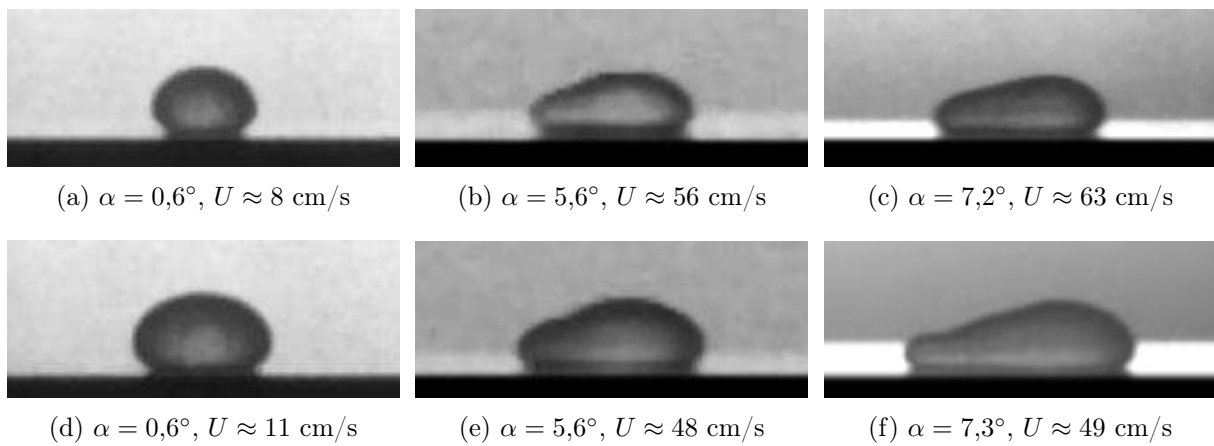


FIGURE 3.13 – Formes de gouttes d'eau enrobées de lycopodes de deux volumes différents, en fonction l'inclinaison α . Les gouttes ont un volume $\Omega = 50$ μ L pour (a)-(c), et $\Omega = 100$ μ L pour (d)-(e). La largeur des images correspond à 2 cm et les gouttes dévalent vers la gauche.

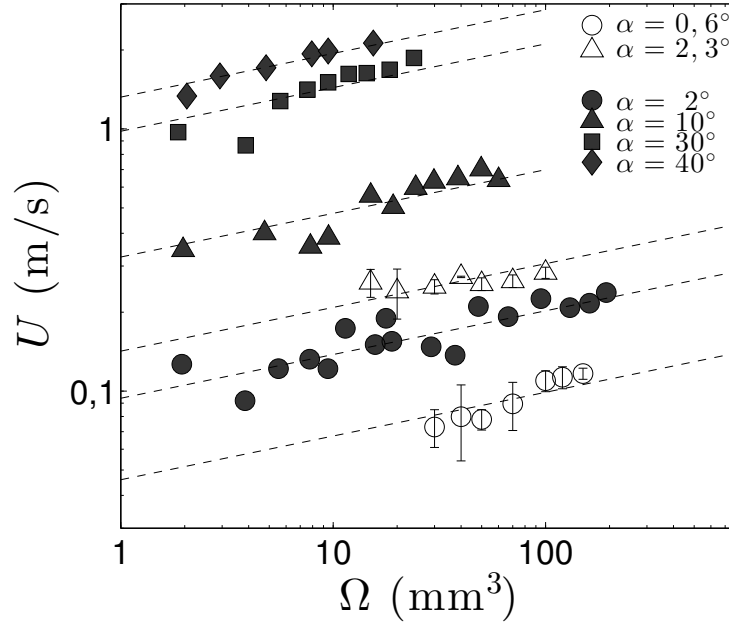


FIGURE 3.14 – Vitesse de dévalement U de gouttes d’eau enrobées de lycopodes et de volume Ω , pour différentes inclinaisons α . Les symboles pleins correspondent aux mesures effectuées par P. Aussillous [Aus02] avec des lycopodes silanisés. La loi d’échelle $U \propto \Omega^{1/6}$ est tracée en pointillés pour chaque série de données.

Il est intéressant de noter que cette faible dépendance en volume est valable autant pour les petites gouttes que pour les grosses gouttes, bien que dans la suite nous nous concentrerons sur le régime $R > a$.

Mobilité de la goutte

Les billes liquides sont des objets très mobiles. En effet, dès que le substrat est incliné, la goutte se met en mouvement : pour des gouttes enrobées de lycopodes, dès que l’inclinaison dépasse environ $0,3^\circ$, la goutte atteint une vitesse de l’ordre de la dizaine de centimètres par seconde. La figure 3.15 présente la vitesse terminale U en fonction du sinus de l’inclinaison. Deux volumes différents sont utilisés : $\Omega = 50 \mu\text{L}$ et $\Omega = 100 \mu\text{L}$. Comme observé précédemment, cette différence de volume ne produit pas une différence notable de vitesse aux petits angles. Sans surprise, la vitesse augmente lorsque l’angle augmente. En revanche, on note un comportement différent de celui observé pour une surface recouverte de lycopodes collés (substrat C, voir chapitre 2.2.3) : au lieu de croître linéairement avec l’angle, la vitesse croît moins rapidement. Une goutte enrobée présente donc une dynamique différente d’une goutte dévalant un substrat de grains collés. En loi d’échelle, le meilleur ajustement des données expérimentales donne en loi de puissance $U_0 \sin^\beta \alpha$, avec $\beta \approx 0,65 \pm 0,05$ et $U_0 \approx 2,7 \text{ m/s}$.

Une autre spécificité de la dynamique de gouttes enrobées apparaît à vitesse élevée. Les points obtenus pour les deux volumes ne se superposent plus à partir de $\alpha \approx 6^\circ$ lorsque la vitesse des gouttes de $100 \mu\text{L}$ atteint un palier. Ce palier est aussi observé sur les gouttes de $50 \mu\text{L}$, pour une valeur plus grande de la vitesse. Dans les deux cas, cela correspond à une élongation de la goutte, qui apparaît à ces vitesses élevées. Si la surface inférieure de la goutte augmente, la friction augmente alors également : comprendre l’élongation pourrait

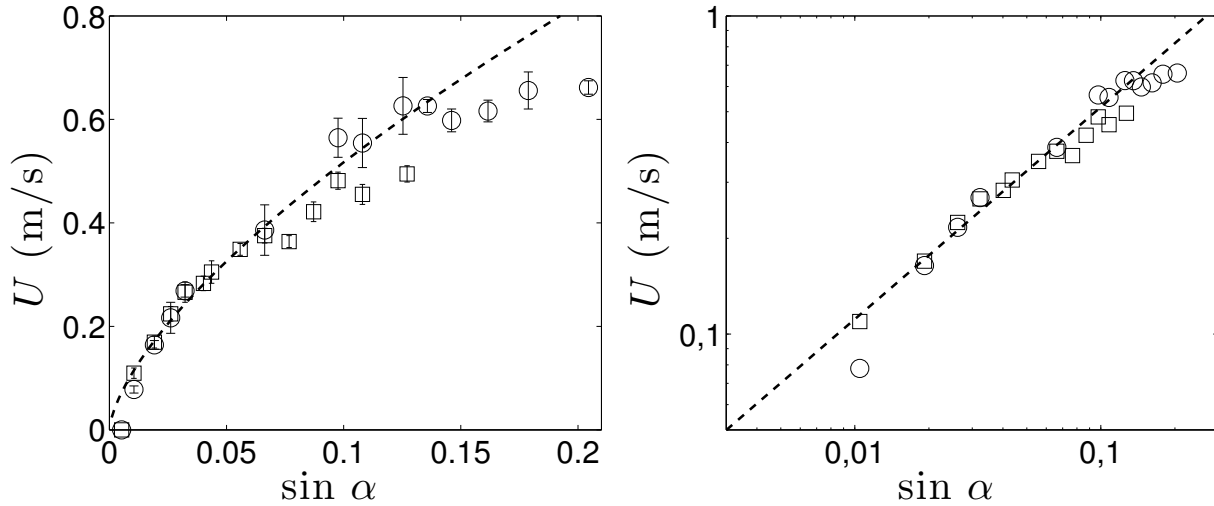


FIGURE 3.15 – Vitesse U de gouttes d’eau enrobées de lycopodes en fonction du sinus de l’inclinaison α du substrat, en échelles linéaires et logarithmiques. Le volume vaut $\Omega = 50 \mu\text{L}$ (ronds) ou $\Omega = 100 \mu\text{L}$ (carrés) ; les pointillés montrent l’ajustement $U = 2,4 \sin^{2/3} \alpha$.

permettre d’expliquer ce palier. Par ailleurs, comme notre protocole fixe la densité de grains présents initialement, la déformation de la goutte augmentant sa surface, les grains se retrouvent plus dilués. Non seulement cette dilution des grains peut affecter la vitesse de dévalement de la goutte, mais elle finit par provoquer un contact entre le liquide et son substrat, ce qui met fin au mouvement de la goutte lorsqu’elle atteint une vitesse trop élevée, ce qui se produit dans notre cas pour $\alpha > 8^\circ$ pour les gouttes de $100 \mu\text{L}$, et pour $\alpha > 12^\circ$ pour celles de $50 \mu\text{L}$. La figure 3.13 montre que les formes adoptées par ces gouttes sont comparables : en particulier, elles s’étirent proportionnellement à leur taille. Toutes ces gouttes s’enrobent sur la même distance, ce qui implique⁵ que la densité initiale de grains est plus faible pour $\Omega = 100 \mu\text{L}$ que pour $\Omega = 50 \mu\text{L}$. Il est donc logique que les gouttes de plus grand volume résistent moins à l’étirement que leurs petites soeurs.

Bilan de ces résultats

Les observations expérimentales sur le dévalement de gouttes enrobées de lycopodes ont révélé que pour des liquides peu visqueux :

- La vitesse décroît légèrement avec la viscosité du liquide (typiquement $U \propto \eta_l^{-1/3}$).
- Le volume de la goutte influe peu sur son dévalement : il existe une faible croissance de la vitesse lorsque le rayon de la goutte augmente.
- L’angle d’inclinaison du substrat est le facteur dominant dans la vitesse terminale, et la loi est non linéaire (l’ajustement donne $U \propto \sin^{0,65} \alpha$).

L’ensemble n’est pas sans rappeler le comportement observé sur certaines surfaces superhydrophobes (voir substrat A, dans le chapitre précédent), où la dissipation a lieu dans une couche limite visqueuse à l’intérieur du liquide. Cette forme de dissipation a également été observée en mouillage partiel, lorsque l’angle de contact est élevé et l’hystérésis faible de sorte que la goutte dévale à haut Reynolds [PSH13]. Commençons par un rappel de ce modèle.

5. Nous étudierons plus en détail la quantité de grains emportée par une goutte dans le chapitre 5.

3.3.3 Modèle de couche limite

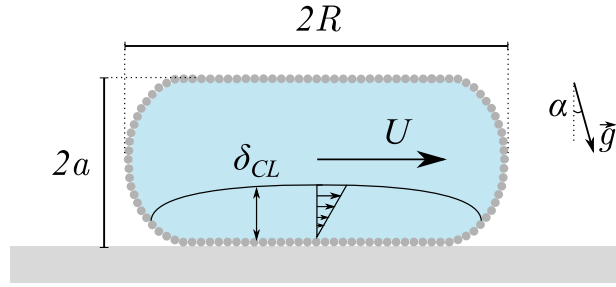


FIGURE 3.16 – Schéma du mouvement d’une goutte enrobée peu visqueuse. La dissipation a lieu dans une épaisseur δ_{CL} de l’ordre de la couche limite visqueuse.

Nous avons vu que pour de grosses gouttes visqueuses, la dissipation avait lieu sur toute l’épaisseur de la goutte. Lorsque la viscosité est inférieure à η_c , la couche limite n’est plus développée sur la totalité de l’épaisseur. Si l’on considère que la dissipation a lieu sur une épaisseur de l’ordre de cette couche limite (voir schéma 3.16), on obtient une puissance $\eta R^2 \delta_{CL} (U/\delta_{CL})^2$, où $\delta_{CL} \sim \sqrt{\eta R/\rho_l U}$. Dans le cas d’une goutte d’eau dévalant à $U \sim 0,1$ m/s, l’épaisseur de la couche limite δ_{CL} est de l’ordre de la centaine de microns, nettement inférieure à l’épaisseur de la goutte. En équilibrant cette puissance avec celle fournie par l’énergie potentielle $\rho_l g R^2 a U \sin \alpha$, on obtient l’ordre de grandeur de la vitesse terminale U_{CL} :

$$U_{CL} \sim \left(\frac{\gamma g R}{\eta_l} \right)^{1/3} \sin^{2/3} \alpha. \quad (3.14)$$

Cette expression rend bien compte des dépendances observées pour le rayon : en considérant que $R \sim \sqrt{\Omega/a}$, on ajuste la loi $U \propto R^{1/3} \sim \Omega^{1/6}$ sur les séries de données de la figure 3.14. De même, l’ajustement en loi d’échelle de l’influence de l’inclinaison donne un coefficient $\beta = 0,65$, très proche du comportement en $\sin^{2/3} \alpha$ prédit par l’équation (3.14). En traçant l’ajustement de cette expression sur la courbe 3.15, on peut ainsi évaluer la vitesse caractéristique à 2,4 m/s. Cette valeur est proche de $(\gamma g R/\eta_l)^{1/3} \approx 1,1$ m/s avec les grandeurs de l’eau, bien que légèrement supérieure, ce qui est cohérent dans la mesure où le préfacteur numérique dans l’expression de δ_{CL} est généralement supérieur à l’unité [Sch79]. Par ailleurs, la courbe 3.11 montre que la vitesse décroît avec la viscosité selon un coefficient en loi de puissance sur η_l de $-1/3$ correspondant bien à la loi $U \propto \eta_l^{-1/3}$. Enfin, la force de friction F_{CL} devient du même ordre que la tension de surface γR lorsque la vitesse atteint $(\gamma^2/\eta_l \rho_l R)^{1/3}$, de l’ordre du mètre par seconde pour l’eau. D’après la figure 3.12, l’élongation de la goutte apparaît lorsque la vitesse dépasse environ 0,5 m/s, ce qui est compatible avec cette vitesse caractéristique. En outre, ce seuil décroît avec le rayon, ce qui est également cohérent avec les différences de palier de vitesse pour des gouttes de tailles différentes observés sur la figure 3.15. L’équation (3.14) permet donc d’interpréter la majeure partie de nos observations.

3.3.4 Influence des grains

Maintenant que nous avons étudié le comportement de gouttes enrobées avec des lycopodes, intéressons-nous à l’influence du choix des grains sur la dynamique de la goutte. Les lycopodes sont très peu denses et ont une petite taille, ce qui a motivé leur choix comme

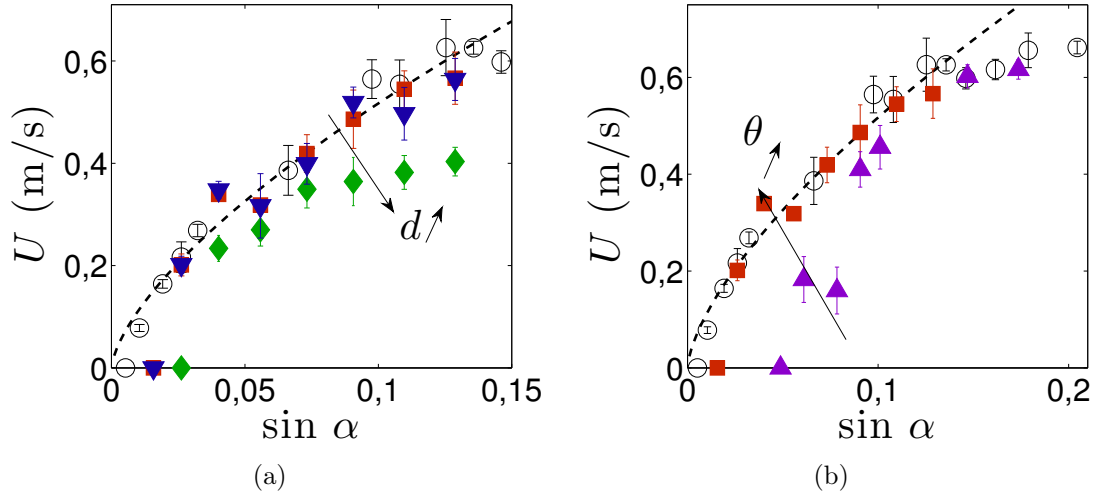


FIGURE 3.17 – Vitesse U de gouttes d’eau enrobées, en fonction du sinus de l’inclinaison α du substrat, pour différents grains. (a) Effet de la taille des grains, pour des billes de verre superhydrophobes ($\theta = 167^\circ$) de diamètre $d \approx 68 \mu\text{m}$ (triangles bleus), $d \approx 95 \mu\text{m}$ (carrés rouges) ou $d \approx 167 \mu\text{m}$ (losanges verts). (b) Effet de l’angle de contact pour des billes de verre hydrophobes (triangles violets, $\theta = 105^\circ$) ou superhydrophobes (carrés rouges, $\theta = 167^\circ$) de même diamètre $d \approx 95 \mu\text{m}$. Dans les deux figures, les ronds noirs correspondent aux lycopodes ($d \approx 30 \mu\text{m}$, $\theta \approx 145^\circ$), le volume des gouttes vaut $\Omega = 50 \mu\text{L}$ et les pointillés représentent $U = 2,4 \sin^{2/3} \alpha$.

grains de référence. Si la taille et la densité des grains augmente, nous observons un comportement très similaire. La courbe 3.17(a) présente les vitesses de dévalement de gouttes enrobées avec des billes de verres superhydrophobes pour différentes tailles. Pourtant, une différence survient : il est un peu plus difficile de mettre en mouvement la goutte puisque il est nécessaire de dépasser un angle α_{\min} pour la mettre en mouvement, un phénomène qui ressemble à de l’hystérésis de mouillage. En revanche, une fois la goutte lancée, l’équation (3.14) décrit correctement la vitesse terminale de la goutte, qu’elle soit enrobée de lycopodes ou de petites billes de verres ($d < 150 \mu\text{m}$). Notons que la répartition initiale de ces grains est pourtant différente, comme illustré par la figure 3.6. Cette observation est cohérente avec le modèle précédent qui place la dissipation à l’intérieur de la goutte : la taille et la position des grains n’influent donc pas sur la dynamique de la goutte, tant que la masse totale des grains est faible par rapport à la masse de liquide qui intervient dans la dissipation. En ordre de grandeur, cette condition s’écrit $\phi_s \rho_s d < \rho_l \delta_{CL}$ et notre modèle reste valable lorsque d est inférieur à une centaine de microns. Il est donc logique que les grains de grand diamètre (losanges verts, $d \approx 167 \mu\text{m}$) s’écartent des résultats précédents : une fraction de l’énergie de pesanteur sert à les mettre en mouvement puis elle est dissipée par la friction entre grains, ce qui diminue finalement la mobilité de la goutte enrobée.

On peut également s’interroger sur l’influence de l’angle de contact des grains sur la dynamique d’une goutte enrobée. Pour cela, nous avons testé des grains de même diamètre, mais d’angles de contact différents : soit des billes hydrophobes ($\theta \approx 105^\circ$), soit des billes superhydrophobes ($\theta \approx 167^\circ$). La figure 3.17(b) montre la mobilité de ces gouttes : on y voit que la valeur de $\sin \alpha_{\min}$ augmente lorsque θ diminue. Comme précédemment, la dynamique semble ensuite être proche de celle observée avec les lycopodes au-dessus de cet angle de départ. On observe d’ailleurs le même palier de vitesse que pour ces derniers à

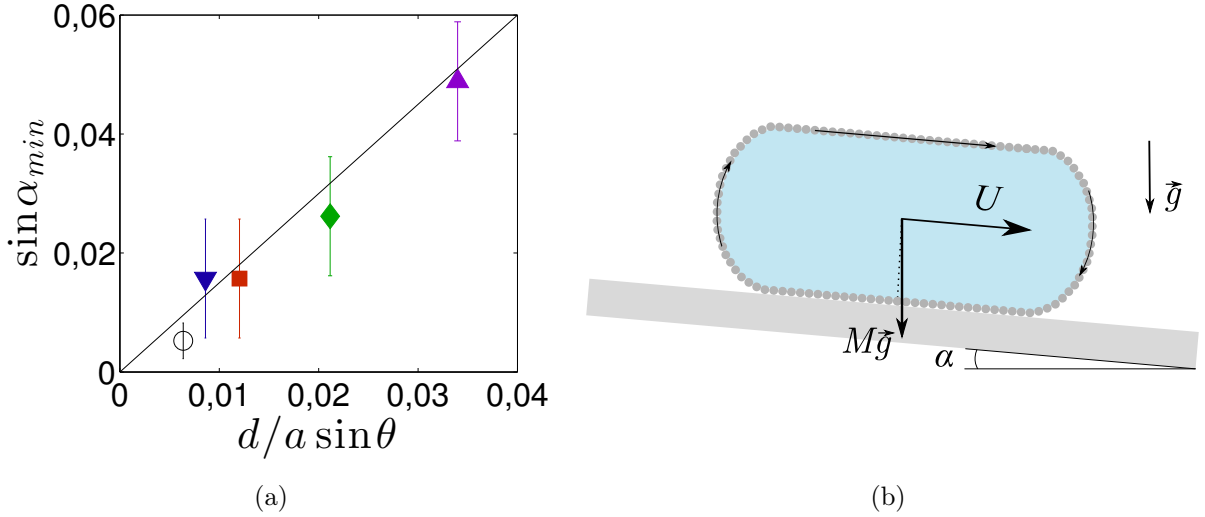


FIGURE 3.18 – (a) Loi empirique de démarrage de la goutte : l’angle de démarrage est proportionnel à $\frac{d}{a} \sin \theta$, avec un coefficient 1,5 (droite noire). Les symboles correspondent à ceux utilisés dans la figure 3.17. (b) Pour $\alpha > \alpha_{min}$, le moment du poids met en mouvement la goutte enrobée, ce qui se traduit par une rotation solide de l’enveloppe de grains.

haute inclinaison.

Le mouvement de la goutte n’a lieu que si l’inclinaison du substrat dépasse une valeur α_{min} , qui dépend du type de grains, comme on l’a vu sur les figures 3.17(a) et 3.17(b). Pour les grains assez légers, la condition de démarrage est seulement une barrière minimale à franchir, mais n’a ensuite pas d’influence lorsque la goutte est mise en mouvement puisque les données se superposent dès que le mouvement a lieu (pour $\sin \alpha > 0,016$). Ce comportement diffère de ce que l’on observerait pour une force du type d’une hystérésis de mouillage, qui resterait toujours présente lors du mouvement : il serait nécessaire de retrancher la valeur de l’hystérésis au poids, c’est-à-dire de soustraire à $\sin \alpha$ la valeur $\sin \alpha_{min}$ pour laquelle la goutte se met en mouvement. Cet angle de départ pourrait être dû au frottement solide entre le grain et le substrat. Dans ce cas, le début du mouvement aurait lieu pour $\tan \alpha_{min} = \mu$, avec un coefficient de friction solide qui vaudrait donc typiquement $\mu \sim 0,01$, nettement inférieur à celui attendu pour un contact sec ($\mu = 0,1 - 1$). D’une part, lorsqu’on change la taille des grains (ou leur traitement de surface), on obtient des valeurs différentes de α_{min} alors qu’on devrait obtenir des coefficients de friction sensiblement égaux. D’autre part, des grains sans goutte restent immobiles sur le substrat incliné lors de toutes nos expériences (au moins jusqu’à $\alpha = 15^\circ$), c’est-à-dire à un angle très supérieur à α_{min} . On en déduit que μ est supérieur à $\tan \alpha$ et qu’il n’y a donc pas de glissement au niveau du contact entre le substrat et les grains : le mouvement de l’enveloppe de grains de la goutte enrobée est un mouvement de roulement sans glissement⁶. Empiriquement, on constate que $\sin \alpha_{min}$ augmente proportionnellement à $d \sin \theta / a$ (voir figure 3.18(a)), ce qui revient à dire que le début de la rotation a lieu lorsque le moment du poids est décalé d’une longueur proche de la zone mouillée d’un grain⁷ (figure 3.18(b)). Enfin, notons

6. On peut aussi imaginer que ce sont les grains qui roulent sans glisser, ce qui réduirait encore la friction au niveau de l’interface [EJPL13].

7. Cette condition correspond à considérer la goutte enrobée comme un solide avec des facettes de taille $d \sin \theta$. On retrouve le cas idéal d’une goutte non mouillante lorsque d tend vers 0.

que G. Lagubeau [Lag10] a montré pendant sa thèse qu'il est plus difficile de mettre des gouttes très enrobées (c'est-à-dire proche du blocage des grains) en mouvement : il existe donc également un effet de la densité des grains à la surface lorsque celle-ci est proche de la saturation. Afin de mieux comprendre α_{min} , il faudrait identifier le phénomène qui, malgré la nature liquide de la goutte (il existe un gradient de pression d'ordre $\rho_l g R \sin \alpha$ entre les deux extrémités de la goutte), empêche son mouvement à très petit angle ($\alpha < \alpha_{min}$).

3.4 Friction de gouttes non mouillantes : bilan

3.4.1 Gouttes enrobées

Au delà d'un angle minimum pour la mettre en mouvement (de l'ordre de quelques degrés au plus), une goutte enrobée dévale un plan incliné avec des vitesses de l'ordre du mètre par seconde. L'étude expérimentale de la vitesse terminale atteinte par des gouttes faiblement enrobées a révélé que pour des grains de petite taille, la nature et la répartition initiale des grains n'influe pas sur la dynamique de celles-ci : la dissipation a lieu à l'intérieur du liquide, sur une épaisseur de l'ordre de la couche limite visqueuse.

Ce résultat reste valable tant que la masse des grains est petite devant celle du liquide qui intervient dans la dissipation visqueuse. Pour des grains plus gros, la friction augmente, probablement du fait des frottements entre grains. Une étude du comportement de la coque de grains est nécessaire pour mieux comprendre ce régime de gros grains ainsi que celui où la densité à la surface de la goutte est proche du blocage, où les phénomènes dissipatifs typiques des milieux granulaires dominant. On peut en particulier envisager des expériences portant sur l'influence de la densité de grains à la surface de la goutte sur la friction de gouttes enrobées.

Or une dissipation de couche limite visqueuse a été aussi observée pour d'autres gouttes non mouillantes, comme décrit par les chapitres précédents. Nous nous attachons maintenant à comparer les différentes frictions observées en mouillage nul.

3.4.2 Superhydrophobie et gouttes enrobées

Dans le cas des surfaces superhydrophobes (chapitre 2), nous avons observé le même type de loi pour le dévalement de gouttes visqueuses : le roulement de la crête visqueuse cisaille le liquide sur son épaisseur d'ordre a . Lorsque la viscosité diminue, en fonction du contraste de viscosité $\eta_l h / \eta_a R$ et du nombre de Reynolds $Re = \rho_l R U / \eta_l$, nous observons une friction soit dans l'air sous la goutte (si $Re > (\eta_l h / \eta_a R)^{-2}$), soit dans une couche limite dans la goutte.

Notons tout d'abord que la loi de friction d'une goutte enrobée de lycopodes est différente de celle sur un substrat de lycopodes collés (substrat C, dans le chapitre précédent) où U varie linéairement par rapport à l'inclinaison α , alors que les vitesses de dévalement sont comparables dans les deux situations (typiquement, $U \approx 0,5$ m/s pour $\sin \alpha \approx 0,1$). Plus généralement, si l'on considère une goutte sur un substrat superhydrophobe de grains, vu la taille des grains que nous avons utilisés (nettement supérieure au micron), d'après le diagramme 2.18, nous ne devrions pas observer une friction à l'intérieur de la goutte mais

plutôt un régime de dissipation dans l'air, sur l'épaisseur des rugosités (ici, de l'ordre du diamètre d des grains) :

$$F_a \sim \eta_a \frac{U}{d} R^2. \quad (3.15)$$

Toutefois, la fraction de surface d'une goutte enrobée en contact avec les grains est très grande (par rapport au faible contact solide-liquide résiduel dans le cas d'une surface superhydrophobe) et le liquide est donc moins susceptible de glisser en bas de la goutte, ce qui favorise la dissipation à l'intérieur de la goutte⁸. Il est intéressant de remarquer qu'aux grands angles, une goutte enrobée est donc moins mobile que la même goutte sur un substrat formé des mêmes grains agglomérés, alors qu'aux petits angles⁹, cette tendance s'inverse (voir figure 3.19).

Lorsqu'on compare la dissipation à l'intérieur d'une goutte enrobée par rapport au cas où le liquide dévale un substrat superhydrophobe avec une petite échelle de rugosité (tel que $Re < (\eta h / \eta_a R)^{-2}$, par exemple pour le substrat A étudié précédemment), elles présentent de fortes similitudes : la même famille de formes est observée, et la même force visqueuse liée à la dissipation à l'intérieur de la goutte décrit la mobilité de ces gouttes :

$$F_{CL} \sim \sqrt{\eta_l \rho_l} (RU)^{3/2}. \quad (3.16)$$

La vitesse d'une goutte enrobée est cependant environ deux fois plus faible que la vitesse observée précédemment au même angle α sur le substrat A. Cette différence dans le préfacteur présent devant l'équation (3.16) peut avoir plusieurs origines : dans le cas superhydrophobe, le contact solide se résume à la surface inférieure de la goutte (et même à une fraction seulement de celle-ci), alors que les grains sont présents partout autour de la goutte et dans la goutte, puisqu'une partie des grains est plongée dans le liquide, ce qui augmente la surface de contact liquide-solide. La dissipation est plus grande puisqu'elle a lieu sur une surface plus étendue. Par ailleurs, la recirculation à l'intérieur de la goutte peut également être affectée par la présence de grains à l'interface, d'autant plus que la "coque" de grains opère un mouvement proche de la rotation solide lors du mouvement. Ainsi, étudier la dynamique des grains à la surface d'une goutte enrobée peut être un premier pas pour comprendre la différence de mouvements internes entre ces deux exemples de gouttes non mouillantes.

8. On peut aussi imaginer que les grains soient eux-même mis en mouvement avec la goutte, mais on observerait alors un frottement solide-solide, proportionnel à la projection du poids de la goutte sur la normale du plan incliné, ce que ne décrivent pas nos observations.

9. A faible inclinaison, il faut toutefois rester prudent quant au rôle joué par les angles minimum pour que la goutte se mette en mouvement : α_{min} pour la goutte enrobée et angle d'hystérésis de mouillage sur la surface superhydrophobe.

3.4.3 Dissipation à des interfaces variées

Lorsque sa vitesse est faible, une goutte en caléfaction est également soumise à une force¹⁰ bien décrite par l'équation (3.16), bien qu'il existe alors également une dissipation dans la couche limite dans l'air qui entoure la goutte, décrite par la même loi d'échelle $F \sim (RU)^{3/2}$, qui se superpose à la dissipation interne (voir chapitre 1). Il est intéressant de comparer la dissipation qui a lieu dans ces trois situations qui, bien que proches, présentent des différences majeures aux interfaces : évaporation et absence totale de contact pour la caléfaction, faible contact avec un solide pour la superhydrophobie, contact important avec des grains mobiles pour les gouttes enrobées. La figure 3.19 compare ainsi les forces obtenues dans chacun de ces cas et montre que pour la même vitesse de déplacement d'une goutte, la friction est bien plus élevée pour une goutte sur une surface superhydrophobe et a fortiori pour une goutte enrobée que pour une goutte en caléfaction. Dans ce dernier cas, la friction est suffisamment faible pour être comparable à la friction de l'air ; cette dernière devient d'ailleurs dominante à grande vitesse, ce qui se traduit par une force proportionnelle à U^2 , un régime visible sur la figure 3.19.

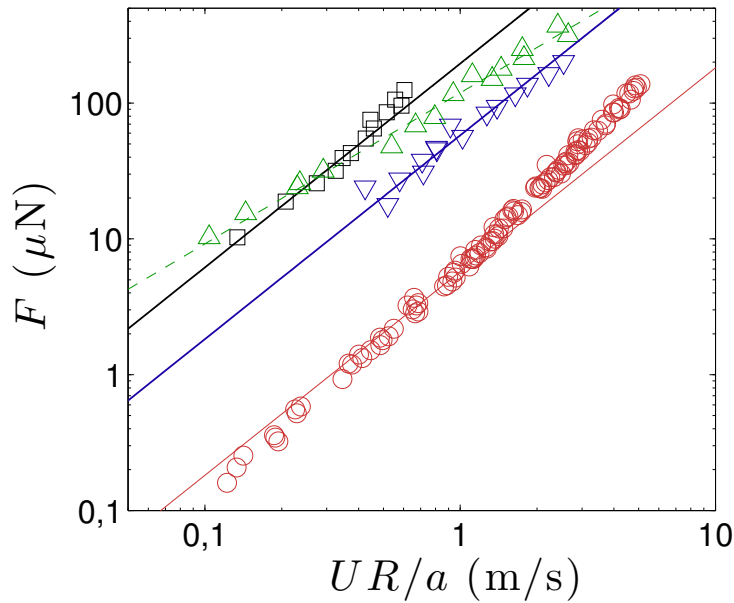


FIGURE 3.19 – Force de friction F mesurée en fonction de la vitesse terminale U (multipliée par un facteur de taille R/a). Les carrés noirs correspondent au dévalement de gouttes enrobées, les triangles à une goutte sur un substrat superhydrophobe (bleus pour le substrat A et verts pour le substrat B du chapitre précédent), et les ronds rouges à une goutte en caléfaction. Il s'agit de gouttes d'eau de volume $\Omega = 100 \mu\text{L}$, sauf en caléfaction où le rayon des gouttes d'azote varie entre 0,5 mm et 4,6 mm. Les lois de friction correspondantes ont été tracées pour chacune de ces situations : F_{CL} en traits pleins et F_a en pointillés.

10. Si l'on applique le modèle à deux couches du paragraphe 2.4.1 à la caléfaction, vu que le film de vapeur est épais par rapport aux rugosités typiques d'une surface superhydrophobe on s'attend à observer une dissipation visqueuse dans la couche de vapeur, d'après l'équation (2.21). Mais ce régime n'est pas observé ce qui montre le rôle primordial de l'écoulement dû à l'évaporation, qui cisaille la base de la goutte.

Malgré les similitudes de formes en statique, le comportement dynamique des gouttes non mouillantes change en fonction du contact résiduel qui existe avec leur substrat. Si l'on impose une force motrice (par exemple, comme dans nos expériences, le poids), la vitesse atteinte sera d'autant plus élevée que le contact avec le solide est réduit : plus grande en caléfaction que sur une surface superhydrophobe¹¹, et plus petite dans le cas d'une goutte enrobée. Cette extrême dépendance aux conditions à l'interface avec l'extérieur de la goutte provient d'une dissipation qui se produit près de celle-ci, dans une épaisseur de liquide de l'ordre de la centaine de microns.

11. La généralisation utilisée pour cette comparaison suppose que la dissipation a lieu dans la goutte, c'est-à-dire que les textures sont suffisamment petites ($Re < (\eta h / \eta_a R)^{-2}$). Si la dissipation a lieu dans l'air sous la goutte, on peut avoir une force plus importante que pour une goutte enrobée (à faible α).

Deuxième partie

Dynamiques de fronts

La terre ouvre ses cavités, l'eau la parcourt tout entière, à l'intérieur et à l'extérieur, par-dessus et par-dessous, par des veines qui la traversent comme des liens.

PLINE L'ANCIEN, *Histoire Naturelle*

Chapitre 4

Conditions d'imprégnation d'une poudre

Sommaire

4.1	Prologue	96
4.1.1	Imprégnation de milieux poreux	96
4.1.2	La montée capillaire	97
4.1.3	Des liquides et des grains	99
4.2	Imprégnation de grains : cas monodisperse	100
4.2.1	Méthodes expérimentales	100
4.2.2	Angle critique d'imprégnation	102
4.2.3	Description théorique	103
4.3	Polydispersité	107
4.3.1	Exemple élémentaire de polydispersité	107
4.3.2	Dispositif expérimental	108
4.3.3	Modélisation	109
4.4	Forçage hydrostatique	111
4.4.1	Observations expérimentales	111
4.4.2	Un peu de théorie	112
4.4.3	Comparaison avec l'expérience	114
4.5	Défauts dans l'empilement	115
4.5.1	Mesures de compacité	115
4.5.2	Interprétation	116
4.6	Conclusion	117

Ce travail a été réalisé avec Héloïse Cockenpot, en collaboration avec Marco Ramaioli du Nestlé Research Center (Lausanne).

Couramment, lorsque de l'eau tombe sur un tas de sable, elle l'envahit spontanément. Au contraire, on a vu au chapitre précédent que des grains hydrophobes ne sont pas imprégnés, et qu'on observe la formation d'une goutte enrobée. Ce chapitre étudie la condition de mouillage nécessaire à l'imprégnation d'une poudre, qui est le contraire de la condition pour former une goutte enrobée.

4.1 Prologue

4.1.1 Imprégnation de milieux poreux

Lorsqu'une goutte est déposée sur un solide, elle s'étale sur le solide en minimisant les énergies de surface associées. Plus l'angle de contact avec le solide diminue, plus la surface de contact avec le solide augmente. Ce même mécanisme d'étalement peut donner lieu à l'imprégnation spontanée lorsque le solide est un matériau poreux, comme l'illustre le cas courant de la figure 4.1(a). Il s'agit d'un phénomène très général, que l'on rencontre dans une grande variété de situations.



(a)



(b)

FIGURE 4.1 – (a) Un exemple courant d'imprégnation : le canard. (b) Des grains hydrophobes (ici des lycophytes) empêchent l'infiltration de l'eau.

La plus courante se rencontre par mauvais temps : habituellement, l'eau de pluie imprègne le sol et s'infiltre. Certains sols, plus hydrophobes, limitent la pénétration de l'eau [GA11, DSW00, DSDR06] (voir figure 4.1(b)), ce qui diminue leur fertilité. Au contraire, une stratégie de survie face aux inondations pour certaines fourmis consiste à réunir un grand nombre d'individus pour former un radeau [MTH11], ce qui n'est efficace que parce que cet assemblage reste globalement sec du fait du caractère hydrophobe de la chitine des insectes. La captation de l'eau par les racines végétales, ainsi que la montée de la sève peuvent également être considérés comme des problèmes d'imprégnation [TZ02, PQC11]. Il s'agit aussi d'un enjeu dans de nombreux domaines industriels : en génie civil [HH02], on cherche généralement à éviter l'imprégnation, alors qu'à l'inverse les techniques de chromatographie [Wal05] ou les procédés microfluidiques [BHB⁺05] requièrent une imprégnation du poreux par le liquide. D'autres domaines exigent un contrôle de l'imprégnation suivant leurs applications, comme l'industrie textile, qui doit fournir suivant les cas des toiles imperméables ou des tissus absorbants. Il existe aussi de nombreux objets d'utilité courante permettant d'absorber des liquides par exemple issus de l'industrie du papier [AN06]. Enfin, l'imprégnation est parfois un premier pas nécessaire pour transformer un poreux en solution utile, comme dans le cas de poudres ou d'agglomérats solubles [BCV⁺08], utilisés couramment pour de nombreux produits ménagers et agricoles. Dans cette dernière catégorie, il faut citer la reconstitution d'aliments et de boissons à partir d'une poudre déshydratée, technique courante dans l'industrie pharmaceutique et alimentaire [FMP11]. Ce dernier point a motivé notre collaboration avec le centre de recherche de Nestlé pour cette étude. Ainsi, suivant le domaine d'application, l'imprégnation peut être soit recherchée (produits absorbants ou solubles), soit au contraire constituer un

effet à éviter (génie civil).

L'imprégnation d'un milieu poreux a lieu si elle est favorable énergétiquement. En notant $\gamma_{LG} = \gamma$, γ_{SL} et γ_{SG} les énergies de surface associées respectivement aux interfaces liquide-gaz, liquide-solide et solide-gaz, cette condition s'écrit $\gamma_{SL} < \gamma_{SG}$ (si on néglige la surface liquide-air supplémentaire devant les interfaces solide-liquide créées). En utilisant la relation de Young,

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} = \gamma \cos \theta, \quad (4.1)$$

où θ est l'angle de mouillage, on déduit que l'imprégnation d'un poreux correspond au minimum global d'énergie du poreux lorsque $\cos \theta > 0$, c'est-à-dire lorsque $\theta < 90^\circ$. Rappelons que pour des surfaces lisses, l'angle de contact n'excède jamais 120° , et vaut rarement plus de 100° avec de l'eau, cette condition semble donc en pratique assez peu contraignante.

4.1.2 La montée capillaire

Tubes cylindriques

Pour étudier des milieux poreux très divers, il est souvent utile de les comparer au cas de tubes cylindriques de faibles rayons, souvent appelés "tubes capillaires", dans lequel la géométrie est beaucoup mieux contrôlée. Lorsqu'on place ces tubes au contact d'un bain et si l'angle de contact est inférieur à 90° , on observe une montée du liquide dans les tubes (figure 4.2). Si le phénomène est mentionné dans les carnets de Léonard de Vinci, ce n'est qu'au tournant du 18ème siècle que les premières études systématiques sur le sujet sont menées, d'abord par Borelli puis par Hauksbee [Hau08, DGBWQ04]. Plus le rayon interne du tube est petit, plus la hauteur atteinte est élevée. Ces observations, confirmées par les travaux de Jurin [Jur17], ont été expliquées près d'un siècle plus tard par Laplace [Lap07]. Pour cela, écrivons l'énergie E de la colonne de liquide, somme d'une énergie potentielle de pesanteur et d'une énergie de surface :

$$E = \frac{1}{2} \rho g \pi R^2 h^2 + (\gamma_{SL} - \gamma_{SG}) 2\pi R h \quad (4.2)$$

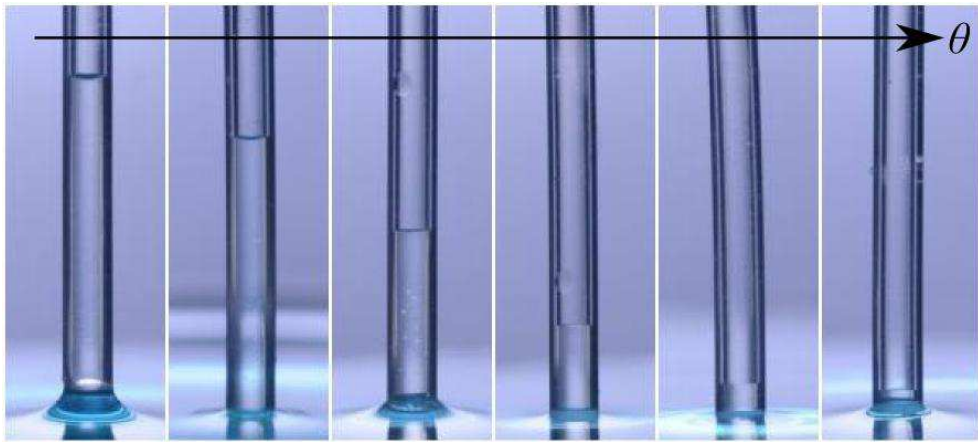


FIGURE 4.2 – Lorsqu'un tube de faible rayon interne est immergé partiellement dans un bain, la montée capillaire a lieu si l'angle de contact est inférieur à 90° . Plus l'angle de contact est faible, plus la hauteur atteinte est élevée.

où g est l'accélération de pesanteur, ρ la densité du liquide, R le rayon du tube et h la hauteur de la colonne. Nous avons supposé ici que $R \ll h$, et en conséquent négligé le volume du ménisque devant celui de la colonne. En minimisant cette énergie et en utilisant également la relation de Young (4.1), on obtient la hauteur du ménisque h_{cyl} par rapport au niveau du bain, appelée également "hauteur de Jurin" :

$$h_{cyl} = \frac{2\gamma \cos \theta}{R\rho g}. \quad (4.3)$$

On retrouve bien que la montée capillaire dans le tube n'a lieu ($h_{cyl} > 0$) que si l'angle de contact est inférieur à 90° . Dans le cas contraire, on observe une descente capillaire, le niveau dans le tube étant alors inférieur à celui du bain environnant. Pour $\theta < 90^\circ$, la hauteur maximale atteinte par le liquide augmente lorsque l'angle de contact θ diminue, comme observé expérimentalement (voir figure 4.2). Lucas [Luc18] et Washburn [Was21] ont étudié la dynamique de l'imprégnation dans les tubes. La force due aux énergies de surface (de l'ordre de $R\gamma \cos \theta$) est équilibrée par la dissipation visqueuse, dans le cas où l'inertie et la gravité peuvent être négligées (c'est-à-dire pour de petits rayons et une hauteur faible devant h_{cyl}). La dissipation visqueuse se fait sur le diamètre du tube, d'où une contrainte visqueuse de l'ordre de $\eta V/R$, à appliquer sur une surface d'ordre Rh . Comme $V = \dot{h}$, l'équilibre des forces s'écrit $R\gamma \cos \theta \sim \eta \dot{h} h$, et on en déduit par intégration la loi pour $h(t)$, aussi appelée loi de Lucas-Washburn :

$$h^2(t) \sim \frac{R\gamma \cos \theta}{\eta} t, \quad (4.4)$$

D'autres régimes où l'inertie, la gravité, ou le transport de surfactants dominant ont également été étudiés, entre autres par Zhmud et al. [ZTH00], et des corrections à la loi précédente sont alors nécessaires.

Des poreux plus sophistiqués

De manière analogue à l'équation (4.3), on peut calculer la hauteur statique dans un autre modèle élémentaire de poreux : une cellule de Hele-Shaw. Lorsque l'espacement $2R$ entre ces deux plaques parallèles est faible devant la longueur capillaire, la hauteur h_{HS} de montée vaut, en négligeant les effets de bord :

$$h_{HS} = \frac{\gamma \cos \theta}{R\rho g}. \quad (4.5)$$

Bien que la géométrie soit alors très différente de celle du tube, la hauteur obtenue h_{HS} ne diffère de h_{cyl} que par un facteur numérique. En particulier, l'angle critique, c'est-à-dire l'angle de contact maximal pour lequel une montée capillaire est observée, reste $\theta_{cyl}^* = 90^\circ$, et il est donc tentant de penser que ce résultat est général.

Toutefois, si on s'intéresse à des milieux poreux plus complexes, force est de constater que ce n'est pas le cas. Pour des tubes capillaires de section carrée [BQ02], la montée n'a lieu que si $\theta < 45^\circ$. Plus généralement, dans une géométrie en coin d'angle d'ouverture 2α , Concus et Finn [CF69] ont montré que l'angle de contact pour permettre la montée dépend de α puisque la montée n'a lieu que si $\theta < \theta_{coin}^* = 90^\circ - \alpha$, ce qui signifie que l'imprégnation n'a pas lieu pour toute une gamme d'angles de contact pourtant bien inférieurs à 90° . Il faut aussi mentionner un cas proche de l'objet de ce chapitre : des canaux dont la section

n'est pas constante, avec en particulier le cas d'un capillaire sinusoïdal. Tsori [Tso06] a montré que dans ce cas plusieurs positions d'équilibre du ménisque coexistent, tandis que Czachor [Cza06] a mis en évidence l'existence d'un angle contact critique qui dépend de la géométrie des pores. Un résultat similaire est observé pour un autre genre de poreux, les surfaces micro-texturées, dont l'imprégnation peut être également bloquée à cause de leur géométrie complexe [BTQ02, BY11].

On peut remarquer que la valeur de l'angle de contact critique θ^* n'est pas directement reliée à la hauteur de la montée capillaire dans le poreux. En effet, en situation de mouillage nul, on retrouve le résultat de l'équation (4.3) pour des tubes capillaires de section carrée [Pri69b, RC94, BQ02], avec un préfacteur numérique différent. Dans le même esprit, la loi de Lucas-Washburn (4.4) est tout à fait adaptée à la dynamique de ces poreux fermés. La montée se fait différemment pour des poreux plus ouverts : plusieurs travaux sur les conditions nécessaires pour imprégner un coin [CF69, TT94, HML08] ont montré que, dans ce problème privé de longueur intrinsèque, lorsqu'il y a montée capillaire le liquide devrait théoriquement monter indéfiniment (bien que la vitesse de montée diminue au cours du temps). Des résultats similaires sont obtenus dans des géométries proches, comme par exemple le contact entre deux cylindres [Pri69a]. Ponomarenko et al. [PQC11] ont étendu ces résultats en montrant que la montée capillaire dans un coin suit une loi $h(t)/a \sim (\gamma t / \eta a)^{1/3}$, quelle que soit la géométrie du coin. Il faut donc distinguer principalement deux cas, suivant que la géométrie du poreux soit ouverte ou fermée, mais dans chacun d'eux, la géométrie du milieu influe seulement sur les coefficients numériques dans la loi de montée du liquide.

Ainsi, si la géométrie affecte peu la hauteur de la montée capillaire, elle est en revanche cruciale pour déterminer l'angle de contact maximum permettant au liquide d'envahir le poreux. Une analogie directe entre le milieu et un ensemble de capillaires cylindrique est donc trop simpliste lorsqu'on s'intéresse à la condition d'imprégnation. Dans la suite, nous nous intéressons au cas d'un milieu poreux formé par un empilement de grains.

4.1.3 Des liquides et des grains

Les milieux granulaires sont très répandus, que ce soit dans la nature ou dans le milieu industriel. Une partie des exemples de poreux cités plus haut se présente sous forme de grains ou de grains agglomérés. Qualitativement, le même type de comportement que pour les tubes capillaires est observé. Comme lorsque la pluie tombe sur un tas de sable, un milieu granulaire mis en contact avec un liquide s'imprègne si le liquide est suffisamment mouillant (figure 4.3(a)). La montée capillaire observée dans ce cas est explicable en adaptant convenablement la théorie de Lucas-Washburn (equation (4.4)), en particulier en tenant compte des effets de la pesanteur [FD08]. Une première différence avec le cas cylindrique apparaît toutefois, puisque Lago et Araujo [LA01] montrent que la hauteur maximale de montée capillaire est atteinte pour $\theta = 15.4^\circ$ (et non en mouillage total).

Mais la différence principale vient de l'angle de contact limite pour lequel le tas est mouillé. On a vu précédemment que la géométrie du poreux affecte cet angle critique. Dans le cas d'un empilement compact de grains, Bán et al. [BWR87] et Shirtcliffe et al. [SMN⁺06] ont montré qu'il avait une valeur $\theta_{grains}^* \approx 51^\circ$, nettement inférieure à $\theta_{cyl}^* = 90^\circ$. Les résultats de ces études seront commentés davantage aux paragraphes 4.2 et 4.3. Pour un

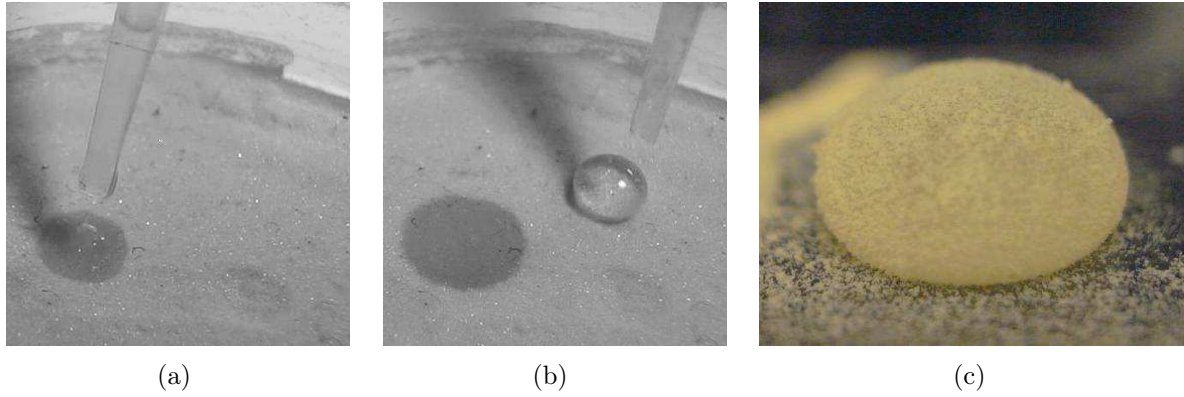


FIGURE 4.3 – (a) Lorsqu'un liquide suffisamment mouillant est déposé sur un lit de grains, il pénètre dans le milieu granulaire. Un liquide moins mouillant posé sur le même lit de grains reste en surface (b) et dans ce cas, la goutte s'enrobe de grains si elle est mise en mouvement (c).

liquide dont l'angle de contact est supérieur à cet angle critique, le liquide est incapable de pénétrer à l'intérieur du milieu granulaire et la goutte reste en surface, ne touchant qu'une monocouche de grains (voir figure 4.3(b)). Cette goutte est alors très mobile et se met en mouvement lorsqu'on incline légèrement la surface, ce qui a pour conséquence notable la formation de gouttes enrobées (figure 4.3(c)), telles celles discutées au chapitre précédent. Déterminer la valeur de cet angle critique θ^* permet donc à la fois de comprendre les propriétés nécessaires pour observer l'imprégnation mais aussi de manière complémentaire les conditions requises pour former des gouttes enrobées.

4.2 Imprégnation de grains : cas monodisperse

4.2.1 Méthodes expérimentales

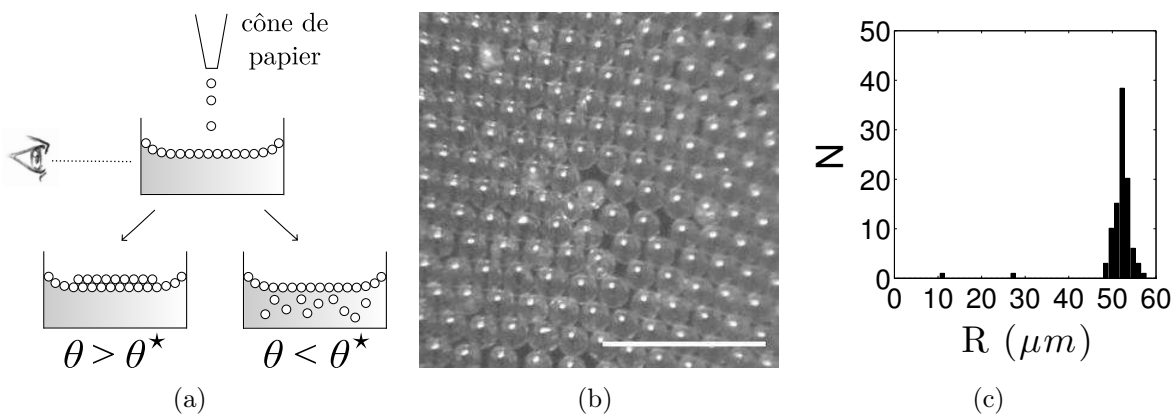


FIGURE 4.4 – (a) Schéma du protocole expérimental et du critère d'imprégnation (b) Billes de verre silanisé de rayon $R = 52 \pm 2 \mu\text{m}$ à la surface d'un bain eau-éthanol (barre d'échelle : $500 \mu\text{m}$). (c) Distribution de rayons correspondante pour un ensemble de 100 billes.

Afin d'étudier expérimentalement l'imprégnation d'une poudre, des billes de verre silanisé sont déposées à la surface d'un bain, dans une cellule transparente dont l'épaisseur est

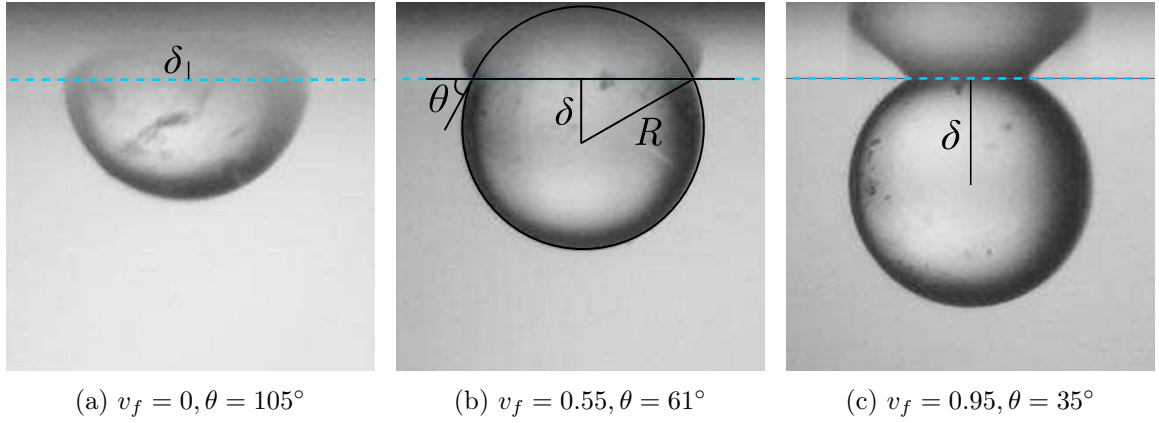


FIGURE 4.5 – Exemples de mesure de l'angle de contact entre une bille de verre (ici, $R = 256 \mu\text{m}$) et un mélange de fraction d'éthanol v_f . L'enfoncement δ de la bille est mesuré par rapport à la position de l'interface, indiquée par les pointillés.

de l'ordre du centimètre (figure 4.4(a)). L'interface liquide-grain est observée à l'aide d'une caméra de grossissement $\times 2$ afin de déterminer s'il y a ou non imprégnation. Le critère est défini de la manière suivante : l'imprégnation a lieu lorsque des grains se détachent de cette interface, et coulent ensuite dans le bain du fait de leur densité $\rho_s = 2450 \text{ kg/m}^3$ supérieure à celle du bain. Au contraire, nous considérons que le liquide ne pénètre pas dans la poudre lorsque tous les grains restent à la surface.

Les grains sont des billes de verre borosilicate (fournis par la société Sigmund Lindner). Ces billes ont été préalablement tamisées, et on récupère seulement les billes coincées dans les mailles du tamis afin de réduire au maximum leur polydispersité (figures 4.4(b) et (c)). Plusieurs rayons R ont été utilisés pour les expériences : $25 \pm 2 \mu\text{m}$, $52 \pm 2 \mu\text{m}$, $100 \pm 5 \mu\text{m}$ and $256 \pm 13 \mu\text{m}$. Les billes de verre, initialement hydrophiles, sont rendues hydrophobes par silanisation par le 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltriethoxysilane, après activation des surfaces par une solution "piranha" (1/3 d'eau oxygénée et 2/3 d'acide sulfurique), un protocole inspiré de l'article de Qian et collaborateurs [QS05]. Les propriétés de mouillage sont modifiées par l'utilisation de mélanges eau-éthanol. La fraction volumique d'éthanol v_f est contrôlée en mesurant la densité du mélange et en se reportant aux tables du Handbook of Chemistry [Hod49]. La longueur capillaire $a = (\gamma/\rho g)^{1/2}$ varie de 2,7 mm pour l'eau purifiée à 1,7 mm pour l'éthanol, restant toujours nettement supérieure au diamètre des grains. Les grains ainsi déposés sur le bain s'agencent de manière relativement ordonnée et compacte, comme le montre la vue de dessus d'une monocouche de grains à la surface du bain (figure 4.4(b)).

Un paramètre clef pour cette étude est l'angle de contact entre les billes et le liquide. Pour augmenter la précision, ces mesures sont effectuées directement sur les billes utilisées. Une bille de rayon R est placée à la surface du bain liquide, et on déduit θ de la distance $\delta = R \cos \theta$ entre le centre de la bille et l'interface liquide (figure 4.5). Cette dernière est plate pour $R \ll a$, et elle est repérable grâce à la réflexion qui y a lieu. Les images sont prises à l'aide d'un appareil photo mis à la place de l'oculaire d'une loupe binoculaire de grossissement $\times 20$. La mesure de l'angle de contact pour chaque fraction d'éthanol v_f est répétée sur 10 billes différentes. Avec de l'eau purifiée ($v_f = 0$), nous obtenons ainsi un

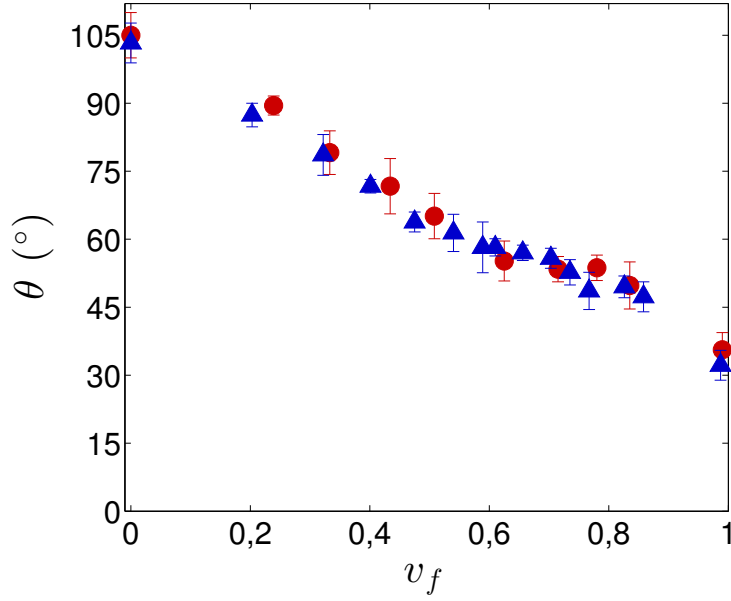


FIGURE 4.6 – Mesures d’angles de contact θ en fonction de la fraction volumique v_f du mélange eau-éthanol, effectuées sur des billes de verre silanisé de rayon $R = 52 \mu m$ (cercles rouges) ou $R = 256 \mu m$ (triangles bleus). On fait varier continument l’angle de contact entre $105^\circ \pm 5^\circ$ et $35^\circ \pm 5^\circ$ en augmentant la fraction d’éthanol.

angle de contact de $105 \pm 5^\circ$ qui décroît jusqu’à $35 \pm 5^\circ$ pour de l’éthanol à 95%. En faisant varier la fraction d’éthanol de 0 à 0.95, les mélanges eau-éthanol donnent accès aux angles de contact intermédiaires (figure 4.6), ce qui permet de contrôler les propriétés de mouillage du liquide en contrôlant la teneur en éthanol du liquide. Ces mesures permettent également de vérifier que l’angle de contact ne dépend pas du rayon des grains utilisés.

4.2.2 Angle critique d’imprégnation

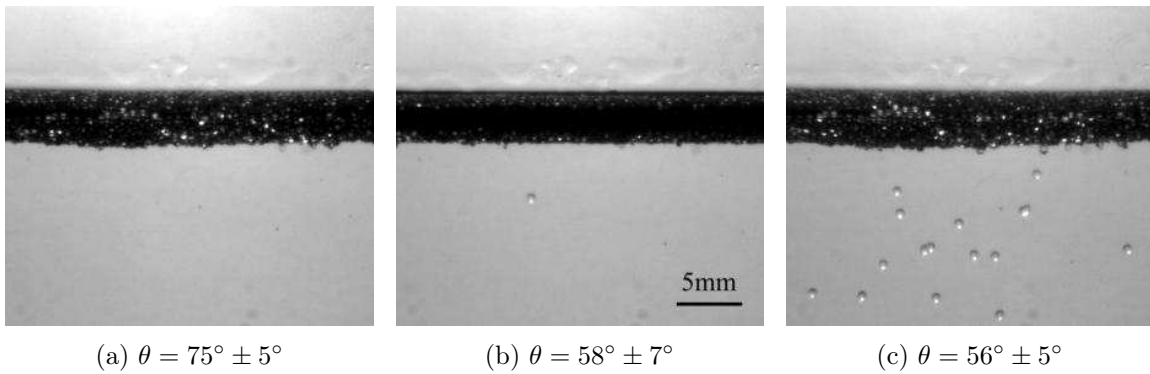


FIGURE 4.7 – Vue de côté de l’expérience pour différentes fractions d’éthanol v_f . Un tas de grains est formé à la surface d’un bain. L’interface (en noir) doit son épaisseur apparente aux ménisques des bords de la cuve. Lors d’une imprégnation, des grains se détachent du tas et tombent dans le bain : (a) pas d’imprégnation ; (b) cas limite ; (c) imprégnation. Le rayon des grains vaut ici $256 \pm 13 \mu m$.

Lorsqu’on dépose une couche uniforme de grains secs à la surface du bain, le ménisque

formé avec les bords de la cellule forme une zone sombre (figure 4.7). L'épaisseur réelle dans nos expériences correspond à quelques grains (typiquement 4-5 couches). Deux régimes sont observés suivant la fraction d'éthanol v_f du bain. Dans la figure 4.7(a), aucune bille ne se détache et le tas de grains reste sec. Au contraire, dans la figure 4.7(c), de nombreuses billes se détachent et coulent dans le bain, au fur et à mesure que le liquide envahit le tas. La figure 4.7(b) correspond au seuil d'imprégnation, où seules quelques billes se détachent. Par exemple, pour des billes de rayon $R = 256 \mu\text{m}$, l'imprégnation a lieu pour une fraction $v_f^* = 0.65 \pm 0.03$, ce qui correspond à un angle de contact $\theta^* = 58 \pm 7^\circ$. Cet angle θ^* est un angle critique et on observe une transition nette pour cette valeur : pour $\theta < \theta^*$, une imprégnation spontanée a lieu alors que sinon, le tas reste sec. En reproduisant l'expérience pour différents rayons, on obtient les résultats présentés dans la figure 4.8. Il est notable que l'angle de contact critique θ^* est nettement en dessous de 90° et qu'il varie très peu avec R pour ces grains petits devant la longueur capillaire. La faible variation, observée pour les grains les plus gros, est imputable à la gravité : comme la densité ρ_s des grains est nettement supérieure à celle du liquide, il n'est pas étonnant de devoir tenir compte de corrections gravitaires pour les plus grands rayons.

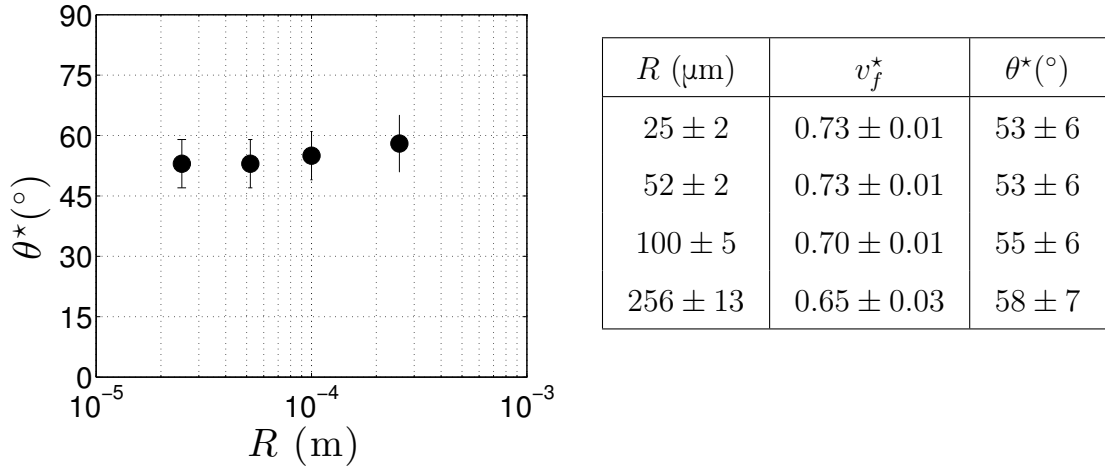


FIGURE 4.8 – Angle de contact critique θ^* et fraction volumique critique d'éthanol v_f^* correspondante, pour des billes de différents rayons R .

4.2.3 Description théorique

Equilibre de l'interface

Pour expliquer ces résultats, considérons tout d'abord l'équilibre d'un grain à l'interface liquide-air. La sphère est plus dense que le liquide, la gravité doit donc être compensée par des forces capillaires. Pour la suite, l'angle formé entre le plan équatorial et le rayon qui rejoint la ligne de contact est noté ψ ; le rayon de courbure et la longueur de l'interface entre la bille et la surface horizontale du bain sont notés R_c et βR_c (figure 4.9). Localement, près de la ligne triple, l'angle entre la sphère et l'interface est égal à l'angle de contact θ . Ces différents angles sont liés par la relation géométrique :

$$\psi + \theta - \beta = \frac{\pi}{2}. \quad (4.6)$$

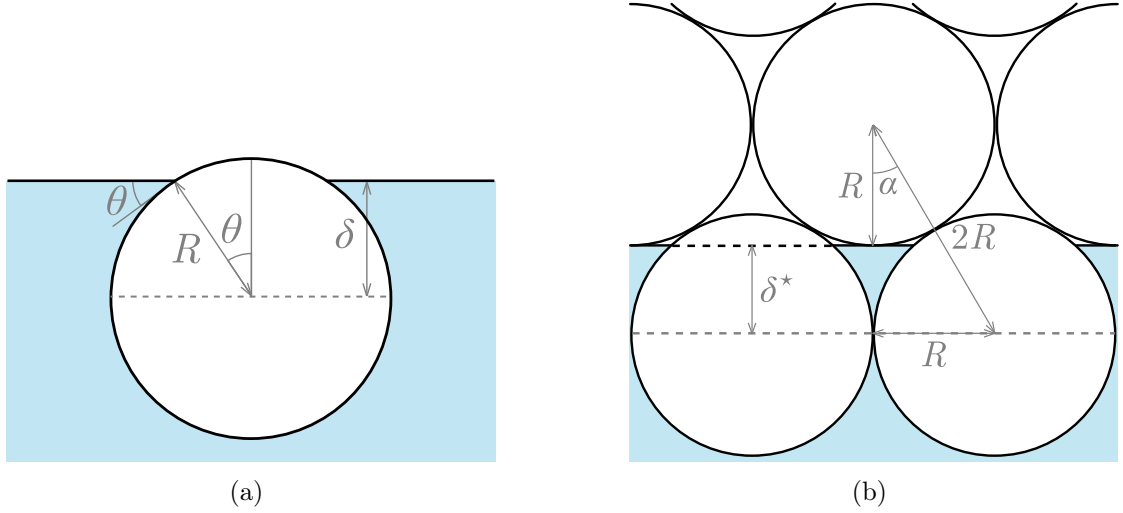


FIGURE 4.10 – (a) Etat d'équilibre d'une petite sphère à l'interface liquide-gaz. (b) Cas limite dans la situation compacte en 2-D, où l'interface est tangente à la deuxième couche de grains.

plus vérifiée et le liquide progresse dans le tas jusqu'à obtenir une situation d'équilibre pour les grains de la deuxième couche : une interface plane formant un angle égal à l'angle de contact. Mais comme pour la première couche, le liquide va entrer en contact avec la couche suivante de grains, et le même phénomène va se répéter : il n'y a alors pas d'équilibre possible tant qu'il existe des grains secs. Le liquide imprègne donc tout le tas, jusqu'à atteindre la dernière couche de grains qui bloque finalement l'interface à une hauteur δ au dessus du centre de ses grains. En outre, lors de la montée du liquide, les sphères du bas de la pile se retrouvent entourées par le liquide ; leur équilibre vertical n'étant plus assuré par la présence de l'interface, elles se détachent et coulent dans le bain, comme observé dans l'expérience de la figure 4.7(c). En revanche, pour des angles de contact plus élevés, le liquide n'atteint pas la deuxième couche de grains, et seule la première couche est en contact avec le liquide : aucun grain ne se détache alors.

La limite entre ces deux situations correspond au cas où l'interface est tangente aux sphères de la deuxième couche (figure 4.10(b)), et l'angle de contact correspondant est noté θ_{2D}^* . La distance $R + \delta^*$ entre les deux couches de grains peut aussi s'écrire en introduisant l'angle α entre la normale aux couches de grains et le segment reliant le centre de sphères de deux couches différentes, d'où :

$$R + \delta^* = 2R \cos \alpha. \quad (4.9)$$

Dans un empilement compact en deux dimensions, les centres des grains monodisperses forment des triangles équilatéraux, ce qui induit $\alpha = 30^\circ$. Ce résultat géométrique, associé aux équations (4.8) et (4.9), permet d'obtenir l'angle critique θ_{2D}^* pour l'imprégnation d'une pile compacte en deux dimensions (ensemble de cylindres infinis) :

$$\theta_{2D}^* = \arccos(\sqrt{3} - 1) \approx 43^\circ. \quad (4.10)$$

Si l'angle de contact est supérieur à cette valeur critique, il existe un minimum local de l'énergie de surface qui bloque l'imprégnation. Le système n'atteint pas son minimum global

d'énergie à cause d'une barrière d'énergie par unité de longueur ΔE donnée par³ :

$$\frac{\Delta E}{2\pi R\gamma} = \frac{\sin \theta - \sin \theta^* + (\theta^* - \theta) \cos \theta}{\pi}, \quad (4.11)$$

ce qui se réécrit, à l'ordre dominant en $\theta - \theta^*$:

$$\frac{\Delta E}{2\pi R\gamma} = \frac{\sin \theta^*}{2\pi} (\theta - \theta^*)^2. \quad (4.12)$$

Pour une bille de diamètre $2R \sim 100 \mu\text{m}$, et quelques degrés d'écart entre θ et θ^* , l'ordre de grandeur de cette barrière énergétique vaut $2R\Delta E \sim 10^{-12} \text{ J}$, ce qui est largement supérieur à l'énergie thermique.

Retour au cas réel : 3-D

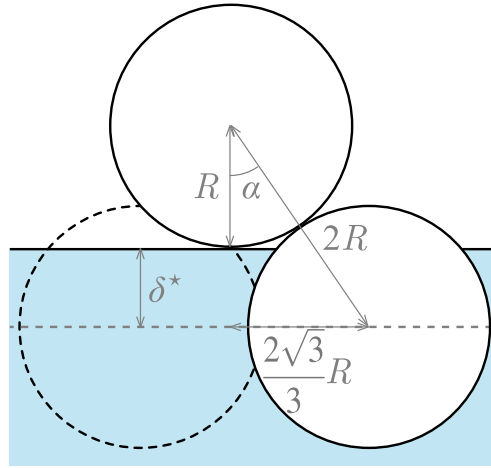


FIGURE 4.11 – Cas limite pour l'imprégnation en 3 dimensions : projection dans le plan formé par le sommet du tétraèdre et une des médianes de sa base. Le cercle en pointillé signale la position des deux autres sphères formant la base du tétraèdre, en dehors du plan de la figure.

Des résultats similaires sont à prévoir en trois dimensions : Shirtcliffe et al. [SMN⁺06] ont montré par des considérations énergétiques que pour un tas compact, l'angle de contact critique vaut 50.73° . On peut aussi obtenir ce résultat en utilisant le même type de raisonnement qu'exposé auparavant. Dans un empilement compact en 3 dimensions, les grains forment un réseau de tétraèdres. La discussion ci-dessus est toujours valable, tout comme les équations (4.8) et (4.9). Seule la position des couches les unes par rapport aux autres est modifiée, ce qui affecte l'angle α . Un peu de géométrie dans le tétraèdre permet d'obtenir sa valeur $\sin \alpha = \sqrt{3}/3$ (figure 4.11), et nous en déduisons l'angle critique θ_0^* pour imprégner un tas en 3 dimensions, comme proposé auparavant par Bán et al. [BWR87] et Shirtcliffe et al. [SMN⁺06] :

$$\theta_0^* = \arccos\left(\sqrt{\frac{8}{3}} - 1\right) \approx 51^\circ. \quad (4.13)$$

3. Le calcul détaillé est présenté en annexe B.

Il est notable que cet angle ne dépend pas du rayon des grains, comme constaté expérimentalement. Dans le cadre de nos expériences, contrairement aux approches précédentes [BWR87, SMN⁺06], l'angle de contact est mesuré directement sur les grains utilisés (paragraphe 4.2.1). En outre, les grains sont amenés en contact avec le liquide hors de tout confinement. Ce protocole expérimental permet de détecter l'imprégnation dès qu'elle a lieu à l'échelle d'une seule couche de grains, augmentant grandement la précision de la mesure de l'angle de contact critique. Expérimentalement, une déviation apparaît lorsque R est supérieur à 100 μm , mettant en évidence l'effet de la gravité négligé dans le modèle. Toutefois, les angles de contact critiques que l'on mesure (voir tableau 4.8) sont proches de la valeur théorique θ_0^* , quoique toujours un peu supérieurs. Différentes hypothèses peuvent être proposées pour expliquer cet écart petit (mais systématique) :

- L'imprégnation est repérée par le détachement du premier grain. Si l'angle critique réel θ^* diffère localement de θ_0^* , il n'est possible de mesurer expérimentalement que le plus grand des angles critiques sur tout le tas.
- Il est clair dans la figure 4.4(c) que le diamètre des grains n'est pas parfaitement fixé. Une petite polydispersité subsiste donc, ce qui correspond aux déviations standards indiquées dans le tableau 4.8. Des grains de tailles différentes altèrent la géométrie dans le tas, ce qui peut changer la valeur de l'angle critique θ^* . Cet effet est discuté plus en détail dans la section suivante, où un cas élémentaire de polydispersité est étudié.
- L'interface liquide-air a été supposée plane, ce qui n'est plus le cas si la différence de pression lorsqu'on la traverse n'est pas négligeable. L'interface courbée qui apparaît alors modifie l'imprégnation, et la section 4.4 décrit cet effet dans le cas d'un tas de grains d'épaisseur comparable à la longueur capillaire.
- Le calcul de la valeur de θ_0^* repose sur un empilement compact de grains sphériques. Comme présenté dans la partie 4.5, si la compacité de la pile est inférieure, ou si les particules ne sont pas parfaitement sphériques, des défauts dans l'empilement apparaissent, perturbant la transition d'imprégnation.

4.3 Polydispersité

4.3.1 Exemple élémentaire de polydispersité

Il existe une certaine dispersion dans le rayon des billes, bien visible sur la figure 4.4(c). Bán et al. ont prédit théoriquement que l'imprégnation devrait être facilitée dans le cas polydisperse (ce qui revient à dire que θ^* devrait être plus élevé), sans toutefois réussir à le mettre en évidence expérimentalement [BWR87]. Plutôt que d'étudier le cas complexe d'une poudre polydisperse où toutes sortes de taille coexistent, intéressons-nous à deux tas élémentaires : un grain de rayon plus petit (figure 4.12(a)) ou plus grand (figure 4.12(b)) que ses voisins est placé dans la situation critique où se produit tout juste l'imprégnation. La position critique de l'interface, tangente au grain supérieur, dépend directement de la taille de celui-ci et diffère du cas monodisperse (en pointillés). Dans le premier cas, l'angle critique θ^* aura augmenté, rendant l'imprégnation plus facile, alors qu'il sera au contraire plus faible dans le second. Dans le cas plus général d'une poudre bidisperse, ces deux états coexistent. Ainsi, si l'on veut être certain que l'on va imprégner cette poudre, l'angle de contact du liquide doit être inférieur à l'angle critique pour imprégner le tas (b). Toutefois,

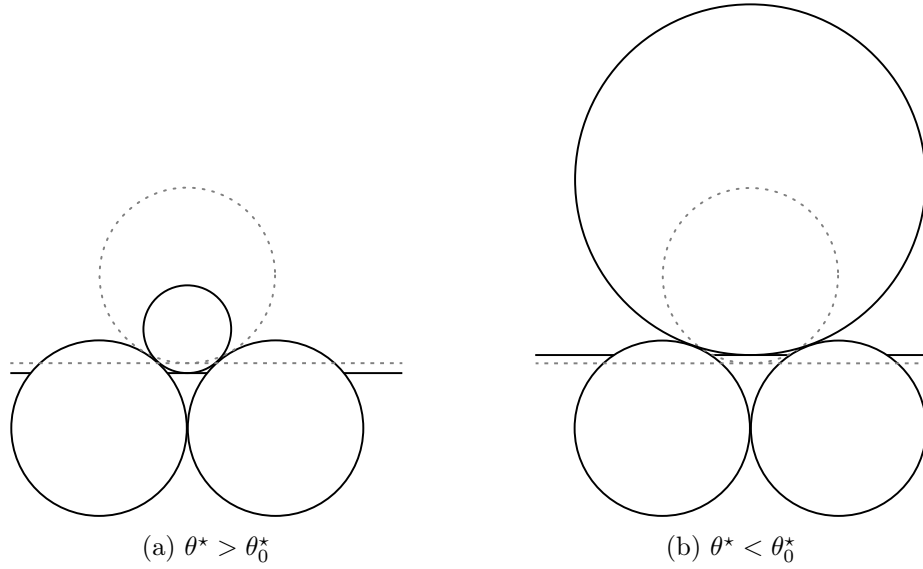


FIGURE 4.12 – Effet qualitatif de la polydispersité sur l'angle de contact critique. Suivant la différence de taille entre le grain supérieur et ceux de la couche sous-jacente, l'angle critique θ^* augmente (a) ou diminue (b) par rapport au cas monodisperse (en pointillés).

cette condition est trop contraignante : en effet, un liquide parvenant à imprégner le tas (a) peut réussir par percolation à envahir toute la poudre, facilitant ainsi l'imprégnation par rapport au cas monodisperse, ce qui revient à dire que $\theta^* > \theta_0^*$. De plus, cette dernière situation étant la situation la plus favorable à l'imprégnation, elle doit diriger le chemin emprunté par le liquide dans le cas général d'une poudre polydisperse.

4.3.2 Dispositif expérimental

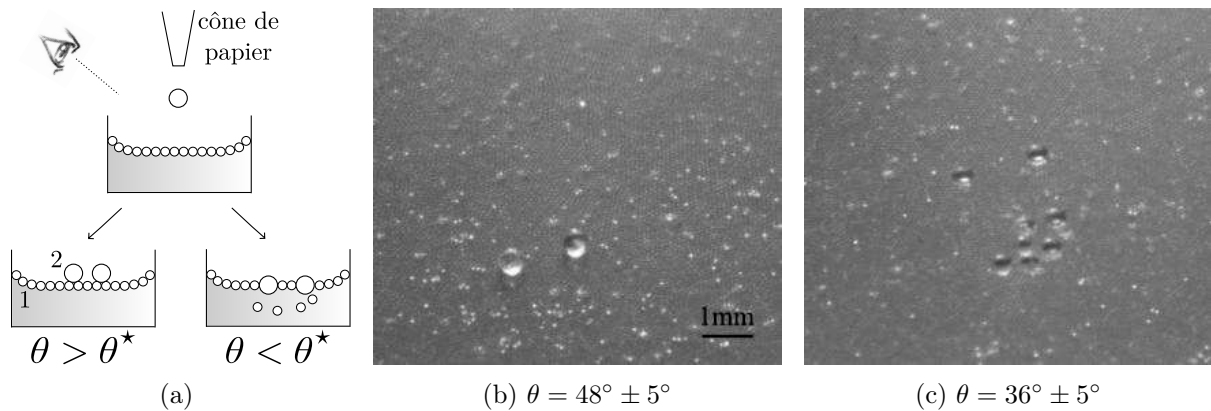


FIGURE 4.13 – (a) Protocole pour les expériences bidisperses (b) Pour un angle de contact élevé ($\theta > \theta^*$), les billes de rayon $R_2 = 256 \pm 13 \mu\text{m}$ restent au dessus de la monocouche de billes de rayon $R_1 = 52 \pm 2 \mu\text{m}$. (c) Même expérience, mais sur un bain dont l'angle de contact est plus faible ($\theta < \theta^*$). Les billes R_2 traversent partiellement la monocouche, et seuls leurs pôles supérieurs restent visibles.

Afin d'étudier expérimentalement l'effet de la polydispersité, nous avons formé des sys-

tèmes à deux couches, chacune formée par des billes d'une taille donnée. Des combinaisons des rayons présentés dans le tableau de la figure 4.8 sont utilisées pour obtenir divers rapports $r = R_1/R_2$, variant de 0.2 à 2.5. En pratique, une monocouche de billes de rayon R_1 est d'abord déposée à la surface du bain (dont l'angle de contact est θ) ; dans le cas où le liquide est mouillant pour une poudre monodisperse, $\theta < \theta_0^*$, on peut ajouter un léger excès de grains pour s'assurer d'avoir une monocouche compacte. Puis, nous déposons une par une des billes de rayon R_2 (figure 4.13(a)), le plus délicatement possible. En fonction de θ , on observe deux régimes. Si $\theta > \theta^*$, la bille de rayon R_2 reste au dessus de la monocouche, et il n'y a pas d'imprégnation (figure 4.13(b)). A l'opposé, si $\theta < \theta^*$, le grain de rayon R_2 entre en contact avec le liquide, et traverse partiellement la monocouche (figure 4.13(c)). Quelques billes de rayon R_1 se détachent alors de l'interface et coulent dans le bain tandis que seul le pôle supérieur de la sphère fraîchement ajoutée reste sec. L'angle de contact critique θ^* est mesuré en fonction de r et les résultats sont tracés sur la figure 4.14. Le comportement qualitatif décrit précédemment est effectivement observé : l'imprégnation est plus facile ($r > 1$) ou plus difficile ($r < 1$) en fonction de l'empilement élémentaire étudié. De plus, θ^* est très sensible à la bidispersité de ces tas élémentaires puisqu'il varie de $\theta^* = 36^\circ$ pour $r = 0.2$ à $\theta^* = 62^\circ$ pour $r = 2$.

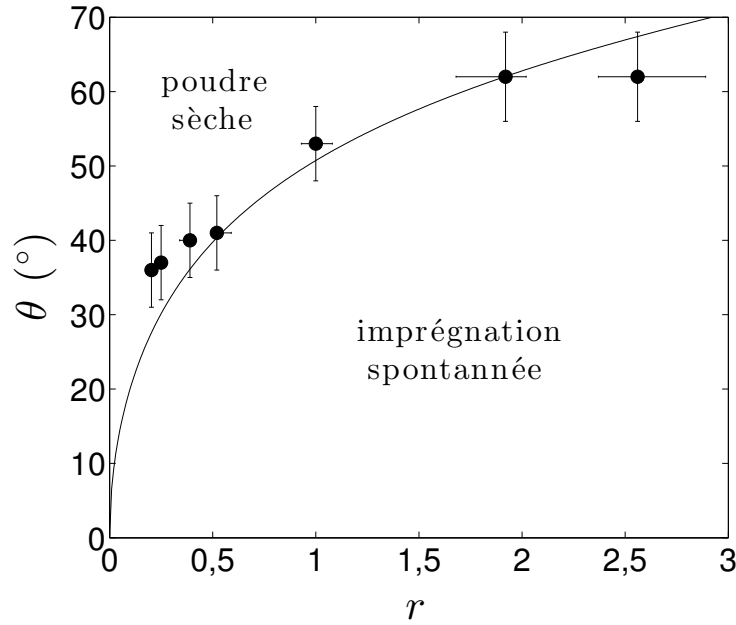


FIGURE 4.14 – Diagramme de phase de l'imprégnation d'une poudre bidisperse, en terme d'angle de contact θ et de rapport $r = \frac{R_1}{R_2}$ des rayons des grains. Les points correspondent aux mesures de l'angle critique θ^* , et la courbe noire représente l'équation (4.17). Plus r est petit, plus la poudre s'imprègne facilement.

4.3.3 Modélisation

La détermination théorique de l'angle critique est similaire au cas monodisperse, en adaptant le modèle présenté en 4.2.3 pour la géométrie bidisperse (figure 4.15). L'équation (4.8) s'écrit maintenant pour la couche inférieure :

$$\delta = R_1 \cos \theta. \quad (4.14)$$

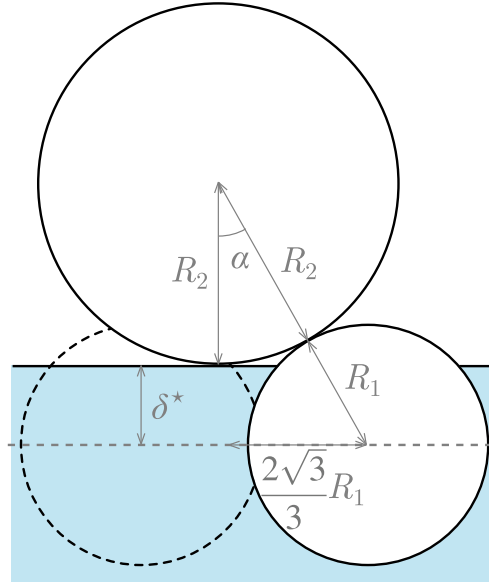


FIGURE 4.15 – Cas limite d'imprégnation pour un tas bidisperse. Les pointillés noirs indiquent la position des autres grains de la couche inférieure, hors du plan de la figure.

L'équation (4.9) s'écrit maintenant :

$$R_2 + \delta = (R_1 + R_2) \cos \alpha, \quad (4.15)$$

avec α donné par :

$$\sin \alpha = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{R_1}{R_1 + R_2}. \quad (4.16)$$

En utilisant ces trois équations, on détermine la valeur de l'angle de contact critique θ^* , en fonction du rapport $r = \frac{R_1}{R_2} < 1$:

$$\cos \theta^* = \frac{\sqrt{1 + 2r - \frac{r^2}{3}} - 1}{r}. \quad (4.17)$$

Lorsque le grain supérieur devient grand devant la couche inférieure ($r \rightarrow 0$), l'angle critique tend vers 0° . Il est remarquable que cette équation reste inchangée quand la bille supérieure est la plus petite ($r > 1$) et qu'elle reste valide tant que la bille supérieure est suffisamment grande pour être soutenue par les billes sous-jacentes, ce qui est possible tant que $r < 3 + 2\sqrt{3}$. Dans le cas monodisperse ($r \rightarrow 1$), l'équation (4.17) donne le même résultat que l'équation (4.13). On peut développer cette équation pour une faible polydispersité, ce qui donne au premier ordre en $(r - 1)$:

$$\cos \theta^* = \cos \theta_0^* + \left(1 - \frac{\sqrt{6}}{2}\right)(r - 1). \quad (4.18)$$

Le nombre $1 - \frac{\sqrt{6}}{2}$ étant négatif, θ^* augmente avec r et devient supérieur à θ_0^* pour de petites sphères posées sur des plus grandes ($r > 1$).

L'équation (4.17) est également tracée sur la figure 4.14, et la comparaison avec les résultats expérimentaux est plutôt bonne. Toutefois, il semble que l'on sous-estime une fois

encore l'angle de contact critique, ce qui peut être dû à des défauts dans l'empilement (voir section 4.5). Dans tous les cas, cette expérience met en évidence le rôle critique que joue la géométrie dans l'imprégnation d'un tas de grains. Pour revenir aux expériences "monodisperses" précédentes (section 4.2), la (faible) polydispersité des grains utilisés modifie donc l'angle de contact critique. La dispersion de rayons (tableau 4.8) donne un rapport de rayons qui vaut typiquement $r \approx 1.1$. A l'aide de l'équation (4.17), on en déduit un angle de contact critique $\theta^* \approx 52^\circ$, légèrement plus proche de la valeur mesurée expérimentalement : la polydispersité des poudres utilisées peut expliquer une partie de la différence constatée entre données expérimentales du tableau 4.8 et valeur théorique θ_0^* de l'équation (4.13).

4.4 Forçage hydrostatique

4.4.1 Observations expérimentales

Dans les expériences précédentes de la partie 4.2, nous préparons le tas initialement sec pour qu'il soit aussi fin que possible (typiquement quelques couches de grains). Toutefois, si les grains sont trop gros, ou si on augmente l'épaisseur h , cette dernière peut devenir comparable à la longueur capillaire a et l'on s'attend alors à observer des effets de la pression hydrostatique dans le fluide : la forme de l'interface liquide-air entre les billes est modifiée, ainsi que la condition limite pour l'imprégnation.

L'expérience présentée à la figure 4.16 illustre cet effet de l'épaisseur de la pile. Sur une monocouche monodisperse placée à la surface d'un bain qui ne l'imprègne pas ($\theta > \theta_0^*$), nous ajoutons progressivement des grains pour augmenter l'épaisseur du tas. En dessous d'une épaisseur seuil h^* , le tas reste sec (figure 4.16(a)). Puis, lorsque l'épaisseur dépasse h^* , des grains se détachent (figure 4.16(c)). Si le tas est épais ($h > h^*$), le détachement des grains réduit donc son épaisseur jusqu'à ce que $h = h^*$. En pratique, ce retour nécessite beaucoup de temps (de l'ordre de l'heure). Pour mesurer h^* , il est donc préférable de relever l'épaisseur à laquelle les premiers grains commencent à tomber (figure 4.16(b)). La référence $h = 0$ correspond au point le plus bas du ménisque du bain, juste avant que des grains ne soient ajoutés.

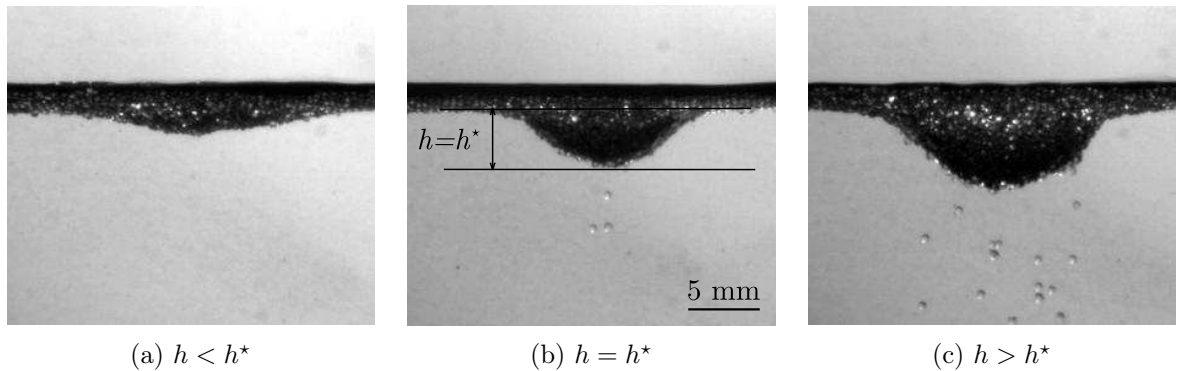


FIGURE 4.16 – Imprégnation forcée pour un angle de contact de $\theta = 80^\circ \pm 5^\circ$, en changeant l'épaisseur du tas de grains h . Lorsque h dépasse une valeur critique h^* , l'imprégnation du tas a lieu, pour $\theta > \theta_0$.

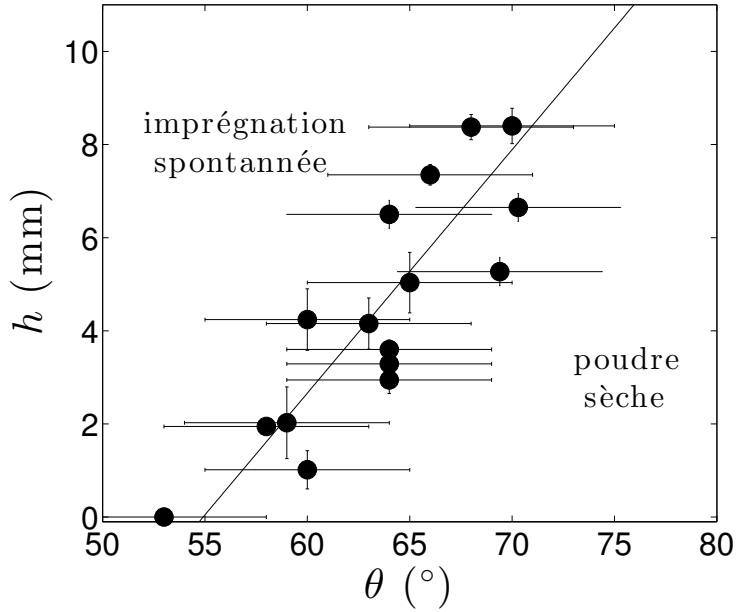


FIGURE 4.17 – Diagramme de phase : épaisseur de grains h en fonction de l'angle de contact θ . Les points correspondent aux mesures de la hauteur critique h^* en fonction de l'angle de contact θ ($> \theta_0^*$), pour des billes de verre dont le rayon est $R = 52 \mu\text{m}$. Une régression linéaire est tracée, de pente 30 mm/rad.

Les résultats font l'objet de la figure 4.17, sous forme d'un diagramme (θ, h) où les valeurs h^* indiquent la limite entre l'état "sec" et l'état "imprégné". Pour un tas d'épaisseur h donnée, l'imprégnation n'a lieu que si θ est en dessous d'une valeur critique θ^* , qui augmente avec h . Les deux domaines sont séparés par une droite de pente 30 mm/s pour $R = 52 \mu\text{m}$.

4.4.2 Un peu de théorie

Présentons maintenant un modèle pour θ^* , dans le cas général où il existe une différence de pression ΔP entre l'air et le liquide. Que cette pression provienne de l'épaisseur du tas ou non, l'interface est courbée entre les grains, comme l'illustre la figure 4.18. La différence de pression ΔP est compensée par la pression de Laplace associée à cette courbure. Le rayon de courbure du ménisque à l'équilibre est donné par $\gamma/\Delta P$ (où γ est la tension de surface du liquide). Le signe de cette courbure est le signe de la différence de pression : une plus grande pression dans le liquide facilite l'imprégnation, en élevant le point le plus haut du ménisque (figure 4.18). L'expression de δ change, mais l'équation (4.9) reste valable. En appelant β l'angle entre la tangente du ménisque au point de contact et le plan équatorial, on obtient :

$$\delta = R \cos(\theta - \beta) + \frac{\gamma}{\Delta P} (1 - \cos \beta). \quad (4.19)$$

La distance entre les deux bords du ménisque peut s'écrire soit en fonction de β et $\gamma/\Delta P$, soit en fonction de $\theta - \beta$ et R , ce qui donne :

$$\frac{\gamma}{\Delta P} \sin \beta = R(1 - \sin(\theta - \beta)). \quad (4.20)$$

Pour expliciter β , considérons une situation où le rayon de courbure est grand devant le rayon des grains, c'est-à-dire $R\Delta P/\gamma \ll 1$. Cela suppose également que le ménisque est

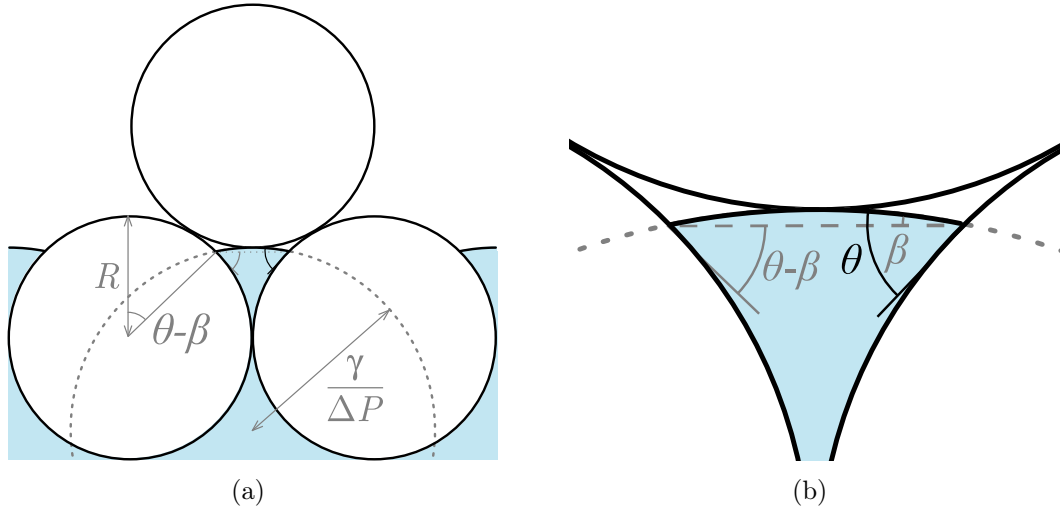


FIGURE 4.18 – (a) Cas limite pour un forçage de l'imprégnation par augmentation de pression. (b) Agrandissement sur l'interface liquide-air. Du fait de la courbure du ménisque, le liquide atteint la deuxième couche de grains, alors qu'il n'y aurait pas eu d'imprégnation sans surpression, pour un même angle de contact.

presque plat ($\beta \ll 1$). On peut simplifier l'équation (4.20) à son premier ordre :

$$\beta = \frac{R\Delta P}{\gamma}(1 - \sin \theta), \quad (4.21)$$

L'équation (4.19) devient alors :

$$\frac{\delta}{R} = \cos \theta + \frac{R\Delta P}{2\gamma} \cos^2 \theta. \quad (4.22)$$

Comme démontré au chapitre 4.2.3, l'angle critique pour un ménisque plat est donné par $\cos \theta_0^* = \delta/R$. Avec un ménisque courbé, l'angle de contact critique pour l'imprégnation est la solution θ^* de l'équation du second degré (4.22) en $\cos \theta$, ce qui donne à l'ordre dominant :

$$\cos \theta^* = \cos \theta_0^* - \frac{R\Delta P}{2\gamma} \cos^2 \theta_0^*. \quad (4.23)$$

Si la pression ΔP est négative, ce qui correspond à une pression supérieure dans l'air, il est plus facile de garder la poudre sèche ($\theta^* < \theta_0^*$) : le liquide doit alors mouiller davantage la surface pour pouvoir entrer en contact avec la seconde couche de grains (et par conséquent imprégner le tas). A l'opposé, s'il y a une surpression, un liquide avec un angle de contact θ supérieur à θ_0^* peut imprégner le tas.

Dans le cas où le rayon des grains est comparable à la longueur capillaire, la courbure est fixée par un équilibre entre tension de surface, poids de la sphère et poussée d'Archimède. Son signe dépend de la somme de ces deux derniers : pour des sphères plus

denses que le liquide, la courbure est positive. De tels tas devraient être imprégnés par des angles de contact supérieurs à θ_0^* , ce qui correspond effectivement à la tendance observée expérimentalement avec les plus grandes sphères, dans le tableau 4.8.

4.4.3 Comparaison avec l'expérience

Comme l'illustre la figure 4.16, la surpression peut être imposée par l'hydrostatique, ce qui donne $\Delta P = \rho gh$. Selon l'équation (4.23), on devrait avoir une relation linéaire entre $\cos \theta^*$ et la profondeur h du point le plus bas du tas. Un liquide d'angle de contact $\theta > \theta_0^*$ imprègne la poudre si h est supérieur à une valeur critique h^* donnée par :

$$h^* = \frac{2a^2}{R} \frac{\cos \theta_0^* - \cos \theta}{\cos^2 \theta_0^*}, \quad (4.24)$$

avec $\cos \theta_0^* = \sqrt{\frac{8}{3}} - 1$ (équation 4.13) et $a^2 \sim 3.1 \text{ mm}^2$, valeur presque constante pour les valeurs de fraction volumique d'éthanol utilisées pour l'expérience ($a^2 = 3.2 \text{ mm}^2$ pour $v_f = 0.4$, $a^2 = 3.0 \text{ mm}^2$ pour $v_f = 0.6$).

Comme prédit par l'équation (4.24), la hauteur critique normalisée par a^2/R décroît bien linéairement lorsqu'on augmente $\cos \theta$ (figure 4.19). En revanche, la valeur expérimentale de la pente est -0.6 , ce qui est un ordre de grandeur en dessous de celle prédite par le modèle, $-2/\cos^2 \theta_0^* \approx -5$. Cet écart peut être dû à des erreurs non négligeables sur h^* et l'angle de contact, tous deux mesurés sur un domaine de $\cos \theta$ réduit. Par ailleurs, nous n'avons tenu compte dans ce modèle que d'une seule courbure (cas à 2 dimensions). Dans le cas réel, il faudrait tenir compte de la forme plus complexe de la surface liquide, ce qui modifie l'expression (4.24).

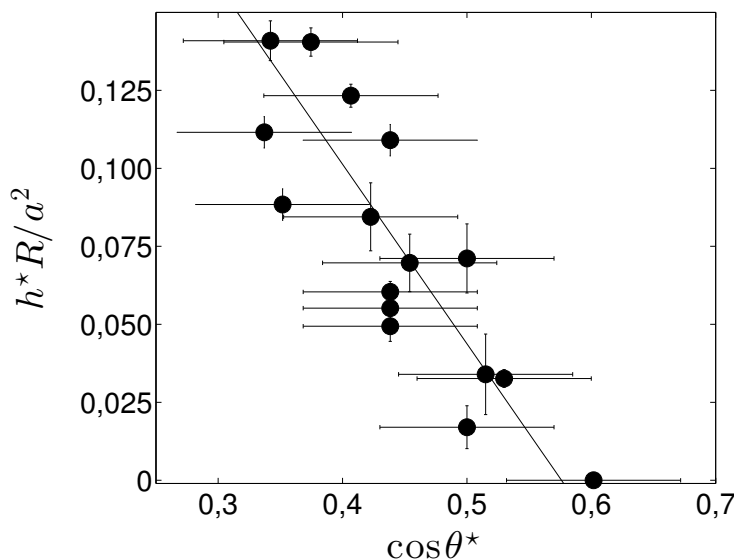
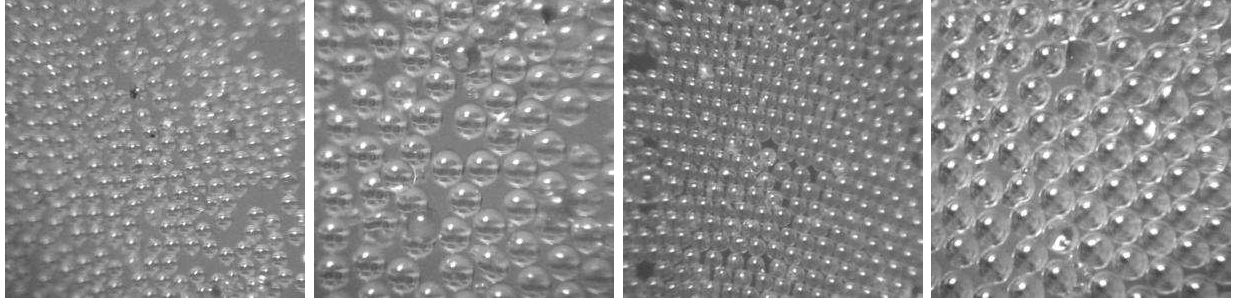


FIGURE 4.19 – Hauteur critique normalisée en fonction du cosinus de l'angle de contact critique, pour des billes de $52 \mu\text{m}$ de rayon, et régression linéaire des points expérimentaux.

4.5 Défauts dans l'empilement



(a) $\theta = 105^\circ$, $R = 52 \mu\text{m}$ (b) $\theta = 105^\circ$, $R = 100 \mu\text{m}$ (c) $\theta = 45^\circ$, $R = 52 \mu\text{m}$ (d) $\theta = 45^\circ$, $R = 100 \mu\text{m}$

FIGURE 4.20 – Compacité de monocouches de grains de rayon R , à l'interface de différents bains. Les images sont prises de dessus à l'aide d'une loupe binoculaire de grossissement $\times 20$.

4.5.1 Mesures de compacité

On a précédemment supposé que les empilements considérés étaient compacts. La présence de défauts (qu'ils proviennent de l'excentricité des grains ou d'un empilement irrégulier) affecte l'imprégnation. Ces défauts existent dans nos expériences, comme le montrent les observations de monocouches à la surface du bain de la figure 4.20. L'empilement dépend de la manière dont est préparée la monocouche. Dans la suite, nous considérons un espacement entre grains comme défaut modèle de l'empilement. Des valeurs typiques de cet espacement sont obtenues en comparant la fraction de surface occupée par les sphères à la situation compacte. Dans un empilement compact à 2 dimensions, les sphères occupent une fraction de surface $\Phi_c = \sqrt{3}\pi/2$ (voir figure 4.21(a)). Si les sphères sont espacées de $2\epsilon R$, la compacité décroît et vaut alors $\Phi = \Phi_c/(1 + \epsilon)^2$ (voir figure 4.21(b)), d'où l'expression de l'espacement adimensionné :

$$\epsilon = \sqrt{\frac{\Phi_c}{\Phi}} - 1. \quad (4.25)$$

A l'aide d'images semblables à celles de la figure 4.20, nous mesurons la compacité Φ et en déduisons une valeur typique du paramètre ϵ ; les résultats sont présentés dans le tableau 4.1. Expérimentalement, on remarque que la monocouche a moins de défauts lorsqu'elle est formée à la surface d'un liquide capable de l'imprégner ($\theta < \theta_0^*$, figures 4.20(c) et (d)) : un léger excès de grains peut être éliminé par l'imprégnation (les grains excédentaires remplacent les grains sous-jacents, et les font couler dans le bain), ce qui conduit à une couche plus compacte. Il faut noter dans le cas polydisperse que pour $r > 1$, comme

$R(mm)$	$\theta = 45^\circ < \theta^*$	$\theta = 105^\circ > \theta^*$
52 ± 2	$\Phi = 0.90$, $\epsilon = 0.4\%$	$\Phi = 0.72$, $\epsilon = 12\%$
100 ± 5	$\Phi = 0.87$, $\epsilon = 2.1\%$	$\Phi = 0.76$, $\epsilon = 9.2\%$
256 ± 13	$\Phi = 0.86$, $\epsilon = 2.7\%$	$\Phi = 0.82$, $\epsilon = 5.2\%$

TABLE 4.1 – Estimation de la fraction de surface de grains Φ et de l'espacement relatif ϵ correspondant, pour différents rayons de grains et angles de contact.

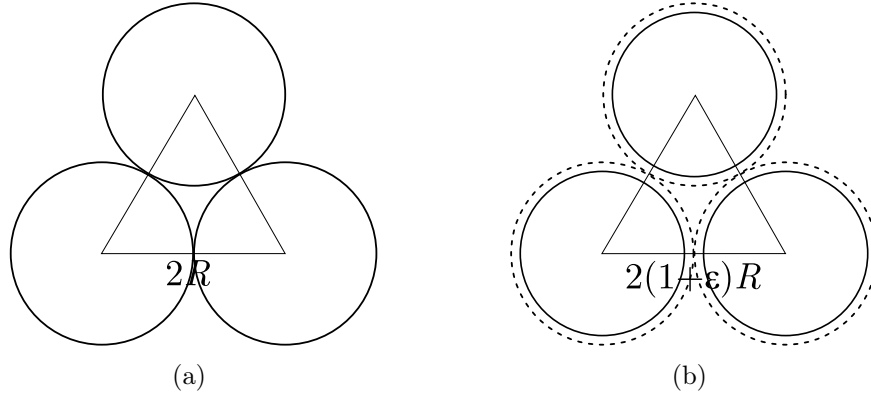


FIGURE 4.21 – Fraction surfacique occupée par les sphères à l'interface liquide-air, en considérant un triangle équilatéral comme maille élémentaire. Dans la situation compacte (a), la surface du triangle vaut $\sqrt{3}R^2$ tandis qu'elle vaut $\sqrt{3}(1+\epsilon)^2R^2$ lorsqu'il y a un écart de $2\epsilon R$ entre les sphères (b). Dans les deux cas, la surface occupée par les grains dans le triangle vaut $\pi R^2/2$.

$\theta^* > \theta_0^*$, les expériences ne peuvent être conduites dans cette situation : les grains sont donc déposés sur une monocouche probablement peu compacte.

4.5.2 Interprétation

Afin de déterminer l'influence de la compacité sur l'angle critique, nous nous concentrons sur la situation favorisant l'imprégnation, lorsqu'un défaut est présent dans la première couche de grains. Le défaut considéré est un espacement de $2\epsilon R$ entre les grains, comme schématisé (dans le cas 2-D) sur la figure 4.22. Pour un tas monodisperse, les équations (4.8) and (4.9) restent valables. Si on considère un tétraèdre dont la base est peu dense (comme sur la figure 4.21(b)), α vérifie :

$$\sin \alpha = \frac{\sqrt{3}}{3}(1 + \epsilon). \quad (4.26)$$

En rassemblant ces équations, on obtient la valeur de l'angle de contact critique, en fonction de ϵ :

$$\cos \theta^* = \sqrt{\frac{8}{3}\left(1 - \epsilon - \frac{\epsilon^2}{2}\right)} - 1. \quad (4.27)$$

Ceci devient, pour une faible valeur de ϵ :

$$\cos \theta^* = \cos \theta_0^* - \sqrt{\frac{2}{3}}\epsilon. \quad (4.28)$$

Ces équations mettent en évidence que l'angle critique θ^* augmente avec la taille des défauts. Autrement dit, l'introduction de défauts dans l'empilement facilite l'imprégnation du tas, nous rapprochant ainsi de la condition classique $\theta^* = 90^\circ$. En utilisant l'équation (4.28) sur les valeurs expérimentales obtenues dans la section 4.2 (Figure 4.8), on peut estimer ϵ dans le cas monodisperse. Nous obtenons ainsi $\epsilon = 4\%$ pour $R = 25 \mu\text{m}$ et $R = 52 \mu\text{m}$, $\epsilon = 7\%$ pour $R = 100 \mu\text{m}$ ainsi que $\epsilon = 12\%$ pour $R = 256 \mu\text{m}$. Ces résultats sont cohérents avec le fait que de plus petites sphères forment des couches plus compactes à la surface d'un bain, du fait d'interactions entre leur ménisque plus fortes en proportion

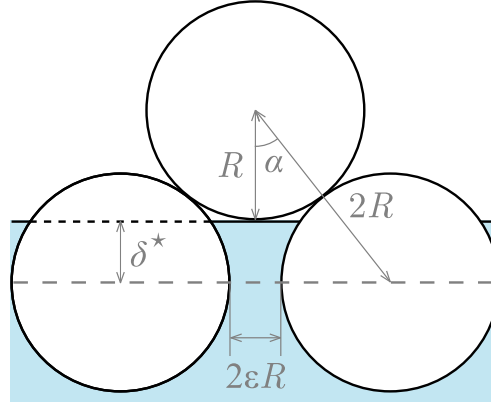


FIGURE 4.22 – Un écart $2\epsilon R$ est considéré pour modéliser un défaut dans la première couche de grains.

(voir figures 4.20(c) et 4.20(d)) [MSE97]. Par ailleurs, ces estimations mènent à des valeurs plus élevées de ϵ que les mesures effectuées sur des monocouches (tableau 4.1), mais ces dernières correspondent à des valeurs moyennes alors que le protocole expérimental est sensible aux plus grandes valeurs locales de θ^* .

A l'aide des arguments ci-dessus et ceux exposés au chapitre 4.3, il est possible d'anticiper l'angle critique d'imprégnation pour un tas bidisperse avec un défaut $2\epsilon R_1$ dans la couche sous-jacente :

$$\cos \theta^* = \frac{\sqrt{1 + 2r - \frac{r^2}{3} - \frac{8r^2}{3}(\epsilon + \frac{\epsilon^2}{2})} - 1}{r}, \quad (4.29)$$

où $r = \frac{R_1}{R_2}$ est le rapport des rayons des deux couches, comme défini dans le chapitre 4.3. Dans le cas compact ($\epsilon \rightarrow 0$), cette équation tend vers le même résultat que l'équation (4.17). Dans la figure 4.14, on peut observer un décalage systématique entre expérience et théorie, qui peut être expliqué partiellement à l'aide de l'équation (4.29) avec $\epsilon = 0.6\%$, une valeur cohérente avec les observations de la figure 4.20. Afin de tester davantage ce résultat, un contrôle précis de la compacité de la monocouche serait nécessaire, ce qui dépasse du cadre de cette étude.

4.6 Conclusion

En déposant des billes de verre sèches à la surface de bain, nous avons montré l'existence d'un angle de contact critique en dessous duquel l'imprégnation spontanée du milieu granulaire a lieu. Comme l'illustre la figure 4.23, cet angle est nettement inférieur à l'angle critique pour des tubes capillaires (90°), et sa valeur est proche de celle attendue par le modèle, de l'ordre de 51° . Il est utile de noter que cette condition permet aussi de déterminer la condition de mouillage nécessaire pour la formation des gouttes enrobées étudiées au chapitre précédent : pour que ces dernières se forment, il ne faut pas que l'imprégnation ait lieu, c'est-à-dire il faut que $\theta > \theta^*$.

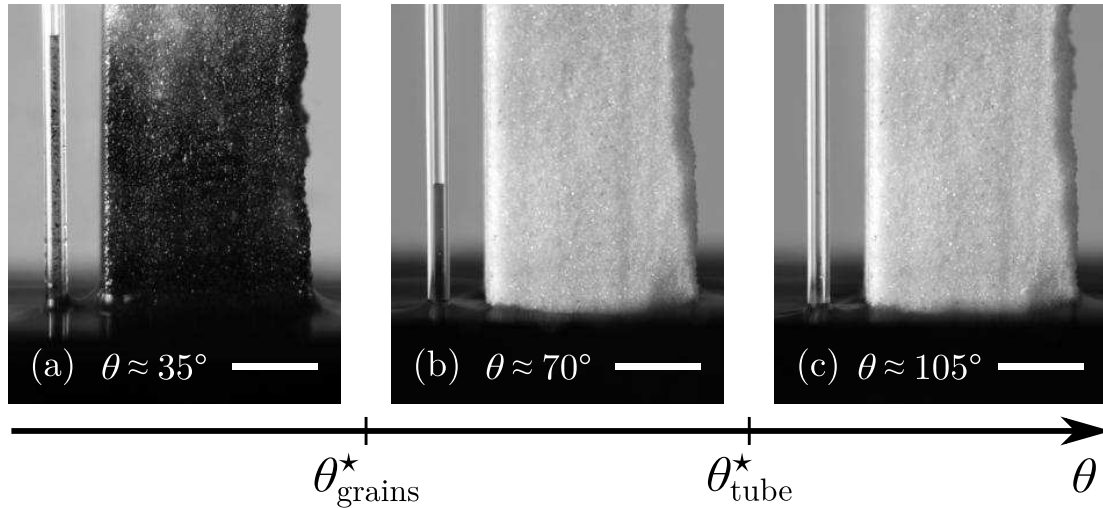


FIGURE 4.23 – Un tube capillaire silanisé et un poreux obtenu avec des billes de verre silanisé sont mis en contact avec différents bains eau-éthanol, changeant l'angle de contact θ . Lorsque l'angle est grand, on n'observe pas d'imprégnation (c). L'imprégnation spontanée du tube a lieu lorsque l'angle de contact est inférieur à 90° mais les grains peuvent rester secs (b). Leur imprégnation spontanée n'a lieu qu'en dessous d'un angle de contact critique $\theta^* \approx 51^\circ$, nettement inférieur à 90° (a). Barres d'échelles : 5mm.

La valeur de l'angle critique est modifiée par la polydispersité des grains, par d'éventuels défauts dans l'empilement ou s'il existe un gradient de pression au travers de l'interface liquide-air. Ces effets peuvent être utilisés dans des procédés industriels pour aider ou empêcher l'imprégnation d'une poudre, suivant le domaine d'application. Plus généralement, ces travaux soulignent le rôle crucial joué par la géométrie dans l'imprégnation de milieux poreux organisés. En jouant sur la géométrie, il est possible de concevoir des milieux poreux qui sont envahis par n'importe quel liquide, ou au contraire d'imaginer une géométrie pour laquelle le front d'un liquide même mouillant est stoppé par le milieu poreux, la démarche suivie pour mettre au point des matériaux super-oléophobes [TCM⁺07].

Chapitre 5

Erosion de sols hydrophobes

Sommaire

5.1	Différents mécanismes d'érosion	119
5.1.1	Transport éolien et sédimentaire	120
5.1.2	Du tas au château de sable	120
5.1.3	Egrainer par des grains	121
5.1.4	Sols hydrophobes et gouttes enrobées	122
5.2	Erosion d'une goutte	122
5.2.1	Lit incliné	122
5.2.2	Fraction de surface	124
5.2.3	Distance d'enrobage	125
5.2.4	Arrêt et fragmentation	128
5.3	Gouttes successives	129
5.3.1	Pesée de grains	129
5.3.2	Influence du mouillage	129
5.3.3	Preliminaires à la rivière	131
5.3.4	La goutte creuse aussi son lit	133
5.4	Perspectives	135

Quel rôle joue l'angle de contact dans l'érosion d'un tas par un liquide ? Si l'on fait couler de l'eau sur un tas de grains, on sait grâce au chapitre précédent que le liquide ne pénétrera pas dans le milieu granulaire si son angle de contact est trop élevé, c'est-à-dire pour des grains assez hydrophobes. En revanche, l'écoulement sollicite les grains à la surface du tas : ils se retrouvent piégés par l'interface liquide et forment des gouttes enrobées, comme discuté au chapitre 3. Le passage d'une goutte va donc provoquer une érosion du tas, que nous cherchons ici à décrire. Quelle quantité de grains est entraînée par une goutte lors de son enrobage ? Comment l'érosion modifie la surface du lit de grains ?

5.1 Différents mécanismes d'érosion

Avant de nous intéresser à l'érosion de grains hydrophobes par une goutte, nous présentons tout d'abord un bref aperçu de divers mécanismes d'érosion usuels.

5.1.1 Transport éolien et sédimentaire

Considérons un milieu granulaire plongé entièrement dans un fluide. Pour observer de l'érosion, il faut que l'écoulement du fluide soit assez intense pour entrainer une partie des grains au dessus desquels il coule. Ensuite, si les grains sont petits, la gravité est trop faible pour les forcer à retomber. On a alors affaire à une suspension, où le mouvement des particules dépend principalement des mouvements du fluide, comme c'est le cas des poussières dans l'air ou des sédiments fins pour de grandes rivières ou lors de crues [CCA11]. Pour des grains un peu plus gros, le fluide peut les détacher temporairement du lit, mais ne peut les maintenir en suspension : ils retombent donc un peu plus loin, sous l'effet de la gravité. Ce mode d'érosion est désigné sous le nom de saltation¹. Lorsque l'écoulement est plus faible, mais tout de même suffisant pour provoquer un transport, on observe du charriage : les grains sont entrainés par le flux mais pas suffisamment pour s'éloigner du lit, et ils frottent sur les grains de celui-ci [AC12]. C'est le cas des galets dans le lit des rivières. Dans l'ensemble de ces situations, la trainée du grain dans le flux de liquide est le moteur de l'érosion et du transport [DCA11].

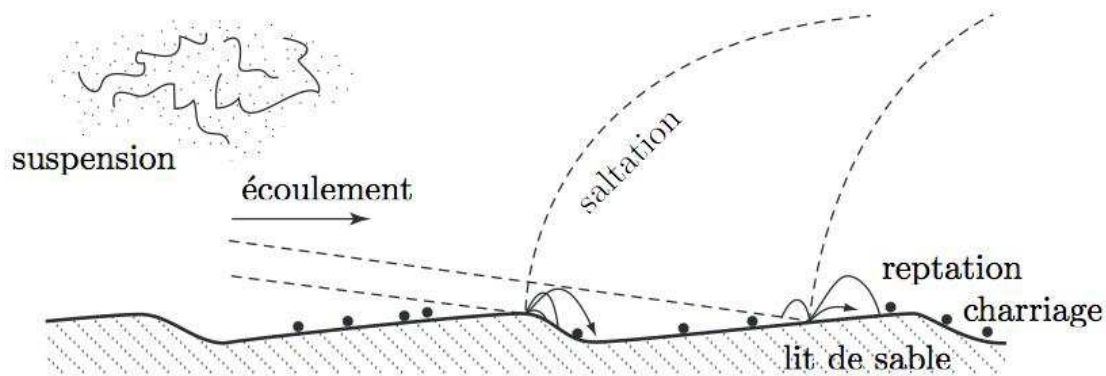


FIGURE 5.1 – Schéma résumant les différents modes de transports de grains possibles dans un fluide (seule la reptation est spécifique à l'air) [AC12].

5.1.2 Du tas au château de sable

Les choses se compliquent lorsque le milieu dans lequel on plonge les grains n'est plus une phase unique. Le château de sable est un bon exemple de ce phénomène : ses murs fait en sable mouillé ont des pentes beaucoup plus raides que la pente maximale que l'on peut former avec du sable sec (voir figures 5.2(a)-(c)). Ainsi, une faible quantité d'eau dans du sable renforce sa cohésion par rapport à un sable sec : l'angle d'avalanche augmente avec la quantité de liquide [BCCC98, SK01]. Cette cohésion accrue provient de l'existence de minuscules ponts capillaires qui relient les grains entre eux, et qui résistent à l'extension du fait de la pression de Laplace [Her05, MN06]. Si en revanche on immerge un château de sable (ou si la marée s'en charge), les murs raides s'effondrent, et l'on retrouve un tas identique à celui formé dans l'air [PVMVD12]. En augmentant trop la proportion d'eau, on remplit totalement les interstices du milieu avec du liquide et on perd la cohésion que l'on avait gagnée grâce aux ponts capillaires : l'angle d'avalanche diminue à nouveau lorsque le milieu est saturé de liquide [SK01]. Par ailleurs, si la proportion de liquide est suffisante,

1. Lorsque les impacts de ces particules sont assez forts, ils provoquent des déplacements de grains : la reptation, spécifique aux gaz. Ce mode de transport est responsable de la formation des dunes [DCA11].

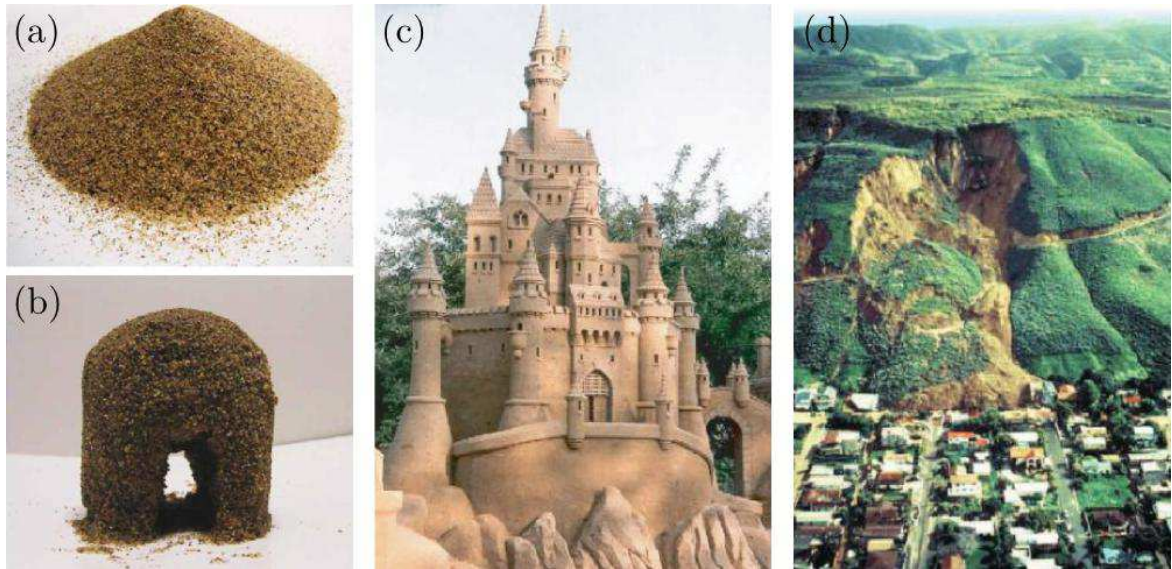


FIGURE 5.2 – Un tas de grains secs ne peut pas former des pentes trop raides, du fait d'un angle d'avalanche faible (a), mais les mêmes grains humides peuvent supporter une pente bien plus élevée (b) grâce aux ponts capillaires entre grains, ce qui permet la construction des châteaux de sable (c) (figures adaptées de [MN06]). (d) Ce changement de stabilité peut provoquer des catastrophes comme des glissements de terrain, comme celui-ci, provoqué par de fortes pluies à La Conchita (Californie), en 1995 [Her05].

on forme une suspension granulaire, qui se comporte comme un fluide dont la viscosité² diminue lorsque la fraction en grains diminue [ZHLJ00, BDCL10]. Ce phénomène provoque l'effondrement du lit mouillé au voisinage d'une source de liquide [BPD⁺12], ce qui peut expliquer certains glissements de terrain lors d'inondations ou de fortes pluies (voir figure 5.2(d)).

Après imprégnation du milieu granulaire, on se retrouve de nouveau avec une seule phase fluide, et les propriétés du milieu dépendent alors peu du fluide dans lequel on est plongé [CNP05]. De nouveau, l'érosion n'a donc lieu que si l'écoulement de fluide est suffisamment rapide pour créer une trainée suffisante sur les grains, comme discuté au paragraphe précédent.

5.1.3 Egrainer par des grains

Il est intéressant de mentionner que l'érosion d'un tas peut également être provoquée par la friction exercée par un fluide granulaire. C'est d'ailleurs le mécanisme qui élargit les fronts d'avalanches : beaucoup de grains peuvent être mis en mouvement à partir d'une perturbation initiale faible [DD99]. On peut aussi observer l'érosion d'un granulaire mouillé par des grains secs, comme étudié récemment par Jop et Lefevre : un ensemble de grains mouillés est placé dans le centre d'un tambour auquel on ajoute des grains secs. La rotation du tambour provoque la réduction du grumeau central, au fur et à mesure que les grains de

2. Cette viscosité diverge au voisinage de la fraction de blocage des grains, et le mélange devient alors un fluide à seuil ce qui correspond bien à l'état "solide" du château de sable légèrement mouillé. Cette divergence explique également le changement très brutal de comportement lorsque la quantité d'eau augmente.

ce dernier sont arrachés par l'écoulement sec. La dynamique de cette érosion est dominée par la résistance des ponts capillaires [LJ13].

5.1.4 Sols hydrophobes et gouttes enrobées

Dans ce chapitre, nous étudions l'érosion d'un sol hydrophobe. Le chapitre précédent nous en donne une définition précise dans le cas d'un milieu granulaire : il faut que l'angle de contact des grains avec l'eau soit supérieur à 51° pour un milieu monodisperse. Les sols hydrophobes sont couramment rencontrés sur l'ensemble du globe : l'hydrophobie peut provenir de la composition naturelle du sol sous l'influence de sa végétation mais aussi correspondre à une modification induite par un feu, qu'il soit contrôlé ou non, par la pollution humaine ou par la dégradation de colonies de bactéries [DeB81, SMN⁺06]. Les conséquences limitant la croissance de la végétation sont nombreuses, comme une répartition inégale de l'eau dans le sol ou un ruissellement accru qui provoque la perte des nutriments en surface. En empêchant l'infiltration des eaux de pluie en profondeur, ces sols peuvent provoquer des glissements de terrain. Il est aussi possible de tirer profit de ces caractéristiques en agriculture, par exemple en utilisant une couche de grains hydrophobes sous les racines des plantes pour conserver de l'eau ou des nutriments [DeB81]. Comprendre l'érosion des sols hydrophobes est donc un enjeu aussi bien pour l'agriculture, l'entretien des pelouses et des terrains de golf que pour faciliter la reconstruction d'une forêt après un incendie.

Nous nous concentrons sur un modèle élémentaire de sol : un lit de grains monodisperses hydrophobes. Dès lors qu'un peu d'eau est déposée sur ce lit, on observe la formation de gouttes enrobées, très mobiles comme on l'a vu au chapitre 3. Très peu de liquide est donc nécessaire pour que l'érosion ait lieu, contrairement au cas d'un liquide mouillant, évoqué précédemment, où il est nécessaire de saturer le milieu granulaire pour qu'un transport de grains ait lieu, c'est-à-dire d'apporter une quantité comparable au volume des grains. Une faible quantité de liquide dont l'angle de contact est faible a, au contraire, plutôt tendance à renforcer la cohésion du milieu granulaire en formant des ponts capillaires. Ce type d'érosion est également différent de l'érosion éolienne ou sédimentaire puisqu'il s'agit de l'érosion par une interface liquide-air. Dans le cas de grains hydrophobes, on a vu que le liquide n'imprègne qu'une seule couche de grains. Le fluide n'exerce donc pas une trainée importante sur le grain, puisque l'écoulement dans la goutte est faible au voisinage de l'interface (voir le modèle en couche limite développé au chapitre 3). La capture des grains est dominée par les forces capillaires et les forces de contact grain-grain.

5.2 Erosion d'une goutte

Intéressons-nous tout d'abord à l'effet d'une seule goutte sur un lit incliné de grains.

5.2.1 Lit incliné

Nous utilisons en pratique des billes de verre de densité $\rho_s \approx 2500 \text{ kg/m}^3$ et de rayon $r = 48 \pm 6 \text{ }\mu\text{m}$, traitées par une silanisation (voir annexe). Leur angle de contact θ avec l'eau est donc proche de $105^\circ \pm 5^\circ$. Quelques expériences ont également été réalisées avec des grains de même taille, mais sur lesquelles un traitement superhydrophobe a été appliqué (traitement A du chapitre 2), ce qui donne $\theta = 167^\circ \pm 4^\circ$. Dans les deux cas, nous formons

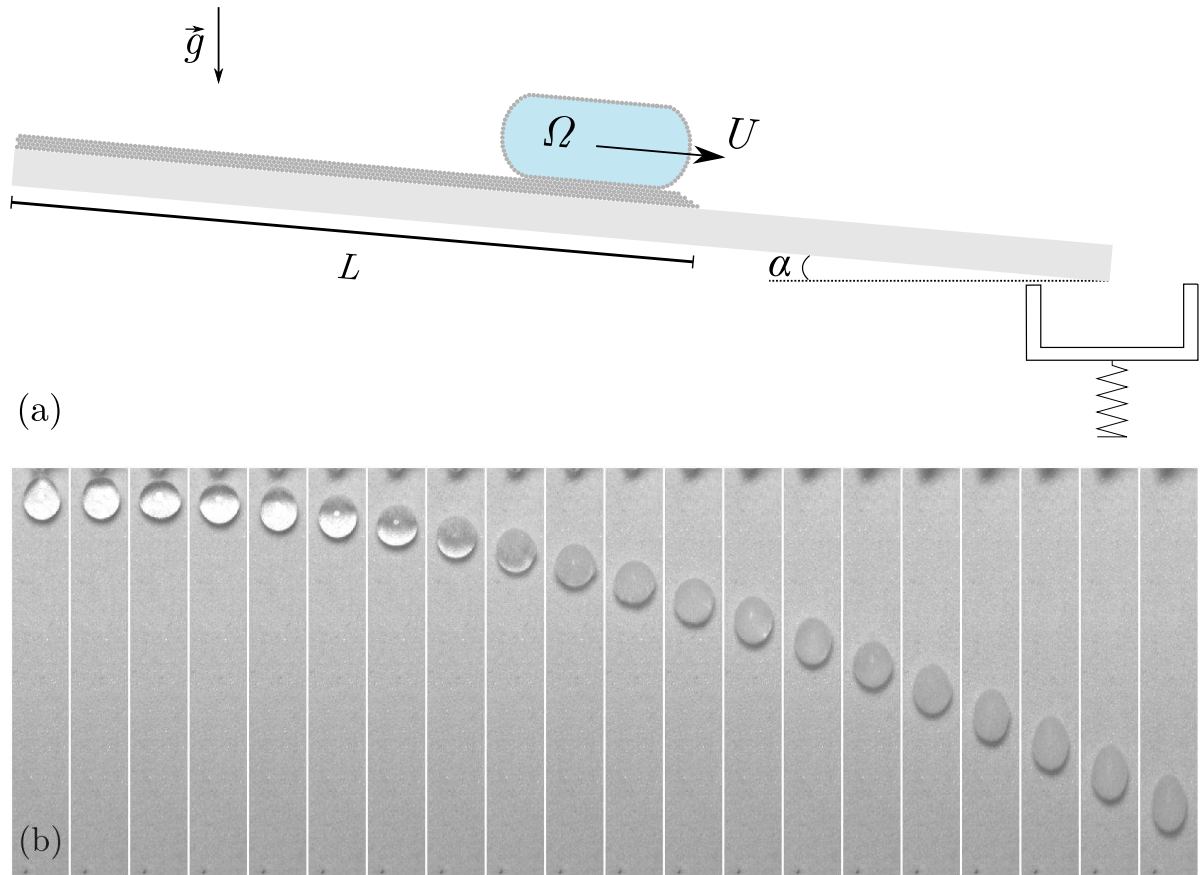


FIGURE 5.3 – (a) Schéma de principe : une goutte d'eau est déposée sur un lit de grains incliné où elle s'enrobe sur une longueur L , avant d'être récupérée et pesée après séchage. (b) Début du dévalement d'une goutte de volume $\Omega = 100 \mu\text{L}$ sur un lit de grains incliné de $9,3^\circ$. La largeur des images correspond à 1 cm et les images sont séparées de 16 ms.

un lit de grains secs dans un support en téflon, que nous lisons et tassons (par de légères vibrations) avant de déposer de l'eau dessus. L'épaisseur du lit est de l'ordre de quatre millimètres, très supérieure à la taille des grains, et nous avons vérifié qu'un changement de ce paramètre n'influe pas sur nos résultats.

Afin de quantifier l'érosion d'un tel lit, nous proposons l'expérience suivante : une goutte d'eau de volume contrôlé Ω est posée délicatement dessus. Si l'inclinaison α est suffisante (voir chapitre 3), la goutte se met en mouvement et s'enrobe tout au long de la longueur L où des grains sont présents (voir figure 5.3(a)). Une chronophotographie d'une expérience typique est présentée en figure 5.3(b). Elle montre qu'au delà d'une distance de l'ordre de son diamètre, la goutte présente une couverture de grains homogène. Dans la suite, nous laisserons de côté les premiers instants de l'enrobage où la surface nue de la goutte capture des grains et nous intéresserons plutôt à ce régime-ci. On peut aussi remarquer sur cette figure que la goutte est allongée par son mouvement, de manière cohérente avec la figure 3.12, bien que dans la suite nous considérerons pour simplifier que la goutte conserve sa surface statique.

Pour mesurer la quantité de grains emportée, la goutte est récupérée en fin de parcours, puis séchée à l'étuve à 120°C . Il ne reste alors que les grains, ce qui permet de remonter à

la masse emportée par l'eau. Afin de limiter le nombre de grains éventuellement collés par les forces électrostatiques, on lui laisse parcourir une distance supplémentaire, de l'ordre de trois centimètres, sur le substrat nu (du téflon). La quantité de grains emportée par chaque goutte correspond à une masse faible. En pratique, on accumule vingt gouttes formées dans les mêmes conditions, c'est-à-dire avec les mêmes paramètres α , Ω et L , pour chaque mesure. Les points expérimentaux présentés dans ce paragraphe correspondent à trois répétitions de ce protocole ce qui permet d'évaluer la masse moyenne m de grains emportés en limitant les erreurs de mesure dues à la pesée.

5.2.2 Fraction de surface

La figure 5.4 montre l'évolution de la masse entraînée par goutte en fonction du volume de celle-ci. L'inclinaison est ici fixée à $9,3^\circ$. On remarque que plus une goutte est grosse, plus la quantité de grains qu'elle entraîne est élevée. Plus précisément, la masse de grains emportés par la goutte est proportionnelle à $\Omega^{2/3}$, et cette loi est valable quels que soient la longueur d'enrobage ou l'angle de contact entre les grains et la goutte, bien qu'avec un préfacteur différent. En supposant donc que les gouttes adoptent une forme proche de la forme sphérique, son volume vaut $\Omega = 4\pi R^3/3$, et sa surface extérieure $S = 4\pi R^2 = (36\pi)^{1/3}\Omega^{2/3}$. La quantité de grains emportés par une goutte est donc directement reliée à sa surface. Ce résultat corrobore les observations faites précédemment sur des gouttes enrobées avec d'autres types de grains [MWLB09, Lag10]. Ici, le coefficient de proportionnalité entre la masse emportée et la surface de la goutte vaut³ par ajustement $0,137 \text{ mg/mm}^2$ pour le traitement par silanisation. Par ailleurs, une augmentation de L augmente le nombre de grains emportés ; l'effet de la longueur L sera étudié au paragraphe 5.2.3. On peut aussi remarquer sur la figure 5.4 que l'angle de contact a un effet sur l'érosion puisque pour la surface de la goutte entraîne moins de billes superhydrophobes, $0,092 \text{ mg/mm}^2$ seulement. Cette différence peut être due à la répartition des grains sur la goutte, qui varie nettement dans les deux situations (voir figure 3.6). Dans la suite, nous nous concentrons sur le cas des billes silanisées, où l'angle de contact avec l'eau vaut 105° .

D'après ces résultats, la fraction de surface Φ occupée par l'ensemble des grains ne varie pas lorsque le volume de la goutte est modifié. Comme la masse d'un grain est donnée par $4\pi\rho_s r^3/3$ et qu'il occupe environ πr^2 à la surface de la goutte, on peut exprimer la masse entraînée par goutte :

$$m = \frac{4\rho_s r}{3} \Phi S. \quad (5.1)$$

En considérant le rayon moyen des grains $r = 48 \text{ }\mu\text{m}$ et leur densité $\rho_s \approx 2500 \text{ kg/m}^3$, on peut estimer à l'aide de la pente de la figure 5.4 une fraction surfacique $\Phi = 0,86$ (contre $\Phi = 0,58$ pour des grains superhydrophobes). Notons que cette valeur est surestimée : la goutte est déformée aussi bien par la gravité que par son mouvement, ce qui augmente sa surface. La valeur réelle de Φ est nettement en dessous du seuil de blocage des grains. Enfin, il est intéressant de noter que comme la quantité de grains emportés est proportionnelle à la surface, un même volume de liquide emportera davantage de grains s'il est divisé en

3. Notons que cette valeur est surestimée par rapport à la réalité : une goutte de rayon plus grand que la longueur capillaire est un peu aplatie par la gravité, et sa surface est donc légèrement plus grande que celle d'une sphère. Par ailleurs, la dynamique du mouvement déforme la goutte (figure 5.3(b)), ce qui a aussi pour effet d'en augmenter la surface.

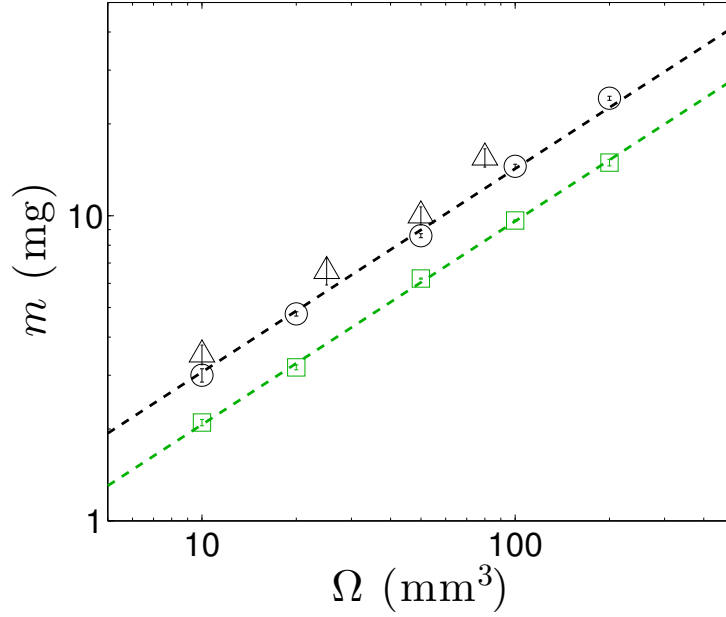


FIGURE 5.4 – Masse moyenne de grains entrainés par une goutte en fonction de son volume Ω . Les ronds noirs correspondent à des mesures pour un traitement par silanisation ($\theta \approx 105^\circ$) et les carrés verts à des grains superhydrophobes ($\theta \approx 167^\circ$) avec $L = 7,5$ cm. Les triangles noirs correspondent à des gouttes enrobées sur $L = 25$ cm de billes silanisées. Les pointillés donnent la surface d'une sphère en fonction de son volume $(36\pi)^{1/3}\Omega^{2/3}$, multipliée par un coefficient $0,137$ mg/mm² (en noir) ou $0,092$ mg/mm² (en vert).

plusieurs gouttelettes⁴, de surface cumulée plus grande.

On pourrait également s'intéresser à une variation de la taille des grains. La figure 5.5 reproduit des résultats obtenus au cours de la thèse de G. Lagubeau [Lag10] avec des billes silanisées du même type que celle que nous utilisons : la masse entrainée est proportionnelle au diamètre des grains utilisés. Dans ces expériences, la longueur d'enrobage vaut $7,5$ cm et le volume $\Omega = 20$ μ L, correspondant à une surface S constante. Selon les résultats discutés précédemment, on couvre de grains une fraction Φ de cette surface. La proportionnalité entre m et r montre donc que la fraction surfacique Φ reste inchangée lorsqu'on modifie la taille des grains : d'après l'équation (5.1), la différence de masse entrainée provient seulement de l'épaisseur de la couche de grains formée⁵. La taille des grains ne modifie pas l'érosion par la goutte : est toujours emportée une quantité de grains qui correspond à une fraction Φ de sa surface. Quels facteurs influent sur cette fraction Φ ?

5.2.3 Distance d'enrobage

Intéressons-nous maintenant à l'influence des caractéristiques du substrat sur la dynamique de l'érosion. Avec notre dispositif, on peut faire varier deux paramètres : l'inclinaison α ainsi que la longueur L sur laquelle la goutte s'enrobe de grains. La figure 5.6 présente l'évolution de la masse de grains emportés par des gouttes de 50 μ L en fonction de cette

4. A condition que ces gouttelettes dévalent spontanément, ce qui peut devenir problématique si elles sont trop petites !

5. Si l'on évalue la fraction surfacique à laquelle correspond la pente de la droite tracée en pointillés, on obtient $\Phi \approx 0,9$, une valeur proche de celle obtenue précédemment

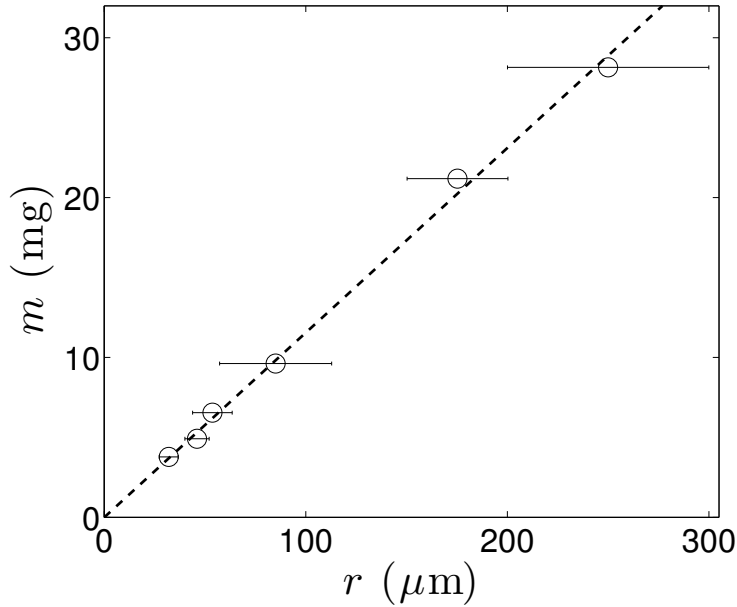


FIGURE 5.5 – Masse moyenne des grains entrainés par une goutte de 20 μL en fonction du rayon r des grains, d'après les résultats de [Lag10]. La pente de l'ajustement tracé en pointillés vaut 0,11 $\text{mg}/\mu\text{m}$.

distance L , et montre qu'elle ne dépend pas de l'inclinaison du substrat : toutes les séries de données obtenues pour différents angles α se regroupent autour d'une même courbe maitresse, en pointillés. Ce résultat suggère donc que l'érosion d'un tas de grains hydrophobes est un phénomène quasi-statique, où la vitesse de la goutte (qui varie en fonction de l'inclinaison) n'influe pas sur la capture des grains. Par ailleurs, on remarque que la masse entrainée (et donc la fraction Φ de grains à la surface de la goutte) croît avec distance d'enrobage avec une loi logarithmique.

Essayons maintenant de décrire cette évolution de m . Lorsque la goutte a déjà parcouru une petite distance sur le lit, elle est recouverte de grains. Pour ajouter un nouveau grain à la goutte, il faut donc forcer l'ouverture d'un trou de taille πr^2 . Pour cela, il faut comprimer le milieu granulaire à deux dimensions constitué des grains capturés. Plus ce dernier est dense, plus il sera difficile de le comprimer : on s'attend donc à ce que la masse de grains capturés sur une petite longueur dL diminue lorsque Φ augmente. Pour préciser cette relation entre L et m , nous utilisons la relation empirique⁶ suggérée par la figure 5.6, soit :

$$m(L) = m_0 \ln \left(\frac{L}{L_0} \right). \quad (5.2)$$

Comme discuté précédemment, m_0 doit être proportionnel à la surface S de la goutte, ainsi qu'au rayon r des grains. A l'aide de l'analyse dimensionnelle, on peut donc estimer que $m_0 \sim \rho_s r S \approx 7,9 \text{ mg}$. Par ajustement de la figure 5.6, on connaît la longueur caractéristique $L_0 \approx 1,0 \mu\text{m}$, qui est nettement inférieure à toutes les longueurs du problème (en particulier au rayon des grains), ainsi que $m_0 \approx 0,84 \text{ mg}$, un ordre de grandeur en dessous à celui attendu à partir de $\rho_s r S$, du fait de la multiplication par $\ln(L/L_0)$ de l'ordre de 10. Il

6. On peut justifier ce résultat en supposant que l'énergie nécessaire pour ouvrir un trou s'écrit sous la forme d'une loi exponentielle $\exp(\Phi/\Phi_0)$ [Lag10].

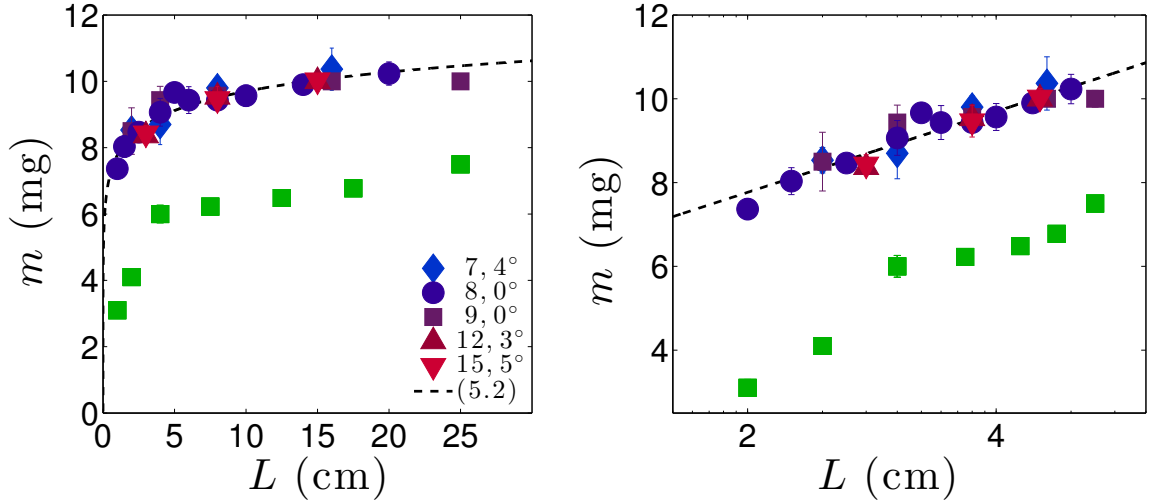


FIGURE 5.6 – Masse moyenne de grains par goutte en fonction de la distance d'enrobage avec des axes linéaires (à gauche) ou logarithmique pour l'axe des abscisses (à droite). Le volume des gouttes vaut $50 \mu\text{L}$, les grains font $48 \mu\text{m}$ de rayon et α varie suivant la série de mesures. Les points sont mesurés avec des billes silanisées, sauf les carrés verts pour lesquels $\theta \approx 167^\circ$ et $\alpha = 9,0^\circ$. Chaque symbole correspond à une inclinaison α différente du substrat entre $7,4^\circ$ et $15,5^\circ$. Les pointillés représentent l'ajustement de l'équation (5.2), avec $m_0 = 0,84 \text{ mg}$ et $L_0 = 1,0 \mu\text{m}$.

est intéressant de constater que d'après l'équation (5.1) Φ vérifie une équation similaire $\Phi(L) = \Phi_0 \ln(\frac{L}{L_0})$, où Φ_0 est une constante reliée à m_0 . La masse de grains capturés dm par une longueur dL s'écrit donc :

$$\frac{dm}{dL} = \frac{m_0}{L} = \frac{m_0}{L_0} \exp\left(\frac{-\Phi(L)}{\Phi_0}\right), \quad (5.3)$$

qui est décroissante lorsque L (et donc Φ) augmente : comme attendu, plus l'interface est encombrée, plus il est difficile de capturer un nouveau grain⁷. Cette loi en exponentielle décroissante pourrait suggérer une barrière d'énergie à fournir pour comprimer le milieu granulaire et capturer un grain supplémentaire.

Pour résumer les résultats obtenus, nous avons montré que l'érosion correspondait à une capture proportionnelle à une fraction de la surface qui ne dépend que de la longueur sur laquelle l'enrobage se fait. La masse de grains de rayon r emportés par une goutte de surface S dévalant une longueur L peut au final s'écrire :

$$m = \rho_s r S \Phi_0 \ln\left(\frac{L}{L_0}\right), \quad (5.4)$$

avec $\Phi_0 = m_0/\rho_s r S \approx 0,11$ et $L_0 \approx 1,0 \mu\text{m}$ dans le cas des billes de verre que nous avons utilisées. Cette relation logarithmique entre masse entraînée par goutte et L n'est pas spécifique aux billes de verres silanisées, et elle est également observée pour d'autres

7. Cette expression n'est pas valable aux instants initiaux décrit par la figure 5.3(b), lorsque la surface de la goutte est encore vierge de grains. Dans nos expériences, il n'est pas possible de faire des mesures de masse emportée pour des distance d'enrobage de l'ordre de la taille de la goutte (ou inférieures à celle-ci).

types de grains, comme des billes superhydrophobes (comme le montre la figure 5.6 ; un ajustement donne alors $\Phi_0 \approx 0,16$ et $L_0 \approx 700 \mu\text{m}$) ainsi que des billes de cuivre et des lycopodes [Lag10]. En revanche, les paramètres Φ_0 et L_0 varient alors sensiblement en fonction des grains utilisés : l'origine physique de l'expression précédente (en particulier celle de l'expression (5.2)) reste à comprendre pour pouvoir comparer davantage ces données.

5.2.4 Arrêt et fragmentation

Jusqu'ici, nous nous sommes intéressés à des gouttes qui dévalent tout en s'enrobant. Si l'angle est trop faible ou si la goutte se charge trop, elle peut également ralentir, et même s'arrêter spontanément. Tout d'abord, la goutte dévale et se charge en grains. Puis, la friction entre grains la ralentit et finit par arrêter complètement son dévalement. Par ailleurs, des gouttes plus grosses (typiquement à partir de $\Omega > 100 \mu\text{L}$) ne sont pas stables lorsque trop de grains sont capturés, c'est-à-dire après une distance suffisamment grande sur le lit de grains. Comme le montre la figure 5.7, on observe une accumulation de grains à l'arrière de la goutte qui, en augmentant les frottements entre grains, ralentit l'arrière par rapport au front d'avancée. Cette situation est instable et conduit à la formation d'un filament puis à la fragmentation du liquide. La partie en amont de la goutte s'arrête alors et les grains sont confinés à sa surface : la tension de surface effective est trop faible pour faire se rétracter la pointe formée lors de la rupture. Concernant la goutte en aval, la situation est différente : elle continue le dévalement et redevient temporairement transparente, signe que la fraction en grains a diminué et que l'interface liquide est davantage exposée au moment de la rupture. La goutte laisse donc derrière elle une fraction faible de son volume, mais une grande fraction de ses grains. La fragmentation de gouttes plus grosses est très proche de celle présentée en figure 5.7, à la différence que le filament peut se briser en plusieurs endroits, de manière similaire au comportement observé lors du détachement d'une goutte pendante [SBN94]. Si l'on continue l'enrobage par des grains, on peut soit observer l'arrêt de la goutte comme décrit précédemment, soit observer une nouvelle fragmentation, si Ω et L sont assez grands.

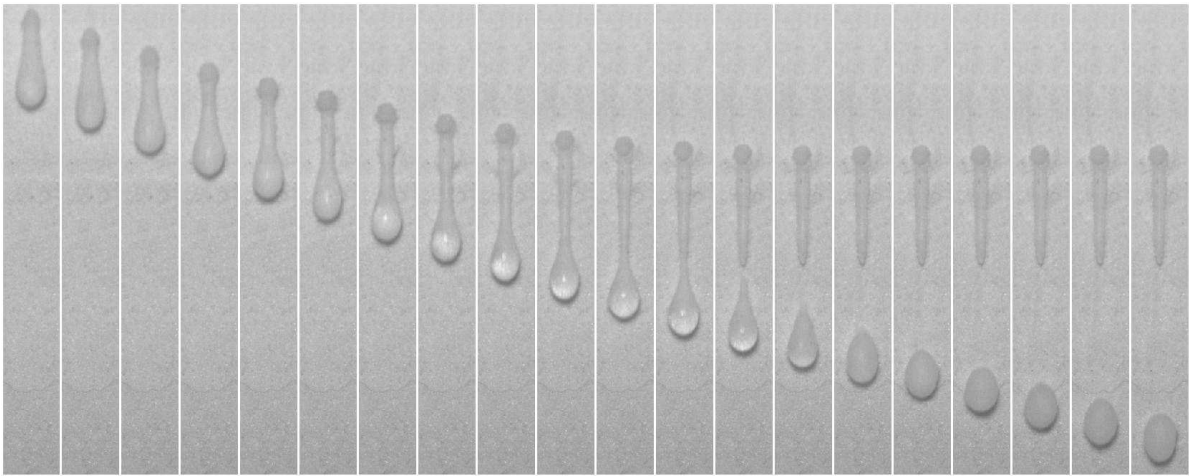


FIGURE 5.7 – Chronophotographie de la fragmentation d'une goutte de volume $\Omega = 125 \mu\text{L}$ après un enrobage excessif ($L \approx 14 \text{ cm}$ à l'instant de la fragmentation) sur un lit de grains incliné de $9,3^\circ$. Chaque image est séparée de 10 ms et la largeur des images correspond à 1 cm.

Précédemment, nous avons montré que l'érosion dépend de la surface de la goutte : de plus grosses gouttes emportent plus de grains. Si cela reste vrai près de l'endroit où l'eau arrive, après une grande longueur de grains, les grosses gouttes peuvent se fragmenter en abandonnant derrière elle une grande partie des grains préalablement emportés. Par ailleurs, la mobilité de la goutte est limitée par le nombre de grains qu'elle emporte : il s'agit donc autant d'un phénomène de transport que d'érosion.

5.3 Gouttes successives

5.3.1 Pesée de grains

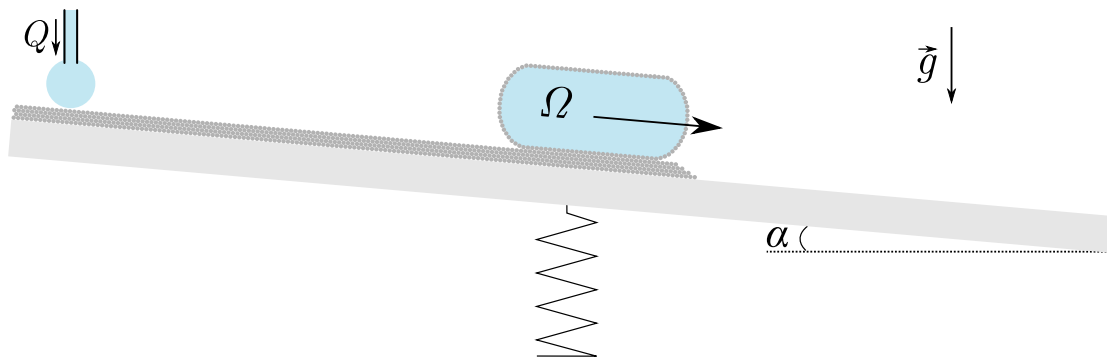


FIGURE 5.8 – Dans ces expériences, des gouttes sont créées à partir d'un débit constant d'eau, et elles érodent ce lit, réduisant progressivement sa masse. Le lit de grains restant est pesé.

Afin d'étudier l'effet cumulé de plusieurs gouttes, le dispositif expérimental est modifié : au lieu de récupérer la goutte après son dévalement, nous pesons désormais directement les grains du lit comme schématisé sur la figure 5.8. Le liquide est injecté à débit Q constant à l'aide d'un pousse-seringue et la masse est mesurée toutes les 1,15 s, un intervalle assez court pour observer la phase de gonflement de la goutte avant son détachement, et donc pour bien séparer deux gouttes successives avec les débits faibles que nous utilisons (typiquement Q de l'ordre de la dizaine de $\mu\text{L/s}$). Pendant toutes ces expériences, l'inclinaison du lit est fixée à $9,3^\circ$ et la distance L sur laquelle l'érosion est de 8 cm. Afin d'augmenter la reproductibilité des expériences, nous forçons les gouttes à adopter la même trajectoire et à rester au centre du lit de grain en formant de chaque côté une pente constante et faible, perpendiculairement au sens du mouvement : le centre est abaissé de 2 mm par rapport aux bords, distants chacun de 17 mm de celui-ci (voir aussi figure 5.11(b)).

5.3.2 Influence du mouillage

Si l'angle de contact est petit, la masse pesée commence par augmenter au fur et à mesure que du liquide est apporté par le pousse-seringue, avant de diminuer fortement après un temps de l'ordre de la dizaine de minutes comme l'illustre la figure 5.9(a). Cela correspond à une première phase où le liquide apporté par le pousse-seringue envahit le

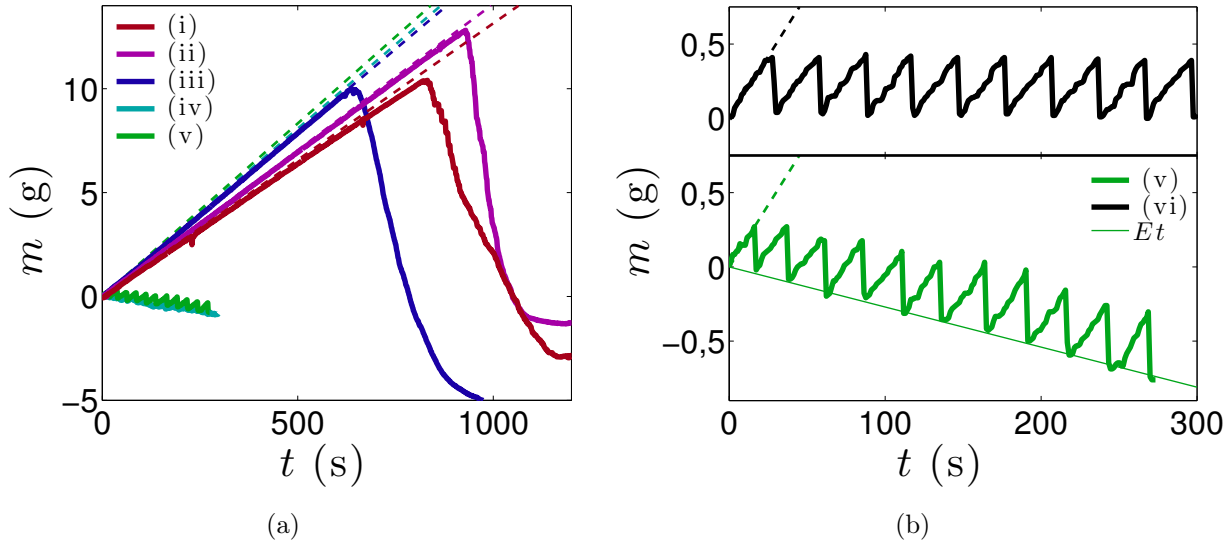


FIGURE 5.9 – (a) Evolution de la masse du lit lors d'un goutte à goutte d'un mélange eau-éthanol. Plus la densité est élevée, plus la quantité d'éthanol est faible et donc plus l'angle de contact est grand : celui-ci croît de (i) à (v) et l'imprégnation n'a lieu que pour les mélanges (i)-(iii). (b) Comparaison de l'évolution de la masse entre des grains hydrophobes (v) et les mêmes grains agglutinés (verre fritté, (vi)). La droite verte traduit la décroissance globale de la masse due à l'érosion des grains libres. Pour toutes ces mesures, la masse apportée par le pousse-seringue $\rho_l Q t$ est tracée en pointillés : $Q = 1000 \mu\text{L}/\text{min}$, (i) $\rho_l = 790 \text{ kg}/\text{m}^3$, (ii) $\rho_l = 850 \text{ kg}/\text{m}^3$, (iii) $\rho_l = 950 \text{ kg}/\text{m}^3$, (iv) $\rho_l = 970 \text{ kg}/\text{m}^3$, (v) et (vi) $\rho_l = 1000 \text{ kg}/\text{m}^3$.

milieu granulaire⁸. Puis, lorsque ce front atteint l'extrémité du lit et que la proportion de liquide est suffisante pour le rendre suffisamment fluide, il y a un glissement massif⁹ du mélange liquide-grains. Le volume total de grains est de l'ordre de 40 cm^3 et seule une fraction (typiquement entre 25% et 40% pour un empilement compact) est disponible pour le liquide. Comme attendu, la masse à laquelle le glissement a lieu est ici de l'ordre de celle nécessaire pour remplir le poreux. Pour des débits imposés plus élevés (en particulier lorsqu'on est proche de θ^* l'angle critique d'imprégnation), le liquide n'a pas le temps d'imprégner la totalité des grains, et l'on observe alors un écoulement du mélange liquide-grain sur une épaisseur plus faible que celle du lit.

Pour un substrat hydrophobe, le comportement est différent : l'augmentation à débit constant ne dure qu'un temps court (typiquement une dizaine de secondes) avant un effondrement soudain de la masse : on observe un comportement en dents de scie (voir figure 5.9(b)). Ces "avalanches" successives correspondent au détachement d'une goutte de volume Ω , qui produit un saut de $\rho_l \Omega$ dans la valeur de la masse. Notre dispositif produit ainsi une série de gouttes de volume constant Ω à une fréquence Q/Ω . On peut séparer¹⁰

8. A cause de l'évaporation, la pente de m en fonction de t est légèrement plus faible, en particulier pour les concentrations élevées d'éthanol comme la courbe (i).

9. La masse perdue dans cet effondrement dépasse la masse apportée $\rho_l Q t$: de nombreux grains sont emportés avec le liquide qui coule tandis qu'une partie du liquide est piégé dans les grains restants.

10. L'amplitude et la période des oscillations de la masse sont plus grandes (de l'ordre de 25 %) dans le cas du fritté : le poids de la goutte (et donc son volume) lors de son décrochage dépend aussi de la force d'hystérésis de mouillage sur le substrat, alors plus élevée que dans le cas de grains mobiles.

ce phénomène de l'érosion à l'aide d'un verre fritté constitué d'un agglomérat¹¹ de billes du même type que celles que nous utilisons, qui sont ensuite silanisées avec un protocole similaire. Comme illustré par la figure 5.9(b), on observe également une évolution de la masse sur la balance en dents de scie, qui correspond à la formation puis au détachement de gouttes successives. Dans le cas où le substrat est un milieu granulaire, les billes sont aussi capturées par la goutte et une diminution lente de la masse du lit se superpose à cette oscillation. Cette diminution correspond à l'érosion cumulée des gouttes et fera l'objet du paragraphe suivant. L'érosion débute donc pour un volume de liquide injecté de l'ordre de Ω nettement inférieur à celui nécessaire dans le cas mouillant !

La transition entre ces deux régimes est assez brutale et correspond à la transition d'imprégnation spontanée du milieu, étudiée au chapitre précédent. Au dessus de cet angle de contact (pour les mélanges (iv) et (v)), les courbes se superposent et on observe peu de différences¹² pour l'érosion lorsque l'angle de contact θ est modifié, toutes conditions égales par ailleurs : il existe donc bien un régime d'érosion différent pour $\theta > \theta^* = 51^\circ$, qui ne nécessite pas un apport de liquide significatif comme c'est le cas dans le cas mouillant. Dans la suite, on se concentrera sur cette limite, et en particulier sur le cas de l'eau, pour laquelle l'évaporation est négligeable et l'angle de contact avec les billes que nous utilisons vaut 105° .

5.3.3 Préliminaires à la rivière

L'inclinaison du substrat est ici nettement supérieure à l'angle α_{min} nécessaire pour mettre une goutte enrobée en mouvement : si la goutte reste immobile, c'est principalement dû à l'accrochage de la ligne de contact au niveau de l'aiguille injectant le liquide. Le volume de la goutte Ω lorsqu'elle dévale est donc fixé par la masse maximale qui peut être retenue par l'hystérésis de mouillage. Dans nos expériences, nous utilisons deux embouts différents dont le diamètre extérieur vaut 4,8 mm ou 0,8 mm, et qui donnent respectivement des gouttes de volume moyen $\Omega_1 = 387 \pm 34 \mu\text{L}$ ou $\Omega_2 = 116 \pm 14 \mu\text{L}$.

Chaque goutte qui dévale s'enrobe et emporte des grains avec elle : l'amplitude des oscillations des courbes m en fonction du temps correspond environ à la masse $\rho_l \Omega$, à laquelle s'ajoute la masse des grains entraînés. Sur l'évolution de la masse du lit en fonction du temps, cela signifie que la masse au creux d'une "dent de scie" (c'est-à-dire juste après le départ de la goutte) est réduite à chaque goutte. A l'aide des courbes $m(t)$, on mesure cette décroissance qui est dans un premier temps linéaire en temps (comme montré pour le cas (v) sur la figure 5.9(b)), du type Et , où E , de l'ordre du mg/s, caractérise la vitesse d'érosion. La figure 5.10(a) présente l'évolution de E en fonction de Q , pour les deux tailles de gouttes étudiées, et montre que ce paramètre décroît linéairement avec Q et ne dépend pas du volume Ω .

Cette décroissance lente E devrait correspondre à la masse des grains emportés par une goutte multipliée par la fréquence d'émission des gouttes Q/Ω . La contribution d'une goutte a été étudiée au début de ce chapitre et est donnée par l'équation (5.4), ce qui

11. Cet agglomérat est obtenu après avoir chauffé un lit de grain à une température proche de la transition vitreuse.

12. L'angle de contact devrait en revanche jouer un rôle s'il est assez élevé, comme le montrent nos résultats sur les grains superhydrophobes.

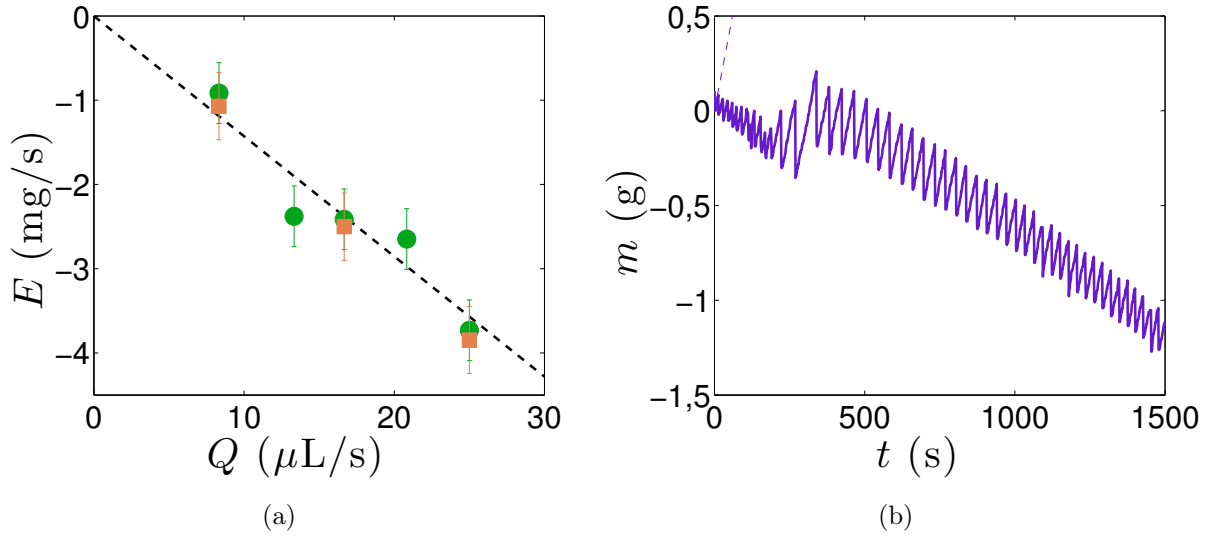


FIGURE 5.10 – (a) Paramètre d'érosion E en fonction du débit imposé Q , pour des gouttes de volume $\Omega_1 = 387 \mu\text{L}$ (ronds verts) ou $\Omega_2 = 116 \mu\text{L}$ (carrés oranges). Les pointillés correspondent à l'ajustement linéaire de l'ensemble de ces données, avec une pente $-0,14 \text{ mg}/\mu\text{L}$. (b) Evolution de la masse du lit aux temps longs, lorsque du liquide est présent sur ce lit.

permet de déduire :

$$E = -Q\rho_s \frac{rS}{\Omega} \Phi_0 \ln \left(\frac{L}{L_0} \right). \quad (5.5)$$

Sur la figure 5.10(a), on observe que ce paramètre est proportionnel à $-Q$, comme prédit par cette équation, et que la dérivée dE/dQ ne dépend pas de Ω . Ceci est possible s'il y a proportionnalité entre le volume et la surface de la goutte. Une relation $\Omega \propto S$ correspond au cas d'une flaque de surface d'ordre $2\pi R^2$ et de volume $2a\pi R^2$. Plus précisément, en utilisant les résultats précédents ($\Phi_0 = 0,11$ et $L_0 = 1,0 \mu\text{m}$) ainsi que l'équation (5.5), $dE/dQ = -0,14 \text{ mg}/\mu\text{L}$ correspond à $\Omega/S \approx 1 \text{ mm}$. Toutefois, la valeur de $\Omega/S \approx a$ estimée ainsi est nettement en dessous de la valeur attendue avec la longueur capillaire de l'eau : on a ici légèrement sur-estimé le volume mais surtout sous-estimé la surface, d'autant que la goutte est déformée par son mouvement comme illustré par la figure 5.3(b).

Aux temps longs, on observe un phénomène similaire à celui décrit au paragraphe 5.2.4 : la goutte se fragmente au cours de son dévalement, ce qui laisse une partie du liquide sur le lit. Parfois, l'érosion peut aussi former un creux dans le lit où la goutte reste piégée jusqu'à l'arrivée de nouvelles gouttes. Dans ces deux situations, les mesures montrent une augmentation de la masse présente sur la balance, par rapport à Et , suivie d'une nouvelle diminution régulière (voir figure 5.10(b)).

On peut comprendre l'origine physique de ce second régime en considérant que l'érosion de la goutte creuse la surface du lit. Ainsi, les gouttes produites sur un lit déjà érodé ne sont pas en contact avec une surface (presque) plane de grains mais avec une surface concave, comme montré par la figure 5.11. La surface de contact goutte-grains est accrue, et par conséquent la quantité de grains capturés : la fragmentation peut alors avoir lieu malgré une distance d'enrobage réduite (trop petite pour observer de la fragmentation dès les premières gouttes). Lorsque de nouvelles gouttes sont formées, elles peuvent fusionner avec le dépôt restant de la goutte précédente, jusqu'à ce que l'ensemble devienne à nouveau

mobile et dévale, emportant avec lui de nouveaux grains. Dans ce processus, on observe généralement une nouvelle fragmentation, et le même scénario peut se reproduire. Cette dynamique complexe provoque une nouvelle diminution de la masse totale du lit, visible sur la figure 5.10(b), où l'on assiste également à la formation de chutes régulières correspondant à des gouttes. Les oscillations sont de plus grande amplitude, ce qui correspond à des gouttes plus grosses, qui ont fusionné avec des dépôts antérieurs ou qui rassemblent plusieurs gouttes identiques à celles étudiées précédemment : il y a toujours du liquide présent sur le lit de grains. Bien que nous n'ayons pas étudié en détail ces phénomènes, il est intéressant de remarquer que l'ordre de grandeur de la diminution de masse (c'est-à-dire de l'érosion) est du même ordre que dans le régime précédent.

5.3.4 La goutte creuse aussi son lit

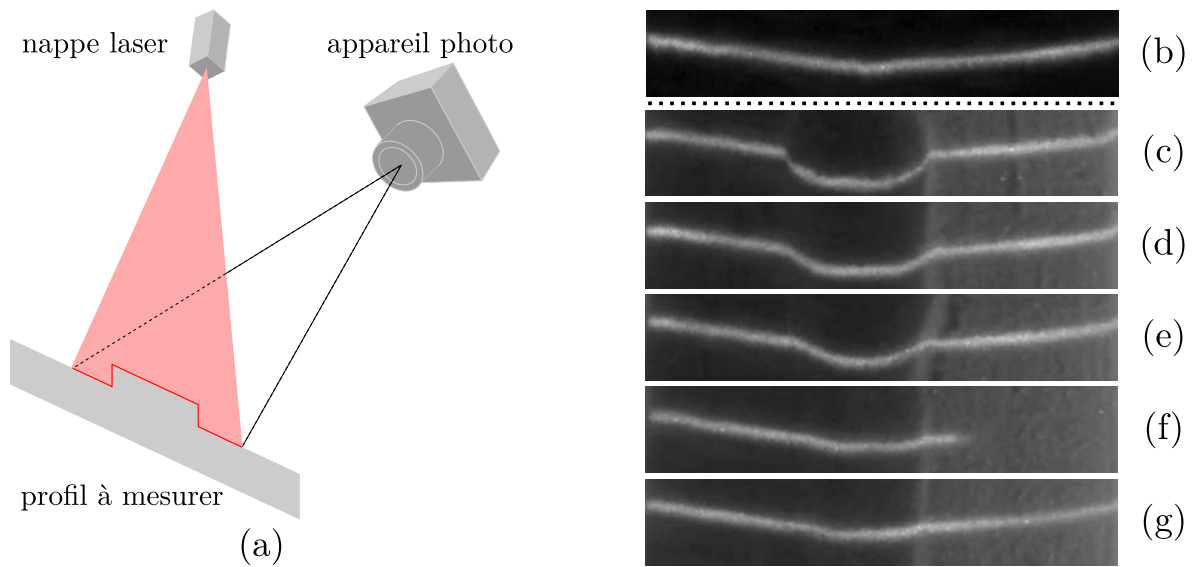


FIGURE 5.11 – (a) Principe de la profilométrie. Une nappe laser est placée à la verticale du lit de grains, et l'appareil photo est décalé par rapport à la nappe pour observer l'évolution de la hauteur du lit après l'érosion de gouttes. (b) Profil initial du lit des grains, suivant la largeur. (c)-(g) Après 15 gouttes (de volume $\Omega_1 = 387 \mu\text{L}$), le profil est creusé par l'érosion. Le profil (c) est 5 mm en aval de l'injection des gouttes, et les profils (c) à (g) sont chacun espacés de 15 mm. Largeur des images : 34 mm.

Afin d'étudier l'évolution de l'épaisseur du lit de grains, on utilise un dispositif de profilométrie, schématisé en figure 5.11(a). On projette sur le lit de grains une nappe laser, dans le plan vertical, et on observe la ligne ainsi projetée sur la surface des grains avec un décalage en angle prononcé par rapport à la verticale. Cela permet de suivre le profil de la surface du lit au cours de l'érosion. Le profil latéral du lit avant (b) et après (c)-(g) l'érosion par une série de 15 gouttes est présenté sur la figure 5.11(b), à différentes distances en aval de l'injection de liquide (5 mm pour (c), puis les profils sont distants de 15 mm les uns des autres). On remarque que la largeur n'évolue pas avec la distance à l'injection : la goutte creuse un canal d'une largeur de l'ordre de son diamètre en statique. En revanche, plus on s'éloigne du point d'injection de l'eau, moins l'épaisseur est modifiée par le passage des gouttes successives. Cela correspond à une érosion plus forte au début du dévalement,

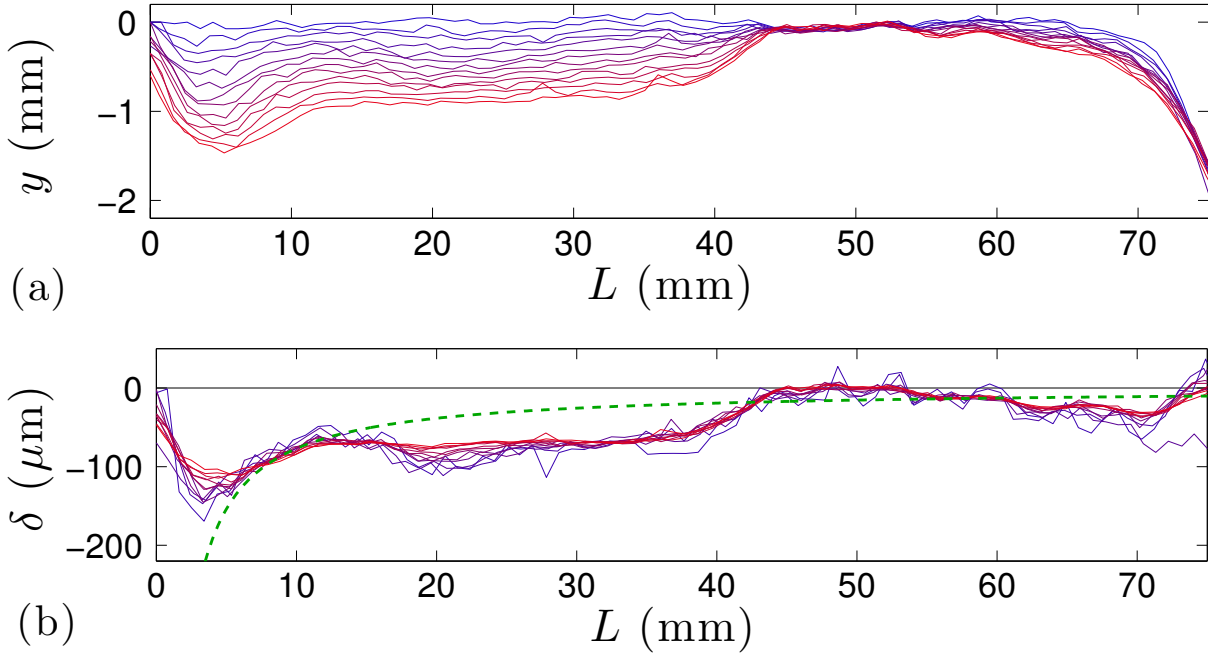


FIGURE 5.12 – (a) Evolution des profils d'épaisseur de grains le long de la distance L à l'injection de liquide, mesurés après chaque passage de goutte. Le profil avant l'arrivée de la première goutte est tracé en bleu, et la courbe rouge correspond au profil après 13 gouttes. (b) On divise chaque profil par le nombre de gouttes pour obtenir δ , l'épaisseur moyenne retirée par goutte (le premier profil, bruité, n'a pas été tracé par souci de lisibilité). Pour ces expériences, de l'eau est injectée à $21 \mu\text{L/s}$ en gouttes de volume $\Omega_1 = 387 \mu\text{L}$. Les pointillés verts représentent l'équation (5.7) avec un préfacteur égal à 5.

comme prédit par l'équation (5.4).

Pour préciser nos résultats sur la localisation de l'érosion, plutôt que de multiplier des "coupes", nous plaçons la nappe laser le long du trajet de la goutte, au centre du lit, ce qui permet d'obtenir près de 90 mesures de l'épaisseur y , réparties le long des 8 cm sur lesquels celle-ci dévale. On analyse le profil obtenu après le dévalement de chaque goutte. En répétant l'expérience, ou en modifiant le débit de liquide, nous n'observons pas de variation significative des profils obtenus. La figure 5.12(a) présente l'ensemble des profils relevés pour $Q = 21 \mu\text{L/s}$, avant que la fragmentation d'une goutte n'ait lieu. L'érosion se produit principalement sur les quatre premiers centimètres. Par ailleurs, la contribution de chaque goutte semble proche puisque les différents profils semblent régulièrement espacés. Pour tester cette idée, sur la figure 5.12(b) on trace δ , l'épaisseur moyenne enlevée par goutte, c'est-à-dire la variation de l'épaisseur mesurée précédemment divisée par le nombre de gouttes. On observe que l'ensemble des profils se rassemble alors autour d'une même courbe : chaque goutte érode de la même façon la surface du tas. Le premier creux observé sur cette courbe correspond aux tous premiers instants de l'enrobage, lorsque la surface nue de la goutte capture très facilement des grains (voir figure 5.3(b)). Ensuite, l'épaisseur enlevée par goutte diminue quand L augmente. Selon le modèle développé précédemment, on connaît la quantité de grains emportés par la goutte en fonction de la longueur sur laquelle l'enrobage a lieu. On peut donc exprimer la masse de grains retirés par chaque goutte $-m = \rho_s \Phi_g \int 2R\delta dL$, où $\rho_s \Phi_g$ est la densité effective du milieu granulaire c'est-à-dire

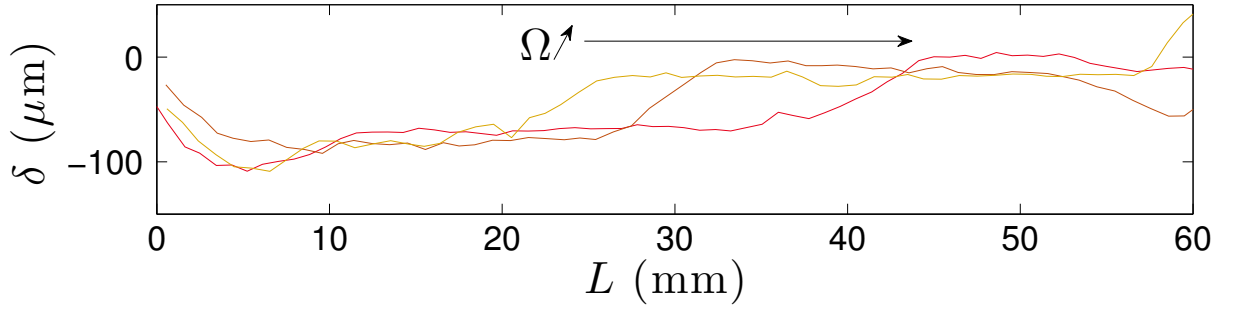


FIGURE 5.13 – Evolution du profil normalisé par le nombre de gouttes en fonction du volume des gouttes, pour $\Omega = 100 \mu\text{L}$ (jaune), $\Omega = 200 \mu\text{L}$ (orange) et $\Omega = 387 \mu\text{L}$ (rouge).

la densité des grains multipliée par leur fraction volumique $\Phi_g \approx 0,6$ (pour un empilement aléatoire compact), et $2R$ est la longueur transverse, typiquement le diamètre de la flaque $2\sqrt{\Omega/2\pi a} \approx 1 \text{ cm}$. Grâce à l'équation (5.4), on connaît dm/dL , d'où :

$$\delta = -\frac{\Phi_0 S}{2\Phi_g R L} r ; \quad (5.6)$$

comme $S \sim 2\pi R^2$, on déduit :

$$\delta \sim -\frac{\pi\Phi_0 R}{\Phi_g L} r. \quad (5.7)$$

Cette équation est tracée en pointillés sur la figure 5.12(b), avec $\Phi_g = 0,6$ et un préfacteur égal à 5. L'érosion est limitée par une épaisseur de l'ordre du diamètre d'un grain, ce qui explique que la mesure de δ soit plus faible que la valeur donnée par l'hyperbole pour de faibles valeurs de L , de l'ordre du rayon de la goutte. Passé les premiers centimètres où la goutte s'enrobe, l'équation (5.7) donne le bon ordre de grandeur, mais ne permet pas de décrire le profil. Les écarts observés avec ce modèle peuvent être dus à des mouvements de grains provoqués par la goutte : en dévalant, celle-ci peut pousser devant elle des grains, ce qui peut expliquer que le profil mesuré montre un creux suivi d'une bosse par rapport à la modélisation de $\delta(L)$ présentée ci-dessus. La taille du creux initial varie avec la taille de la goutte, comme le montre la figure 5.13 où nous avons superposé différentes expériences à des volumes différents de $100 \mu\text{L}$ à $387 \mu\text{L}$. Si l'équation précédente propose bien une érosion plus marquée pour une grande goutte, elle ne permet pas de décrire plus précisément cette évolution.

5.4 Perspectives

Un tas hydrophobe est plus facilement érodé que s'il est hydrophile : il n'est pas nécessaire de le saturer en liquide et une faible quantité de liquide provoque un transport des grains. L'érosion se fait à la surface du tas, à cause de l'interface de la goutte qui capture des grains. Ni la taille des grains, ni le volume ou la vitesse de la goutte n'influent sur la fraction de la surface du liquide qui est occupée par les grains. En revanche, elle dépend de la distance sur laquelle l'enrobage a lieu avec une loi logarithmique. Lorsque plusieurs gouttes se suivent, chacune apporte la même contribution à l'enrobage, tant que le lit qu'elles forment n'est pas trop creusé. Lorsqu'on augmente la quantité de grains (que ce soit en augmentant L ou en creusant le lit), une fragmentation de la goutte laisse derrière

un dépôt de liquide très enrobé de grains. Ce phénomène original de transport reste encore à étudier, tout comme le réarrangement du lit provoqué par la goutte.

Si la loi logarithmique d'érosion avec la distance est aussi observée pour d'autres types de matériaux [Lag10], les constantes qui sont alors mesurées diffèrent suivant les poudres. Il serait intéressant de comprendre l'origine de ces différences d'érosion : en particulier, il serait utile de tester l'influence de l'angle de contact. On peut également se demander si l'érosion est modifiée si l'on remplace l'air par un liquide non miscible avec l'eau [APAS13]. Enfin, la relation entre masse et distance d'enrobage permet de contrôler la fraction de surface occupée par les grains, un paramètre dont il pourrait être utile de mesurer l'influence sur la dynamique des gouttes enrobées.

Chapitre 6

Croissance de stalagmites

Sommaire

6.1	Etudes de croissance	137
6.1.1	Tours granulaires	138
6.1.2	Glaçons et concrétions	139
6.1.3	Goutte à goutte solidifié	140
6.2	Stalagmites artificielles	141
6.2.1	Dispositif	141
6.2.2	Formes obtenues	142
6.2.3	Impact d'une goutte	143
6.3	Vitesse de croissance	144
6.3.1	Régime linéaire	145
6.3.2	Transitions	146
6.3.3	Régime diffusif	147
6.3.4	Angle de solidification	149
6.3.5	Convection dans l'air	150
6.4	Remarques finales	151
6.4.1	Analogie diffusive	151
6.4.2	Stalagmite de glycérol	153
6.4.3	Conclusion	153

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la croissance verticale d'une stalagmite. Nous présentons une étude expérimentale de la croissance d'une colonne de glace, formée à partir d'un goutte à goutte d'eau tombant sur une surface à une température très inférieure à la température de solidification. Quels facteurs influencent la loi de croissance d'un tel objet ?

6.1 Etudes de croissance

Lorsque de l'eau ruisselle sur un sol hydrophobe, des grains sont piégés à l'interface eau-air, comme montré au chapitre précédent, et sont donc facilement entraînés par le liquide en mouvement. Si une goutte s'arrête, soit parce que la pente devient trop faible, soit parce que son enveloppe de grains est perforée (par une chute, par exemple), on peut

imaginer que, par l'effet cumulatif de plusieurs gouttes, on observera une accumulation de grains à cet endroit, qui sera d'autant plus marquée si l'on continue d'apporter des gouttes chargées de grains.

6.1.1 Tours granulaires

Plutôt que des gouttes enrobées, considérons une expérience semblable avec des gouttes d'une suspension de grains proche du blocage. Si les gouttes chargées de grains sont déposées sur une surface absorbante, la majeure partie du liquide peut être évacuée. Les grains restent puisque du fait de leur taille, ils ne peuvent traverser la surface et leur cohésion est assurée par la faible fraction de liquide restante. Lorsqu'une goutte à goutte de ces gouttes chargées a lieu, on peut observer la croissance d'une structure verticale de grains, qui ressemble un peu à une stalagmite (voir figure 6.1(a)-(f)). Ce dispositif permet la croissance d'une grande variété de formes, comme l'a montré récemment une étude expérimentale menée par J. Chopin et A. Kudrolli [CK11]. Lorsque la proportion initiale de liquide est plus importante, ou que l'intervalle entre deux gouttes est plus court, on peut également observer des formes plus lisses, plus proches des stalagmites naturelles. Notons aussi que dans la situation inverse, c'est-à-dire lorsqu'un jet de sable sec tombe sur un poreux qui dispose d'un excès de liquide mouillant, on peut également observer la croissance d'une structure élancée [Lag10, PVMVD12], comme illustré par la figure 6.1(g).

La dynamique de la formation de toutes ces structures repose sur l'écoulement visqueux dans le poreux formé par les grains (loi de Darcy). Les travaux que nous présentons dans ce chapitre reposent sur l'analogie qui existe entre ce phénomène et la diffusion thermique : nous étudions des structures semblables aux tours granulaires, mais formées à l'aide de la diffusion de chaleur et en exploitant un changement d'état liquide-solide.

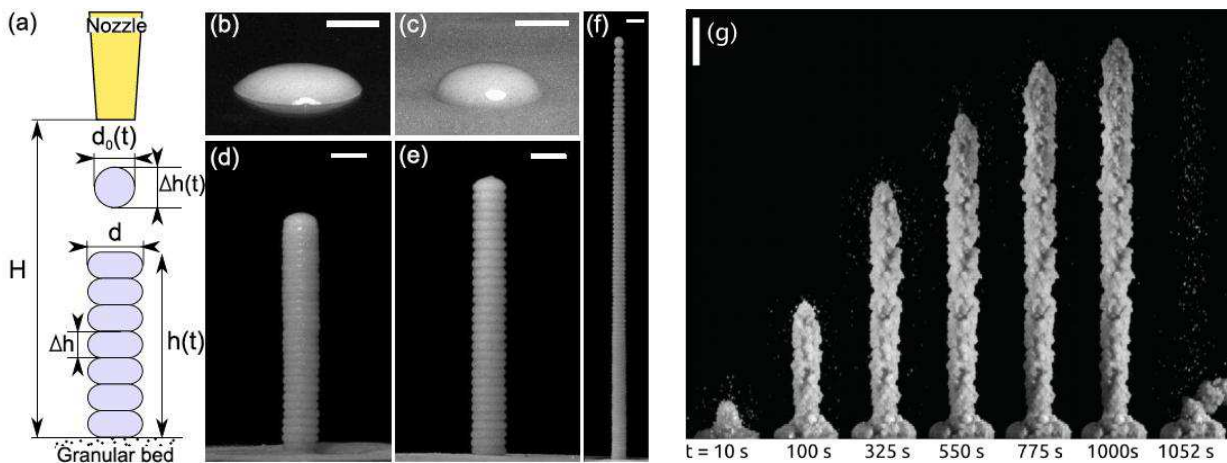


FIGURE 6.1 – (a)-(f) En déposant des gouttes d'une suspension chargée de grains sur un substrat absorbant, on forme des structures verticales très élancées [CK11]. (g) L'expérience inverse, qui consiste à envoyer des grains secs sur un poreux humide, conduit aussi à la croissance d'une colonne de grains [PVMVD12]. Barres d'échelles : (b)-(f) 5 mm, (g) 1 cm.

6.1.2 Glaçons et concrétions

Lorsqu'en hiver les rayons du soleil provoquent la fonte d'une couche de neige présente sur un toit ou une branche d'arbre, de l'eau peut goutter et geler partiellement dans l'air froid, formant ainsi des stalactites (figure 6.2(a)). Contrairement à ce que l'on pourrait penser, ce n'est pas uniquement un bloc de glace recouvert d'un film liquide, comme le montre élégamment Makkonen [Mak88] : on ne peut obtenir un objet aussi allongé s'il s'agit uniquement d'un film liquide en surface, puisque la croissance radiale comme longitudinale est reliée aux pertes thermiques, du même ordre dans les deux directions. Il est donc nécessaire pour qu'elle continue sa croissance qu'il existe toujours un canal liquide au centre de la stalactite. Des études théoriques ont montré que les stalactites de glace montrent en

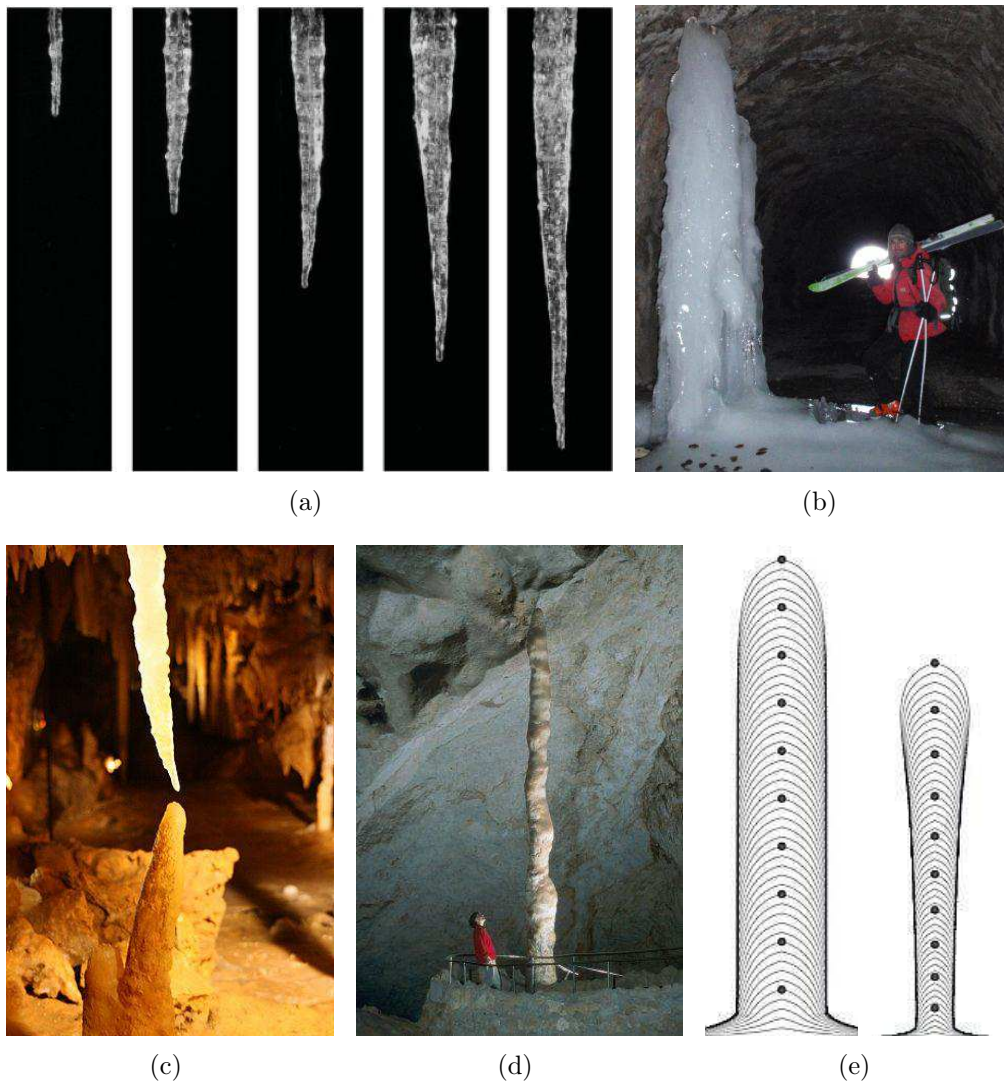


FIGURE 6.2 – (a) Croissance d'une stalactite artificielle [CM11]. (b) Stalagmite naturelle de glace formée au printemps sous une ouverture de ventilation d'un tunnel (massif de la Chartreuse, Isère). (c) Stalactite et stalagmite naturelles (grotte du Grand Roc, Dordogne, photo par Sémhur). (d) *Witch finger*, une stalagmite naturelle (Carlsbad Caverns, Nouveau-Mexique, photo de Peter Jones du National Park Service). (e) Deux exemples des formes obtenues par intégration numérique par [KD04].

particulier que leur forme loin de la pointe est auto-similaire [SBG06], comparable à celles de stalagmites rocheuses [SBB⁺05]. Plus récemment, des expériences contrôlées ont été menées par Chen et Morris, qui montrent qu'il peut exister une plus grande variété de formes, en particulier avec des surfaces ondulées [CM11].

Lorsque l'eau de fonte tombe depuis les stalactites sur un sol froid, on peut également observer la croissance d'une stalagmite de glace (voir figure 6.2(b)). Il s'agit d'un objet plus simple que les stalactites, puisque le liquide gèle en couches successives : l'écoulement n'a lieu qu'en surface.

Les stalagmites souterraines sont des objets similaires, très largement répandus sur la surface du globe (figures 6.2(c) et (d)). Elles se forment naturellement dans les grottes : ce sont des spéléothèmes, c'est-à-dire des concrétions généralement formées à partir de calcite CaCO_3 , précipitant suite au dégazage du CO_2 dissous dans l'eau dans l'infiltration. La forme de ces stalagmites a été étudiée théoriquement [KD04], et la figure 6.2(e) montre quelques exemples de ces résultats. Ces objets ont une croissance régulière et unidirectionnelle, contrairement à d'autres formes de concrétions (comme les stalactites), ce qui permet de relier les différentes strates (suivant l'axe de la stalagmite) à une échelle de temps strictement croissante. Etudier les détails de leur vitesse de croissance, leur composition et les éventuelles inclusions de roches permet de remonter aux conditions climatiques au moment de leur formation. Les stalagmites ont une croissance lente, qui varie typiquement de 0,01 à 1 mm/an suivant les conditions et la grotte et qui peut être également être interrompue sur de longues périodes, par exemple pendant les périodes glaciaires. Elles permettent ainsi d'accéder aux échelles de temps géologiques, ce qui en fait une précieuse source d'information pour comprendre l'évolution du climat [Cou08].

Si une analogie est possible entre stalagmites issues de la précipitation de carbonates et celles issues de la solidification d'un liquide, comme cela est le cas pour les stalactites [SBG06], cela pourrait permettre d'effectuer des expériences en laboratoire. Le temps de croissance passant de l'échelle du siècle à celle de l'heure, l'observation à l'échelle humaine en serait grandement facilitée.

6.1.3 Goutte à goutte solidifié

L'idée d'utiliser une goutte à goutte sur une surface plus froide pour contrôler une solidification remonte à la fin du XIX^e siècle, lorsque Auguste Verneuil découvre le premier procédé permettant de fabriquer des rubis artificiels, qu'il présente en 1904 [Ver04]. En injectant de la poudre d'alumine au coeur d'une flamme à haute température, des gouttes sont formées et tombent sur un germe de cristal, qu'elles agrandissent progressivement en se solidifiant lentement.

Dans les années 1990, Sonin et ses collaborateurs ont proposé d'utiliser le dépôt de petites gouttes se solidifiant sur une surface froide pour effectuer de la microfabrication en trois dimensions [GS94]. La dynamique d'une goutte unique impactant sur une surface solide est étudiée [SS97a, AZP00] : un paramètre critique de ce problème est l'angle final adopté par la goutte solidifiée dont dépend l'arrêt de la ligne de contact, figée par le front de solidification, [SS97b]. Gao et Sonin [GS94] ont également étudié la formation de colonnes par accumulation et solidification de gouttes de cire. Les formes obtenues sont très proches des tours granulaires discutées précédemment (voir figure 6.3). L'angle adopté par la goutte lors de sa solidification est ici aussi le paramètre qui permet de prédire les formes

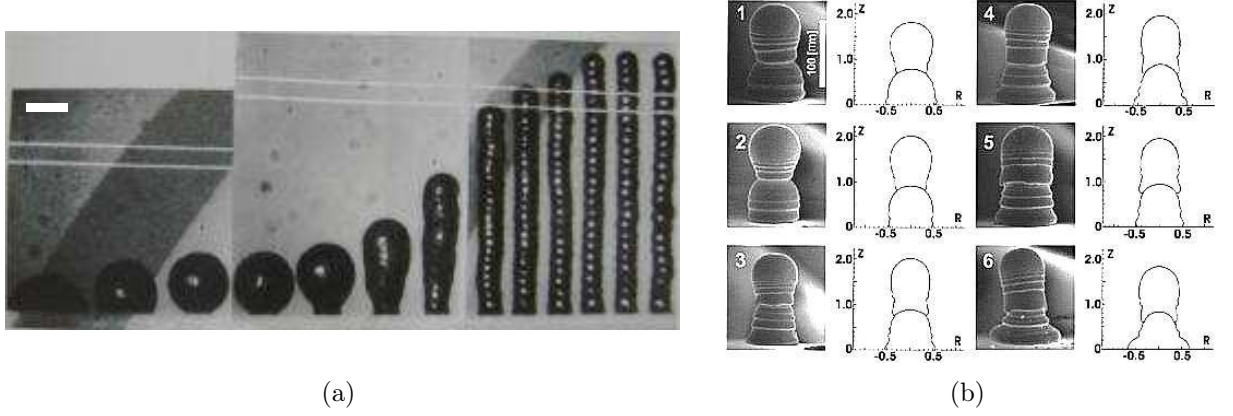


FIGURE 6.3 – (a) Accumulation de 25 gouttes de cire sur un substrat à température ambiante [GS94]. La forme de ces structures dépend du débit, décroissant de gauche à droite. (b) Impact d’une goutte d’un mélange plomb-étain sur une autre goutte solidifiée : comparaison entre théorie et expériences [HP02]. Barres d’échelle : 100 μm .

obtenues. Plus récemment, Haferl et Poulikakos [HP02] ont mené des expériences d’impact de petites gouttes d’un mélange plomb-étain sur une goutte préalablement solidifiée, et les ont comparées à leurs simulations numériques. Ils ont en particulier montré que les propriétés de mouillage de la surface n’affectent pas l’étalement de la goutte s’il existe un grand écart de température ΔT entre le solide et la température de solidification de la goutte¹. Notons enfin que toutes ces expériences ont porté sur des gouttes petites par rapport à la longueur capillaire (à faible nombre de Bond), et dont l’impact est de faible intensité, ce qui peut se quantifier par un nombre de Weber $We = \rho_l U^2 R / \gamma$ typiquement inférieur à 10.

6.2 Stalagmites artificielles

Nous nous sommes intéressés à la croissance d’une stalagmite de glace, par analogie aux tours granulaires. Le principe général de l’expérience est de faire tomber régulièrement des gouttes d’eau sur une surface susceptible de les congeler.

6.2.1 Dispositif

Nous avons choisi de travailler dans des conditions où le substrat est refroidi à une température nettement inférieure à celle de solidification de l’eau. Pour cela, un cylindre d’acier de 5 cm de diamètre et 4 cm de hauteur est placée dans un bain thermostaté (voir figure 6.4(a)). Pour tester l’influence de la température du substrat, nous avons alternativement utilisé pour le bain soit de l’azote liquide (à -196°C), soit un mélange acétone-carboglance (à -78°C). Le tout est placé dans un vase dewar transparent, et le niveau d’azote est régulièrement ajusté, ce qui le maintient approximativement constant à quelques centimètres en dessous de la surface supérieure du substrat (typiquement 3 cm). Pour éviter la condensation d’eau, de l’air à température ambiante est continuellement

1. Cette condition correspond plus précisément à un grand nombre de Stefan $Ste = c_p \Delta T / L$, où c_p est la capacité thermique du liquide, L sa chaleur latente de fusion et ΔT l’écart de température.

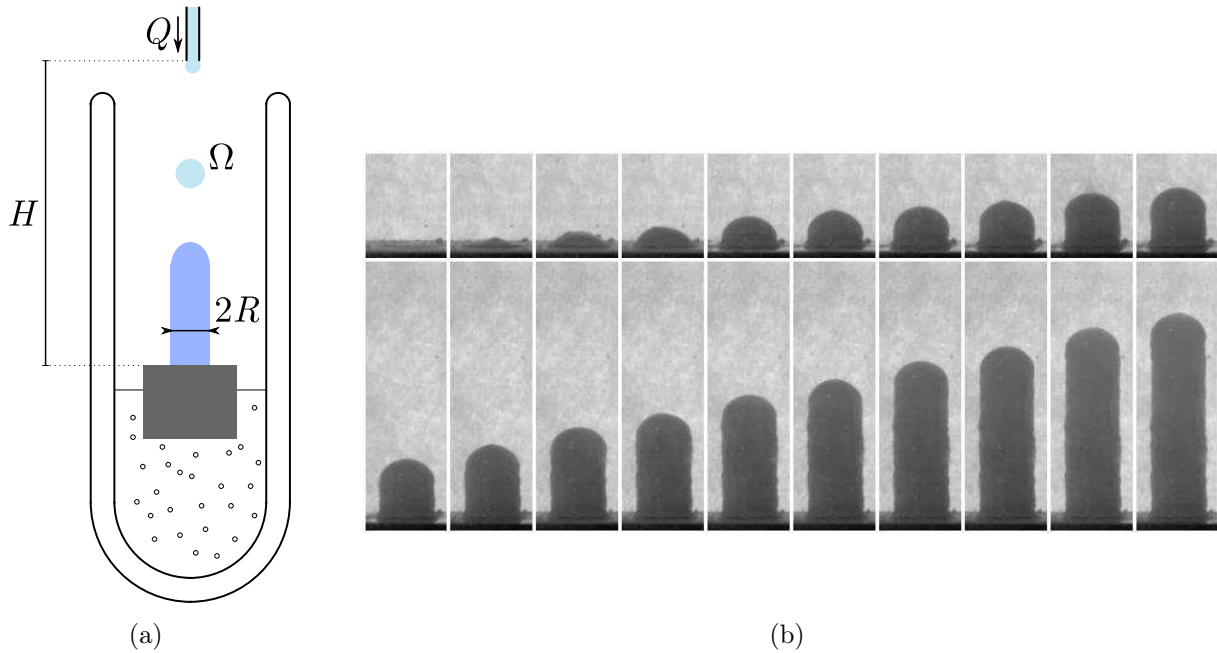


FIGURE 6.4 – (a) Schéma du dispositif expérimental. Des gouttes de volume Ω tombent sur un substrat refroidi par un bain thermostaté, où elles gèlent. (b) Photographies du début de la croissance d'une stalagmite. Ici, $Q = 2,5 \mu\text{L/s}$ et $H = 8 \text{ cm}$, et la largeur de chaque image correspond à 1 cm . Première ligne : l'intervalle entre les images est de 7 s , approximativement la période entre deux gouttes. Seconde ligne : l'intervalle est de 23 s .

soufflé sur la surface extérieure du dewar à l'aide d'un ventilateur.

De l'eau à une température proche de 0°C est injectée à l'aide d'un pousse-seringue (à débit Q contrôlé) à l'extrémité d'une aiguille dont le diamètre extérieur est de $0,9 \text{ mm}$. Les gouttes se détachent avec un volume constant $\Omega = 17 \mu\text{L}$, et une fréquence qui dépend de Q . Elles chutent ensuite d'une hauteur H sur le substrat refroidi où elles se solidifient. La croissance de la glace, qui a lieu sur des temps de l'ordre de la minute (ou de la dizaine de minutes pour le bain acétone-carboglace), est observée à l'aide d'une caméra qui enregistre 2 images par seconde.

6.2.2 Formes obtenues

A débit modéré, l'accumulation de gouttes gelées forme une colonne cylindrique de glace qui croît avec l'arrivée de nouvelles gouttes, comme illustré par la figure 6.4(b). Si l'on interrompt la croissance, on peut observer que la totalité de la colonne est sous forme solide. L'arrivée de chaque nouvelle goutte agrandit la colonne de la même épaisseur, et la stalagmite croît donc dans un premier temps à vitesse constante.

Par la suite, cette croissance ralentit à partir d'une hauteur h qui dépend du débit Q imposé. Dans ce second régime croissance, de l'eau liquide, transparente, est visible en permanence au sommet de la colonne, comme le montre la figure 6.5. Suivant les situations, on peut également observer une variation du rayon de la stalagmite qui grandit au fil du temps.

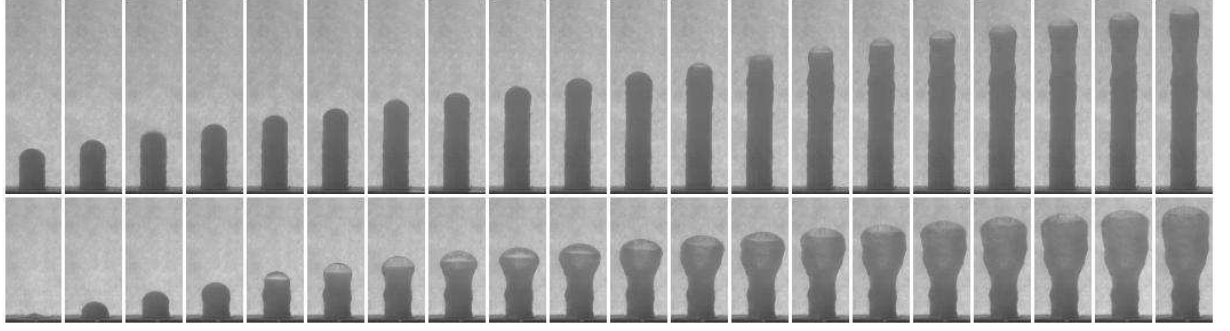


FIGURE 6.5 – Chronophotographie de deux croissances. Première ligne : $Q = 2,5 \mu\text{L/s}$ et $H = 8 \text{ cm}$. L'intervalle entre les images est de 23 s et la largeur des images correspond à 1 cm. Seconde ligne : le débit est deux fois plus élevé : $Q = 5 \mu\text{L/s}$ et $H = 8 \text{ cm}$. L'intervalle de temps est de 45 s, et la largeur de chaque image indique 1,5 cm.

6.2.3 Impact d'une goutte

Lorsqu'on modifie la hauteur H , on obtient des stalagmites plus larges, de plus grand rayon R . Plus H augmente, plus la goutte est écrasée lors de son impact. La tension de surface ($\gamma \approx 76 \text{ mN/m}$ à 0°C) s'oppose à cet écrasement, et l'on peut comparer l'importance de l'inertie par rapport à celle-ci à l'aide du nombre de Weber, $We = \rho_l U^2 R_0 / \gamma$, avec la densité ρ_l de la goutte, son rayon initial $R_0 = (\frac{3Q}{4\pi})^{1/3}$ et sa vitesse U . Dans nos expériences, la vitesse est donnée par une loi de chute libre sur la hauteur H , c'est-à-dire $U = \sqrt{2gH}$. On a donc $We = 2\rho_l g H R_0 / \gamma$, qui est typiquement de l'ordre de 100 : les gouttes sont très déformées par l'impact. La figure 6.6(a) présente l'évolution de la largeur de la stalagmite en fonction du nombre de Weber, ce qui montre que le rayon de la stalagmite augmente effectivement lorsque H augmente.

Modélisons la déformation subie par une goutte lors d'un impact à la vitesse U . On suppose que la goutte forme une sorte de crêpe (disque épais) de rayon R et d'épaisseur δ (voir schéma 6.6(b)). Tout d'abord, si l'on considère qu'il y a conservation de l'énergie, on obtient en ordre de grandeur :

$$\rho R_0^3 U^2 \sim \gamma R^2, \quad (6.1)$$

ce qui permet d'exprimer le rayon final en fonction du rayon initial, à l'aide du nombre de Weber :

$$R \sim R_0 We^{1/2}. \quad (6.2)$$

Mais cette hypothèse de conservation de l'énergie est peu crédible dans le cas d'un impact d'une goutte de liquide : en effet, la déformation provoque des mouvements internes et donc de la dissipation via la viscosité du liquide. On peut en revanche raisonner en terme de forces. La force de tension de surface arrive à compenser la force d'inertie liée à la décélération brutale de la goutte. Comme la goutte doit passer de la vitesse U à 0 sur une distance de l'ordre du rayon de la goutte, cette décélération vaut en ordre de grandeur $\Gamma = \frac{U^2}{R_0}$. Cette force d'inertie domine aux échelles supérieures à une longueur L , définie à l'équilibre des forces de gravité et d'inertie $\gamma L = \rho L_a^3 a$, ce qui donne :

$$L = R_0 We^{-1/2}. \quad (6.3)$$

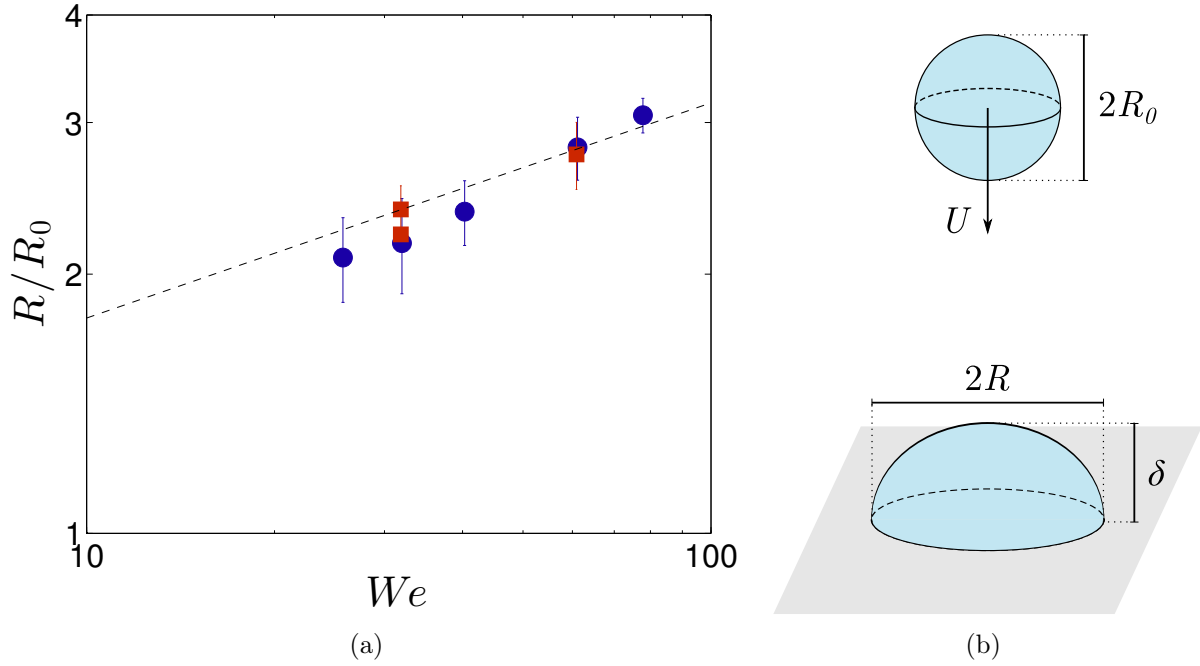


FIGURE 6.6 – (a) Rayon de la colonne normalisé par le rayon de la goutte $R_0 = (\frac{3\Omega}{4\pi})^{1/3}$ tracé en fonction du nombre de Weber $We = 2\rho_l g H R_0 / \gamma$. Les expériences avec un bain d’azote liquide sont tracées en ronds bleus, et celles avec un mélange acétone-carboglace en carrés rouges. Les pointillés montrent $R = R_0 We^{1/4}$. (b) Schéma de l’impact d’une goutte.

Dans le cas classique d’une goutte soumise à la gravité, on sait que l’épaisseur d’une crêpe telle que celle qu’on cherche à décrire est proportionnelle à la longueur capillaire $a = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$. Cette longueur L étant tout à fait analogue à la longueur capillaire, en remplaçant la gravité par le champ de gravité effective Γ , l’épaisseur δ de la goutte lors de l’impact doit être proportionnelle à L . On a, par ailleurs, la conservation du volume $R_0^3 \sim R^2 \delta$, d’où :

$$R \sim R_0 We^{1/4}. \quad (6.4)$$

En traçant cette loi sur la figure 6.6(a), on montre que l’évolution du rayon des stalagmites est cohérente avec l’équation (6.4), avec un coefficient très proche de l’unité. Notons que cette loi d’étalement se retrouve dans de nombreux cas d’impact, comme par exemple dans le cas du rebond d’une goutte non mouillante [KF00, CBRQ04, BCC⁺06], ou bien dans le cas des gouttes de suspensions granulaires utilisées pour former les tours granulaires [CK11].

Enfin, il est intéressant de remarquer que cet étalement dû à l’impact ne peut pas expliquer l’évolution de la forme des stalagmites : lorsqu’elles grandissent, la hauteur réelle de chute des gouttes diminue au cours du temps. Cela correspond à un We décroissant et donc à une réduction du rayon, à l’opposé de la variation observée pour les grandes stalagmites (voir figure 6.5).

6.3 Vitesse de croissance

Intéressons-nous maintenant à la dynamique de croissance d’une stalagmite. Comme on peut le voir sur les figures 6.4(b) et 6.5, il existe plusieurs régimes de vitesse.

6.3.1 Régime linéaire

Dans un premier temps, la croissance de la stalagmite se fait à vitesse constante (figure 6.4(b)). Sans surprise, plus on augmente le débit, plus la fréquence des gouttes est élevée, et donc plus la croissance est rapide. Par ailleurs, on observe que lorsque H augmente, la colonne croît plus lentement, tout en étant plus large (comme présenté au paragraphe précédent).

Pour comprendre ces comportements, il suffit de considérer la conservation de la masse. Lorsqu'une goutte arrive, son volume Ω s'étale sur une surface πR^2 . Par ailleurs, la densité de l'eau diminue lorsqu'elle passe à l'état solide, ce qui amplifie la croissance de la stalagmite qui s'élève donc à chaque goutte d'une hauteur $\rho_l \Omega / \pi R^2 \rho_s$. Comme par ailleurs, la fréquence f des gouttes est liée au débit total par $f = Q / \Omega$, on en déduit l'expression de la vitesse de croissance V de la stalagmite :

$$V = \frac{\rho_l}{\rho_s} \frac{Q}{\pi R^2}. \quad (6.5)$$

Nous avons mesuré la vitesse de croissance des stalagmites aux premiers instants et l'avons reporté sur la figure 6.7 en fonction de $Q / \pi R^2$. Un comportement linéaire est effectivement observé, et la pente $\rho_l / \rho_s \approx 1000 / 920$ décrit convenablement nos résultats. A haut débit, la vitesse semble plus faible que celle prédite par l'équation précédente, probablement parce que nous sommes alors à la limite² de ce régime de croissance linéaire.

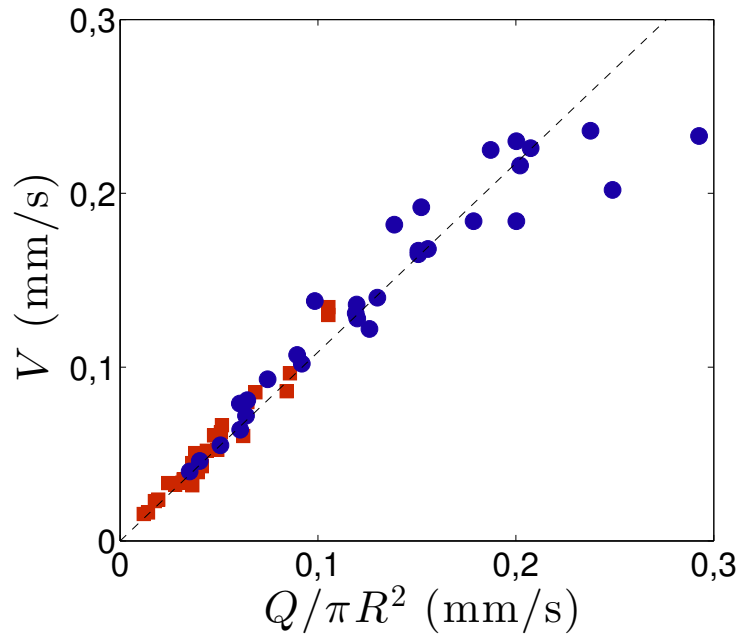


FIGURE 6.7 – Vitesse de croissance initiale en fonction du débit Q divisé par la section de la stalagmite, pour un bain d'azote (ronds bleus) ou d'acétone-carboglace (carrés rouges). Les pointillés représente la droite de pente ρ_l / ρ_s .

2. Comme nous le verrons avec l'équation (6.7), la hauteur h pour laquelle le régime linéaire s'arrête décroît en $1/Q$. On ne peut estimer V que tant que la hauteur de la colonne est inférieure à h . Pour les débits élevés, cette hauteur est de l'ordre de 5 mm ce qui correspond à quelques gouttes seulement.

6.3.2 Transitions

Condition nécessaire à la croissance verticale

On a vu que la croissance est d'autant plus rapide que le débit est fort. Mais à trop grand débit, la stalagmite ne croît plus verticalement. A la place, on observe plutôt une flaque, qui s'étale, tant que sa surface n'est pas suffisante pour que la conduction thermique compense le flux entrant de liquide. Ceci se produit si, dès les premières gouttes, la solidification d'une goutte n'a pas le temps de se produire avant l'arrivée de la goutte suivante. L'énergie nécessaire pour solidifier une goutte vaut $\rho_l \Omega L$, où $L = 333$ kJ/kg est la chaleur latente massique de solidification. Par ailleurs, si l'on considère que l'énergie est diffusée à travers la goutte d'épaisseur $\delta = \Omega / \pi R^2$ et que la goutte est initialement à 0°C, le temps pour geler une goutte vaut donc $\rho_l \Omega L \delta / \lambda \Delta T \pi R^2$, où $\lambda = 2,1$ W.m⁻¹.K⁻¹ est le coefficient de diffusion thermique de la glace à 0°C et ΔT la différence de température entre le bain et la température de solidification. Pour que la croissance puisse avoir lieu, il faut que ce temps soit plus petit que l'intervalle entre deux gouttes Ω / Q , ce qui donne une condition sur le débit Q :

$$Q < \frac{\pi^2 R^4 \lambda \Delta T}{\rho_l \Omega L}. \quad (6.6)$$

Ce débit critique vaut typiquement 60 μ L/s pour $R \approx 3$ mm, et $\Delta T = 196^\circ\text{C}$ (bain d'azote) supérieur d'un facteur cinq au plus grand débit utilisé.

Ce régime d'étalement a été étudié par Schiaffino et Sonin en déposant un volume connu, à un débit élevé [SS97b]. L'étalement dépend alors principalement de l'angle de solidification qui, pour un liquide donné, ne dépend que du nombre de Stephan³ $Ste = c_p(\Delta T)/L$, où $c_p = 2,1$ kJ.kg⁻¹.K⁻¹ est la capacité thermique de la glace. Enfin, dans le cas où l'on impose un débit élevé, l'étalement aura lieu jusqu'à ce que la surface de la stalagmite soit suffisante pour que la diffusion thermique rende possible croissance verticale : le rayon de la colonne est déterminé dans ce régime par cet étalement plutôt que par l'impact [GS94].

Si le débit est légèrement supérieur à ce débit critique, une fois la ligne de contact arrêtée, on observe parfois une solidification de la goutte en surface, suivie d'une coulée de liquide lorsque cette couche est submergée par l'apport d'une nouvelle goutte. La dynamique de l'expansion de la flaque rappelle alors qualitativement l'écoulement de certaines laves, comme par exemple l'étude menée par Fink et Griffiths : en injectant à partir d'un point source du polyéthylène glycol, ils observent l'expansion de la flaque dans un bain froid, ce qui forme par intermittence une croute à sa surface [FG90, GF93].

Fin de la croissance linéaire

La figure 6.8(a) présente une variation typique de la hauteur en fonction du temps. Initialement, la taille de la stalagmite augmente à vitesse constante, puis, à partir d'une certaine hauteur h , la croissance ralentit et il apparaît une couche de liquide au sommet de la colonne. Expérimentalement, la figure 6.8(b) montre que cette hauteur critique diminue lorsque Q augmente, et qu'elle est plus faible si le substrat est plus chaud (c'est-à-dire ΔT

3. On peut noter que ce nombre est légèrement plus faible dans leurs expériences (typiquement 0,1) que dans notre cas, où il est supérieur à 1 pour un thermostat à base d'azote : l'énergie à dissiper pour refroidir la glace à la température du thermostat est de l'ordre de l'énergie perdue lors de sa solidification.

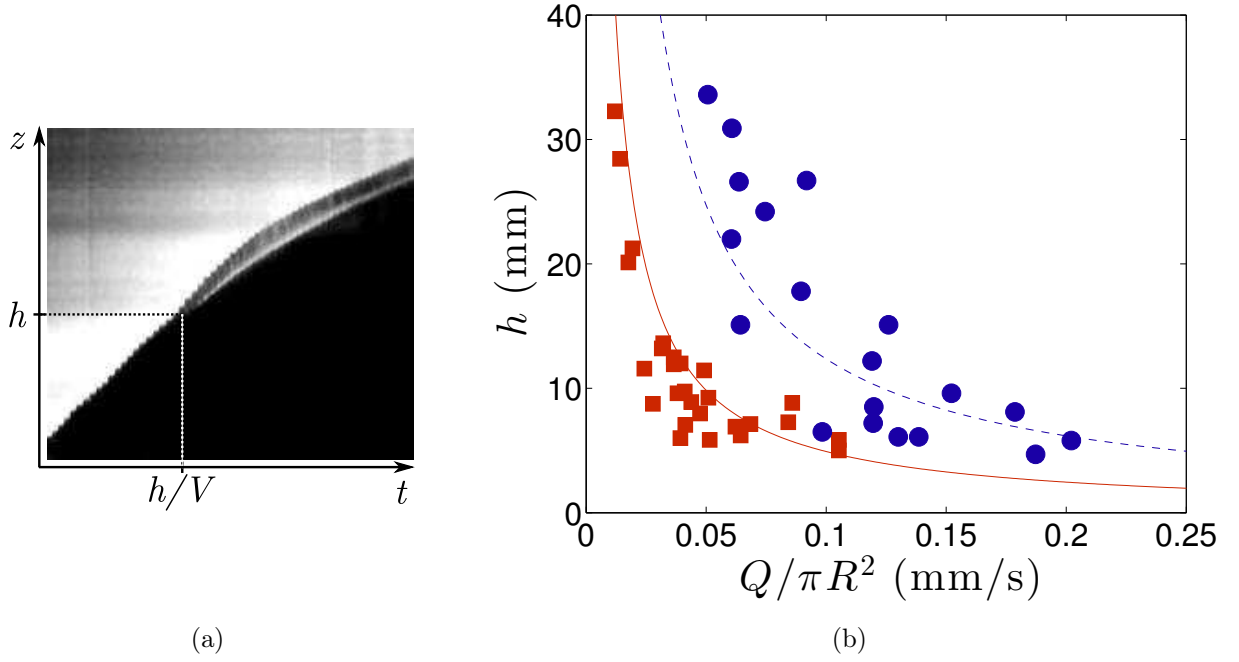


FIGURE 6.8 – (a) Exemple de variation de la hauteur z du centre de la stalagmite en fonction du temps t . Après un régime à vitesse constante $z = Vt$, on observe l'apparition de liquide (transparent) au sommet de la colonne, ainsi qu'un ralentissement de la croissance du front solide lorsque z dépasse une hauteur h . (b) Mesures de h pour différents débits Q et rayons R après impact. L'équation (6.7) est tracée pour les deux bains utilisés : les ronds et les pointillés bleus correspondent à $\Delta T \approx 196^\circ\text{C}$ (azote liquide), les carrés et la courbe rouges à $\Delta T \approx 78^\circ\text{C}$ (acétone-carboglace).

plus faible), toutes conditions égales par ailleurs.

Pour déterminer la vitesse de croissance, on a considéré que l'ensemble de la goutte est gelé lorsque la goutte suivante arrive. Dans cette situation, la diffusion doit se faire sur toute la hauteur de la colonne. Pour la hauteur critique h à laquelle la croissance linéaire stoppe, on a tout juste le temps de geler la goutte précédente avant que la suivante n'arrive, c'est-à-dire lorsque le flux d'énergie apporté par les gouttes est égal à celui perdu par diffusion dans la colonne : $\rho_l Q L \sim \pi R^2 \lambda \Delta T / h$. On en déduit la valeur de h :

$$h \sim \frac{\pi R^2 \lambda \Delta T}{\rho_l L Q}. \quad (6.7)$$

Cette expression, tracée sur la figure 6.8(b) pour les deux thermostats utilisés (entre lesquels ΔT diffère), montre un accord satisfaisant avec les valeurs de h mesurées, étant donné l'imprécision de cette mesure. On peut remarquer que la figure 6.8(b) peut également se lire comme un diagramme de phase : le régime de croissance linéaire se produit au dessous de la courbe, lorsque la hauteur de la stalagmite est petite ou que le débit est faible.

6.3.3 Régime diffusif

Lorsque la colonne dépasse cette hauteur critique h , on observe de l'eau liquide, plus transparente, au sommet de la colonne. La croissance n'est alors plus pilotée par l'apport

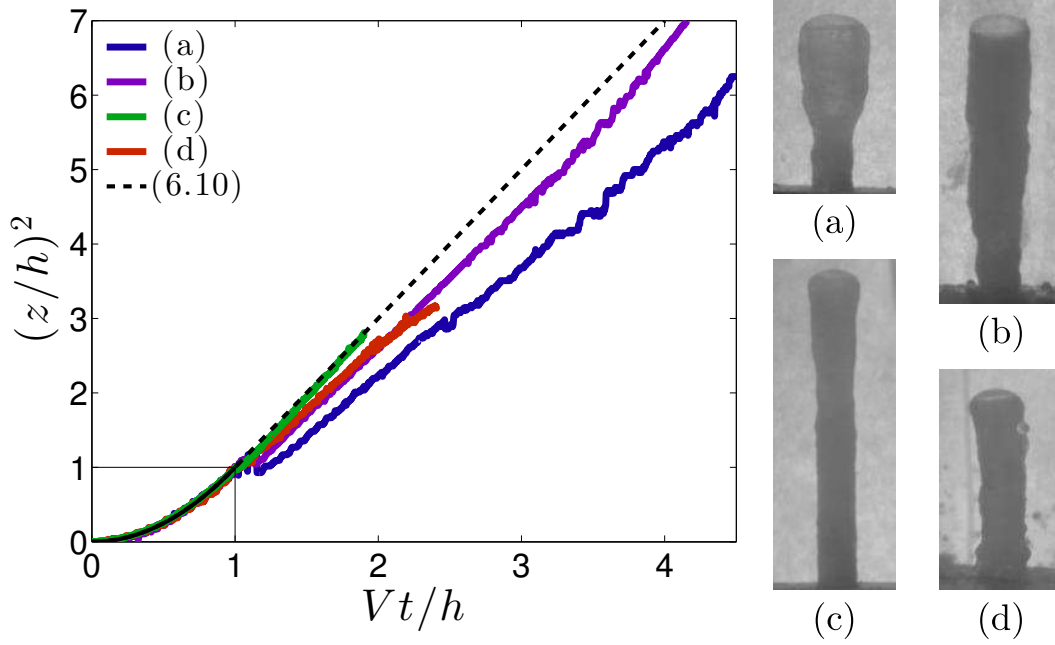


FIGURE 6.9 – Exemple de l'évolution de z^2 en fonction de t , normalisés respectivement par h^2 et par h/V . Le régime linéaire $z = Vt$ est tracé en noir et l'équation (6.10) en pointillés. Les formes finales correspondantes sont montrées à droite. (a) $Q = 5 \mu\text{L/s}$, (b) $Q = 4,3 \mu\text{L/s}$, (c) $Q = 2,5 \mu\text{L/s}$ (d) $Q = 1,6 \mu\text{L/s}$. Dans toutes ces expériences $H = 8 \text{ cm}$ et ΔT vaut 196°C , sauf pour (d) où $\Delta T = 78^\circ\text{C}$. La largeur des images correspond à 2 cm .

de liquide du pousse seringue, mais par la diffusion thermique dans la colonne. Un premier modèle naïf de cette stalagmite est donné par une colonne de section πR^2 , dont la partie supérieure est liquide et la partie inférieure, en dessous d'une hauteur z , forme un solide. Cette dernière partie croît lorsque l'eau liquide au dessus de la stalagmite gèle en perdant sa chaleur par diffusion thermique au travers de la colonne z , ce qui s'écrit :

$$\rho_l L \frac{dz}{dt} \sim \frac{\rho_l \lambda \Delta T}{\rho_s z}. \quad (6.8)$$

L'intégration de cette équation donne l'expression de z en fonction du temps et de conditions initiales. En considérant⁴ qu'à $t = h/V$ on a $z = h$, on en déduit z pour $t > h/V$:

$$z^2 - h^2 = \frac{2\lambda\Delta T}{\rho_s L}(t - h/V). \quad (6.9)$$

d'où l'on déduit à l'aide des équations (6.5) et (6.7), pour $t > h/V$:

$$\left(\frac{z}{h}\right)^2 \sim 2\frac{Vt}{h} - 1. \quad (6.10)$$

Cette relation $z \propto \sqrt{t}$ est caractéristique des lois de diffusion, il n'est donc pas étonnant de trouver une telle loi d'échelle. Sur la figure 6.9, on trace $(z/h)^2$ en fonction de Vt/h , pour différentes expériences. Aux temps courts, on a $z/h = Vt/h$, c'est-à-dire une parabole dans

4. Ces conditions initiales correspondent à considérer que $z = 0$ à $t = 0$, et une croissance linéaire à V jusqu'au temps $t = h/V$

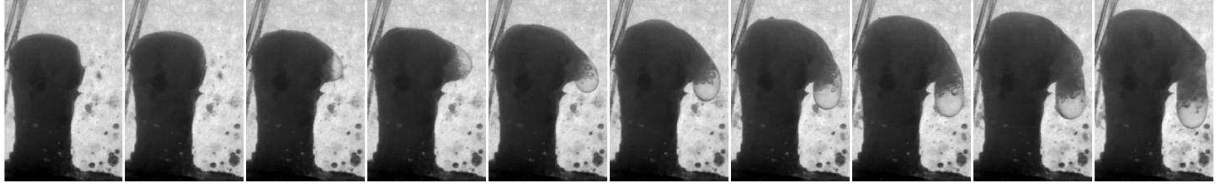


FIGURE 6.10 – Evolution d’une coulée provoquée par l’accumulation de liquide en haut de la stalagmite, pour $z > h$. Pour cette expérience, $Q = 1,7 \mu\text{L/s}$, $H = 15 \text{ cm}$ et le thermostat est un mélange acétone-carboglance. L’intervalle de temps entre deux images est de 46 s et la largeur de chaque image vaut 2 cm.

cette représentation, sur laquelle on déduit⁵ les paramètres h et V pour chaque expérience. Puis, au moins dans un premier temps, on observe un comportement quasi-linéaire qui correspond bien à une équation de diffusion. La pente dans ce régime est légèrement inférieure à la valeur théorique (sauf pour le cas (c), où la largeur de la colonne reste proche de celle du régime linéaire), ce qui correspond à une croissance verticale plus lente que prévu : dans la plupart des cas, une partie de l’énergie perdue par la colonne provoque son élargissement.

On a en effet supposé jusqu’ici que la largeur de la stalagmite restait constante. Comme $z > h$, $dz/dt < \frac{\rho_l Q}{\rho_s \pi R^2} = V$ et il y a de plus en plus d’eau liquide qui s’accumule sur le dessus de la stalagmite. Elle peut même déborder et couler le long de la stalagmite en formant une sorte de stalactite, comme illustré par la figure 6.10. Ce phénomène est similaire aux coulées de cire fondue observables sur les côtés d’une bougie. Cette eau liquide peut aussi s’étaler et élargir la stalagmite progressivement, comme observé sur les images de la figure 6.9. Comme la surface $\pi R(z)^2$ n’est plus constante, on doit modifier l’équation précédente de diffusion, qui est maintenant donnée (au premier ordre en dR/dz) par :

$$\rho_l L \left(\frac{R(z)}{R(0)} \right)^2 \frac{d(z)}{dt} \sim \lambda \frac{\Delta T}{z}. \quad (6.11)$$

Comme la section de la stalagmite croît, $R(z)/R(0) > 1$, et donc la croissance est plus faible que si la stalagmite avait une section constante, en accord avec l’observation de pentes plus faibles que celles prédites par l’équation (6.10) sur la figure 6.9. Plus la colonne est large, plus cette diminution de la croissance est prononcée. Une étude plus détaillée du mécanisme d’étalement des gouttes au sommet de la colonne (voir par exemple les considérations du paragraphe suivant) reste à conduire pour préciser le détail de ce régime de croissance ainsi que les formes adoptées par ces stalagmites aux formes de cheminées vénitiennes.

6.3.4 Angle de solidification

Une piste pour expliquer cet élargissement repose sur l’étude de l’angle de solidification auquel s’arrête l’avancée de la ligne de contact du fait de la solidification du liquide, étudié dans le cas de gouttes de métal fondu ou de cire [SS97a, SS97b, HP02]. Ces auteurs ont montré que cet angle croît lorsque le nombre de Stephan $Ste = c_s \Delta T / L$ augmente, ce qui correspond à un étalement plus faible de la goutte lorsque ΔT est plus grand. Dans notre

5. Les courbes sont très dépendantes des valeurs de h et V , qui sont ajustées en pratique sur le régime linéaire.

cas, le nombre de Stephan est initialement de l'ordre de l'unité, et donc, après l'impact sur le solide la goutte s'étale peu. Puis, tout au long de la croissance de la stalagmite, il est de plus en plus difficile d'évacuer la chaleur fournie par les gouttes : en effet, en plus de solidifier la goutte, on doit aussi évacuer un surplus d'énergie $\rho_l \Omega c_s \Delta T$ sur la hauteur z de la stalagmite. Il existe donc un deuxième temps, associé à la thermalisation de la stalagmite⁶. Lorsque celle-ci est assez grande, son sommet n'est donc pas à la température du thermostat lors de l'arrivée d'une nouvelle goutte : l'écart avec la température de solidification est réduit, ce qui correspond à une diminution du Ste . On en déduit qu'une goutte fraîchement arrivée s'étale donc d'autant plus que la stalagmite est haute, ce qui peut expliquer qualitativement l'élargissement de la colonne observé en fin de croissance.

6.3.5 Convection dans l'air

On remarque sur la figure 6.9 que pour les grandes hauteurs, $(z/h)^2$ croît plus vite que $2Vt/h$. Si l'on trace directement la hauteur z en fonction du temps, la figure 6.11 montre que dans certains cas, la croissance peut même redevenir quasi-linéaire en temps. C'est le signe que la diffusion n'est pas la seule perte de chaleur : il peut y avoir aussi de la convection dans l'air.

Pour les calculs précédents, nous avons négligé les transferts thermiques dans l'air⁷. Si ces transferts ont lieu par convection, la goutte au sommet de la colonne perd donc un flux de chaleur d'ordre $\alpha R^2 \Delta T$, où $\alpha \approx 10 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ est le coefficient d'échange pour de la convection naturelle, obtenu en considérant que le nombre de Nusselt qui compare le transfert thermique total au transfert diffusif est d'ordre unité⁸, c'est-à-dire $Nu = \alpha R/\lambda_a \sim 1$, où $\lambda_a \approx 0,03 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ est le coefficient de diffusion thermique de l'air. Ce flux devient supérieur à la diffusion thermique dans la colonne lorsque que la hauteur z de celle-ci dépasse environ $\lambda/\alpha \approx 10 \text{ cm}$, hauteur jamais atteinte dans nos expériences. Cependant, si la convection est forcée par l'ébullition des thermostats que nous utilisons, la valeur de α peut être plus élevée, ce qui réduit cette hauteur de transition. Alors, la convection devrait être plus soutenue dans le cas de l'azote, ce qui peut peut-être expliquer pourquoi le régime linéaire continue plus longtemps qu'attendu par l'équation (6.7) à faible débit Q pour les bains d'azote (voir figure 6.8(b)).

La convection dans le gaz peut également affecter la dynamique de la stalagmite quand elle est suffisamment grande ($z > \lambda/\alpha$), en particulier après le régime linéaire. Dans ce cas, la goutte gèle par les bords au contact de l'air. Si elle a le temps de s'étaler avant d'être ainsi bloquée, elle peut donc augmenter progressivement le diamètre de la stalagmite, fixé par la compétition entre étalement du liquide et gel par convection thermique. Dans le cas d'un régime permanent où la perte d'énergie se fait entièrement par convection dans l'air sur la calotte sphérique surmontant la stalagmite, on peut adapter le modèle proposé par Gao et Sonin [GS94]. En considérant que l'écart initial entre la température de la goutte et

6. Ce temps est d'ailleurs comparable au temps nécessaire pour solidifier la goutte, puisque $Ste \sim 1$ pour un solide à température de notre thermostat, avec $c_s \approx 2 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

7. L'énergie apportée par radiation a également été négligée.

8. Cet ordre de grandeur est cohérent avec les approximations couramment utilisées pour de la convection naturelle [Mak88, SBG06].

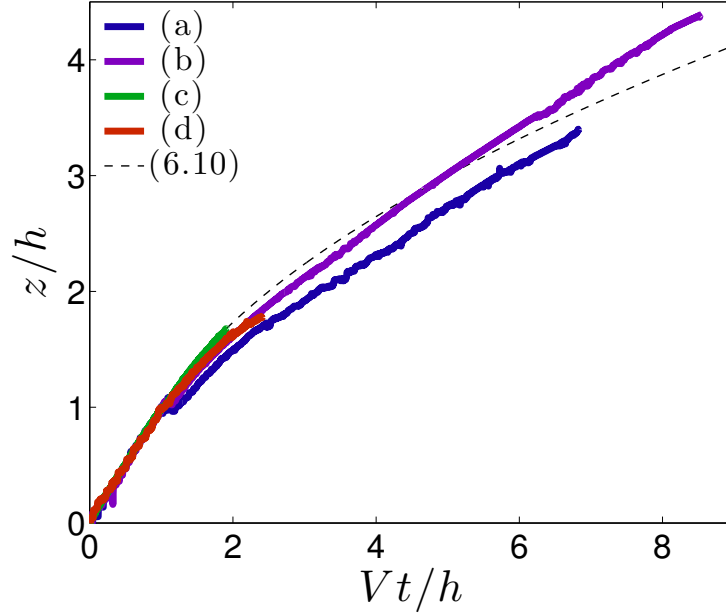


FIGURE 6.11 – Hauteur de la stalagmite en fonction du temps, normalisés à l’aide de h/V et V . Les différentes expériences (a)-(d) correspondent à celles présentées sur la figure 6.9. Le modèle diffusif est ici tracé en pointillés. Pour (a) et (b), on remarque qu’aux temps longs le régime diffusif laisse place à un régime linéaire, dû à la convection.

la température de solidification $\Delta T_0 \ll \Delta T$, le rayon final R_f de la stalagmite s’exprime :

$$R_f \sim \frac{\rho_l c_l Q}{\lambda_a Nu} \frac{\Delta T_0}{\Delta T} \quad (6.12)$$

où $c_l \approx 4 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ est la capacité thermique de l’eau liquide. Ce rayon pourrait expliquer le rayon final observé si l’on considère $\Delta T_0/Nu$ de l’ordre de quelques degrés. Il détermine également la croissance de la stalagmite puisqu’on a alors $dz/dt = \frac{\rho_l}{\rho_s} \frac{Q}{\pi R_f^2}$, une vitesse finale constante parfois observée dans nos expériences (voir figure 6.11) après le régime diffusif. Une meilleure connaissance de la convection présente dans notre problème serait nécessaire pour confirmer cette interprétation.

Lorsque la convection thermique domine, on peut se demander si la température de l’air loin de la stalagmite est constante ou s’il existe un gradient de température entre l’air au niveau du substrat et l’ouverture du dewar (à la hauteur H où sont formées les gouttes). Un tel gradient signifierait que le sommet des stalagmites de grande taille est plongé dans de l’air à une température augmentant avec z , ce qui pourrait également expliquer l’élargissement de la stalagmite.

6.4 Remarques finales

6.4.1 Analogie diffusive

Comme mentionné précédemment, on forme également des structures verticales dans le cas d’un goutte à goutte d’une suspension dense de grains tombant sur un substrat absorbant. On observe alors des comportements très proches de ceux décrits dans ce chapitre,

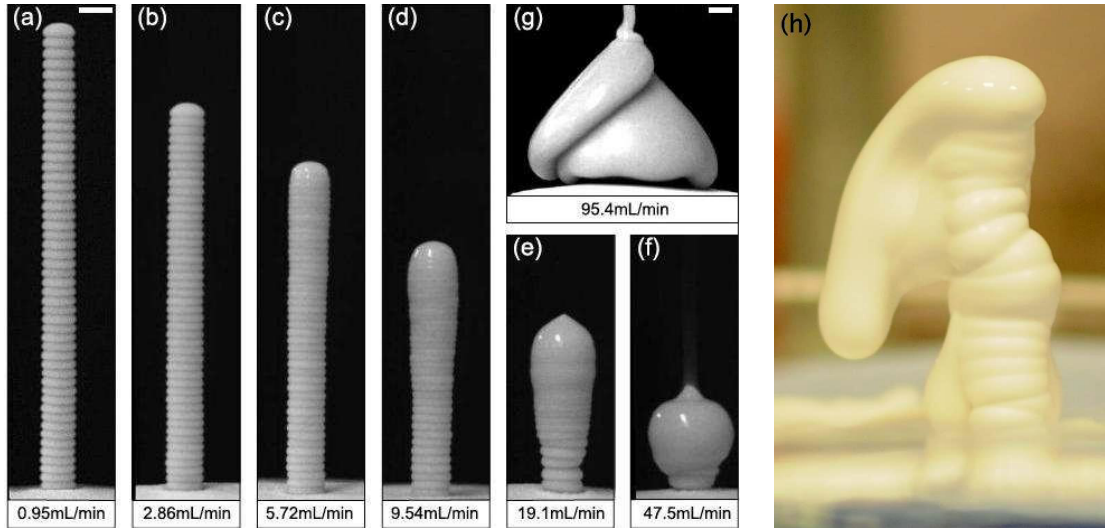


FIGURE 6.12 – (a)-(f) : La forme des tours granulaires dépend du débit imposé. Les grains mesurent $17\ \mu\text{m}$ et occupent 57% du volume de la goutte avant l'impact. La viscosité de la suspension est celle de l'eau pour (a)-(f), et elle vaut $5,1\ \text{mPa.s}$ pour (g). Images extraites de [CK11]. (h) Suivant les conditions, une coulée semblable à celle de la figure 6.10 peut aussi se former à partir d'une suspension granulaire. Largeur de l'image : 2 cm.

comme par exemple un régime où la vitesse de croissance est constante, suivi d'un ralentissement de la croissance [CK11].

Le rayon initial de la tour granulaire est également fixé par l'impact de la goutte et suit la loi (6.4). L'expression de la vitesse de croissance de ces tours granulaires dans le régime linéaire est très similaire à celle obtenue dans notre cas : le rapport des densités remplace dans notre cas le faible excès de liquide dans le cas des suspensions. De même, ce régime linéaire stoppe à une hauteur dont l'expression est proche de l'équation (6.7), en remplaçant d'une part λ par le rapport k/η entre la perméabilité du poreux et la viscosité du liquide et d'autre part ΔT par la différence de pression dans la colonne (due à la capillarité).

La suite de la dynamique est également comparable : la diffusion du liquide le long de la colonne de grains remplace la diffusion thermique et implique la même dynamique (loi en \sqrt{t}). L'étalement du liquide élargit aussi la colonne, et un écoulement peut se produire le long de celle-ci (voir figure 6.12). Si l'évaporation du liquide n'est pas négligeable, il existe un régime correspondant au cas où la colonne "gèle" par les côtés (effet de convection de l'air ambiant).

Lorsque le liquide draine rapidement, on peut observer la contribution de chaque goutte séparément, ce qui n'est jamais le cas dans notre expérience (voir figure 6.4(b) par exemple) car le liquide s'étale à cause de l'impact puis coule avant sa solidification. En revanche, si la taille des gouttes est moindre (c'est-à-dire si le nombre de Bond est petit) et si la solidification a aussi lieu en surface à cause de l'air, comme dans l'expérience de Gao et Sonin [GS94], les formes sont identiques (voir figure 6.3).

Si l'analogie entre la diffusion de chaleur et l'écoulement dans le milieu granulaire poreux permet d'expliquer ces fortes similitudes, il existe en revanche des différences notables : dans

le cas des suspensions granulaires, on a un fluide dont la viscosité dépend fortement de la fraction liquide (contrairement au cas thermique où l'on a un système binaire solide/liquide, plus simple) et qui devient même non newtonien quand on approche la densité de blocage des grains.

6.4.2 Stalagmite de glycérol

Jusqu'à présent dans notre étude, le liquide utilisé pour former les stalagmites a été de l'eau. Si l'on change celui-ci, on s'attend à modifier les paramètres thermiques du système (en particulier la température de solidification, et donc ΔT), mais les raisonnements présentés ci-dessus doivent rester valables tant qu'une transition de phase liquide-solide a lieu. En revanche, le glycérol a une viscosité qui dépend beaucoup de la température [SO51] : lorsqu'on abaisse la température, la viscosité augmente fortement. Au lieu d'une transition de phase liquide-solide et la formation d'un cristal, on observe plutôt une transition vitreuse : la différence d'indice optique entre le glycérol liquide et le glycérol solidifié est négligeable, et la stalagmite est parfaitement transparente, comme le montre la figure 6.13. Par ailleurs, on observe également une nette différence de forme, du fait de cette transition : malgré le faible débit utilisé ($Q = 3 \mu\text{L/s}$), la loi de croissance n'est pas linéaire avec le temps, même à temps court, et elle ne suit pas non plus une loi en $z^2 \propto t$. Le diamètre de la colonne n'est jamais constant, mais croît toujours avec la stalagmite. Comme mentionné précédemment, l'étalement du liquide dépend⁹ de la température : la première goutte s'étale très peu puisqu'elle est en contact avec une surface très froide puis, lorsque la stalagmite grandit, la température de son sommet augmente progressivement, ce qui permet un étalement de plus en plus important.

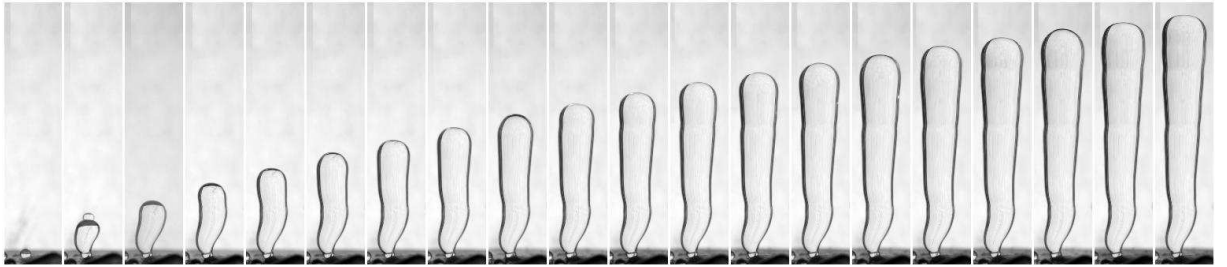


FIGURE 6.13 – Chronophotographie de la croissance d'une stalagmite de glycérol, sur un substrat de glycérol à -196°C . Ici, $Q = 3 \mu\text{L/s}$ et $H = 15 \text{ cm}$. La largeur de chaque image correspond à 1,5 cm et l'intervalle entre deux images vaut 60 s.

6.4.3 Conclusion

Nous avons observé une variété de formes de stalagmites dont l'origine dépend de la façon dont la chaleur apportée par le liquide se dissipe. Elle est d'abord dissipée sous forme de diffusion, on observe alors une colonne régulière de rayon constant, tant que l'accumulation de liquide ne lui permet pas de couler. Puis, l'élargissement de la stalagmite peut être expliqué par plusieurs hypothèses : l'angle de solidification semble dominer l'étalement et

9. Cette dépendance avec la température est encore plus marquée avec le glycérol, puisque sa viscosité est fortement affectée par la température au voisinage de la transition vitreuse, ce qui explique par exemple la très faible section de la base de la colonne.

donc la croissance, en particulier dans le cas où la viscosité du liquide dépend fortement de la température (comme pour le glycérol). La convection peut également jouer un rôle important, en fixant le diamètre final de la stalagmite, et en provoquant une croissance à vitesse constante. S'il est nécessaire d'approfondir ces résultats avec des expériences plus contrôlées, en particulier pour les effets de la convection, il existe de fortes analogies avec le cas des tours granulaires (voir figure 6.12) et l'on peut supposer que les similitudes de formes entre concrétions et stalagmites de glace proviennent également d'une analogie de principe liant la croissance de ces objets, comme c'est le cas pour d'autres spéléothèmes : les stalactites et leurs cousines gelées [SBG06].

Chapitre 7

Les anneaux de Leidenfrost

Sommaire

7.1	Préambule	155
7.1.1	Goutte confinée en caléfaction	155
7.1.2	Ebullition de film	156
7.2	Etude expérimentale	158
7.2.1	Protocole	158
7.2.2	Naissance et fin d'un anneau	159
7.3	Analyse des instabilités	160
7.3.1	Prélude : l'amincissement	160
7.3.2	Ouverture de l'anneau	162
7.3.3	Expansion de l'anneau	163
7.3.4	De l'anneau aux gouttelettes	166
7.4	Limites et bilan	167
7.4.1	Variantes de l'instabilité de l'anneau	167
7.4.2	Synthèse	169

Ce travail a été réalisé en collaboration avec Guillaume Dupeux.

Lors des expériences sur la friction en caléfaction, nous avons été amenés à travailler sur des gouttes placées entre deux plans (voir chapitre 1.3). Dans cette situation, les grosses gouttes sont instables et explosent sous forme d'anneaux divergents. Ce chapitre est consacré à l'étude de différentes instabilités qui se développent à partir d'une grosse goutte confinée en double caléfaction.

7.1 Préambule

7.1.1 Goutte confinée en caléfaction

Lorsqu'une goutte est placée entre deux plans portés à une température supérieure à la température de Leidenfrost, un film de vapeur s'intercale au voisinage de chacune des deux surfaces. Le mécanisme de formation de chacun de ces films est proche de celui présenté précédemment pour la caléfaction simple, à une différence près : la surpression dans le film ne compense pas la pression hydrostatique $\rho_l g a$ exercée par la goutte mais la pression de

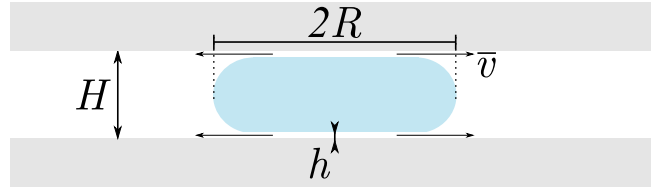


FIGURE 7.1 – Schéma d'une goutte en double caléfaction.

Laplace engendrée par le confinement. Dans le cas qui nous intéresse, on fixe l'écartement H entre les deux plaques. On peut négliger les effets de gravité si l'on a $H \ll 2a$. La goutte forme un disque aux bords arrondis dont le rayon de courbure dominant vaut $(H - 2h)/2$, en notant h l'épaisseur du film de vapeur. On doit donc remplacer dans l'expression de l'épaisseur du film h la pression hydrostatique $\rho_l g 2a$ par $\rho_l g H + 2\gamma/(H - 2h)$ qui vaut environ $2\gamma/H$ pour $h \ll H \ll a$. L'équation (1.12) est ainsi remplacée par :

$$h \sim R^{1/2} \left(\frac{\eta_v H \lambda \Delta T}{L \rho_v \gamma} \right)^{1/4} = \sqrt{bR}, \quad (7.1)$$

en utilisant les mêmes notations que dans le chapitre 1.1.3, et avec $b = \sqrt{\frac{\eta_v H \lambda \Delta T}{L \rho_v \gamma}}$. De même, pour la vitesse moyenne d'éjection des gaz, on obtient pour chacun des deux films :

$$\bar{v}(R) \sim \sqrt{\frac{\gamma \lambda \Delta T}{\rho_v \eta_v L H}}. \quad (7.2)$$

Plus on diminue l'espacement entre les plaques, plus on diminue l'épaisseur du film de vapeur, tout en augmentant la vitesse d'éjection. Lors des expériences de friction en double caléfaction, pour une épaisseur de 1 mm, la modification de l'épaisseur du film, d'ordre $(H/a)^{1/4}$, est faible. Dans les expériences qui suivent, nous avons confiné davantage la goutte, jusqu'à $H = 0,38$ mm, ce qui donne un film significativement plus mince (d'environ ¹ 25%), et une vitesse d'éjection des gaz plus rapide à quoi correspond une évaporation environ trois fois plus rapide. Nous n'avons pas mesuré directement ces grandeurs, mais nous avons en revanche remarqué une nette diminution du temps de vie de la goutte lorsqu'elle est en double caléfaction, en particulier lorsque le confinement augmente.

7.1.2 Ebullition de film

Dans le modèle de caléfaction utilisé jusque là (voir chapitre 1.1.3), nous avons toujours supposé que le film était d'épaisseur uniforme. Pourtant, même dans le cas de la caléfaction sur un simple plan, des observations [BSvdV⁺12] et des simulations numériques [SBE09] montrent que ce n'est qu'une première approximation. Comme l'illustre la figure 7.2(a), l'épaisseur est légèrement plus élevée au centre de la goutte, ce qui crée une petite poche de gaz. Cela s'explique par deux effets : d'une part, du fait de l'écoulement visqueux, la pression est maximale au centre de la goutte, comme on l'a vu dans l'équation (1.11); d'autre part, comme la vapeur est plus légère que le liquide, la situation où la vapeur est en dessous est donc potentiellement instable, comme dans l'instabilité de Rayleigh-Taylor pour un film mouillant suspendu [Tay50]. Ce dernier effet conduit à la déstabilisation des

1. Il s'agit d'une évaluation grossière, l'approximation $h \ll H$ devenant alors discutable!

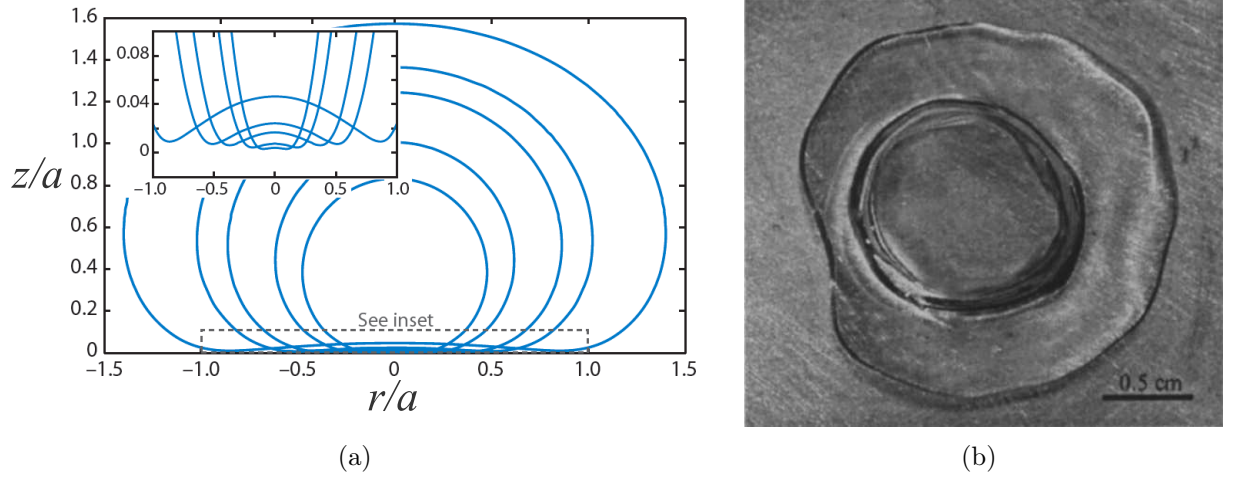


FIGURE 7.2 – (a) Profil numérique de gouttes en caléfaction normalisé par la longueur capillaire qui montre que le film de vapeur sous la goutte n'est pas d'épaisseur constante (extrait de [Qué13, SBE09]). b) Vue de dessus de l'instabilité d'une grosse goutte d'eau. On observe l'ouverture de cheminées à intervalles réguliers [BCQ03].

gouttes lorsqu'elles sont suffisamment grandes. La poche grossit, et la vapeur s'élève à travers la goutte : un trou s'ouvre, qui laisse s'échapper la vapeur, puis se referme à cause de la tension de surface. Le même mécanisme se reproduit et l'on voit se former à intervalle régulier ces "cheminées" (voir figure 7.2(b)). Cette instabilité est aussi à l'origine du terme "*film boiling*" utilisé pour décrire le type d'ébullition observé pour de grandes quantités de liquide dans un contenant à très haute température (voir figure 1.4(a)).

En 1847, Boutigny [Bou47] observe déjà ce phénomène qu'il décrit comme² "*des bouffées de vapeur qui, ne pouvant se dégager que difficilement contre les parois [du substrat], traversent l'eau*", et qui perturbe ses mesures de température de la goutte. Il mentionne également qu'elles apparaissent à partir d'une certaine taille, puisqu'il écrit à propos de grosses gouttes de mercure en caléfaction³ : "*Presque aussitôt, il se manifeste dans la masse un mouvement tumultueux qui ressemble à l'ébullition et qui a toujours lieu, ainsi qu'on l'a vu précédemment [pour d'autres liquides], quand la matière sur laquelle on expérimente dépasse de beaucoup les proportions voulues pour qu'elle affecte la forme sphérique.*"

Cela suggère que ces cheminées apparaissent au dessus d'une taille reliée à la longueur capillaire, ce qui a effectivement été montré par des études postérieures. Biance et al. [BCQ03] ont étudié le seuil d'apparition de ces cheminées, montrant avec une analyse de stabilité qu'elles se produisaient à partir d'un rayon critique $R_c = \sqrt{\frac{3}{2}}\pi a \approx 3,85a$, ce qui correspond bien aux résultats expérimentaux obtenus pour différents liquides. Pour nos expériences de friction avec des gouttes (chapitre 1.3), on s'est restreint à des gouttes de taille inférieure à cette longueur critique (qui est de l'ordre de 4 mm pour l'azote), afin d'éviter ces effets. En revanche, cette instabilité est utile pour comprendre les expériences qui suivent.

2. [Bou47] p. 10

3. *ibid* p. 84

7.2 Etude expérimentale

7.2.1 Protocole

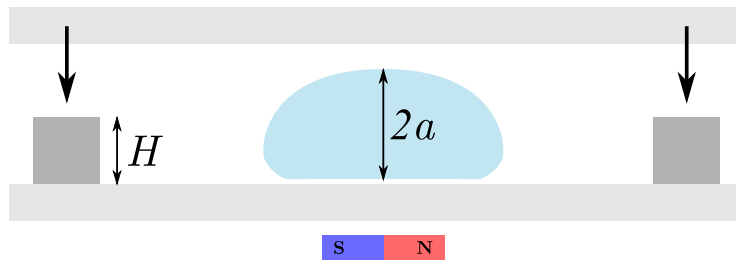


FIGURE 7.3 – Une goutte d’oxygène est déposée dans un faible piège magnétique. Puis la plaque supérieure est placée sur des cales d’épaisseur $H < 2a$, ce qui confine la goutte.

Nous avons utilisé pour ces expériences des liquides cryogéniques, en caléfaction sur des surfaces à température ambiante. A l’exception d’une expérience effectuée avec de l’azote liquide, notre étude a porté sur des gouttes d’oxygène liquide. En pratique, l’oxygène liquide est obtenu en utilisant de l’azote liquide, plus facile à obtenir et à stocker en laboratoire. On refroidit un cône métallique en le remplissant d’azote liquide. Sa température, proche de la température d’ébullition de l’azote (-196°C), devient donc inférieure à la température d’ébullition de l’oxygène (-183°C), et l’oxygène gazeux⁴ présent dans l’air se condense sur cette surface froide. Ce procédé forme également de petits cristaux (provenant de la vapeur d’eau et du dioxyde de carbone présents dans l’air) qui donnent au liquide obtenu un aspect laiteux. Cette coloration blanche est en pratique un atout pour l’observation des phénomènes : la goutte offre ainsi un bon contraste sur un fond noir et il est possible d’évaluer qualitativement son épaisseur par absorbance. Dans la suite, nous négligeons tout effet de ces cristaux sur les propriétés du liquide et considérons que les gouttes étudiées sont formées d’oxygène pur : nous utiliserons donc dans la suite les valeurs de la tension de surface, de la densité et de la viscosité de l’oxygène à sa température d’ébullition, respectivement $\gamma = 13 \text{ mN/m}$, $\rho_l = 1140 \text{ kg/m}^3$ et $\eta_l = 0,19 \text{ mPa.s}$. L’intérêt principal de l’oxygène liquide est d’être un liquide paramagnétique, ce qui permet de le piéger à l’aide d’un champ magnétique comme l’a montré Keyvan Piroird durant sa thèse [Pir11, PCQ12]. En pratique, nous utilisons un aimant permanent placé sous le plan inférieur. Dans nos expériences, piéger la goutte a seulement pour but de contrôler la position initiale de la goutte afin de pouvoir améliorer la résolution spatiale des images. Le champ magnétique utilisé est donc faible, et n’affecte pas la forme statique de la goutte ni la dynamique de l’ouverture⁵.

Afin de pouvoir observer les gouttes à travers le substrat, nous utilisons des plaques de verre de deux millimètres d’épaisseur. La température de ces plaques est considérée constante et égale à la température ambiante pendant la durée de l’expérience (au plus quelques secondes). En pratique, une fois la goutte formée, on la place sur une première plaque horizontale sur laquelle elle est piégée par un aimant permanent (voir figure 7.3). Une caméra rapide est placée à la verticale du piège magnétique et filme la goutte à

4. En toute rigueur, on a affaire à un mélange binaire gazeux d’oxygène et d’azote ; le liquide obtenu est donc un mélange très riche en oxygène et non de l’oxygène pur.

5. Les mêmes expériences sont d’ailleurs possibles en l’absence de champ magnétique, comme le montre la mesure effectuée avec de l’azote liquide.

5000 images par seconde. On place ensuite la seconde plaque de verre, parallèlement à la première, à une distance H fixée par des cales en plastiques et suffisamment rapidement pour qu'elle soit en place avant le développement des instabilités étudiées. Si la goutte est trop petite, elle conserve sa forme de disque et sa taille diminue ensuite par évaporation. En revanche, lorsqu'elle est assez grande, elle devient instable et forme un anneau liquide qui s'ouvre jusqu'à exploser.

7.2.2 Naissance et fin d'un anneau

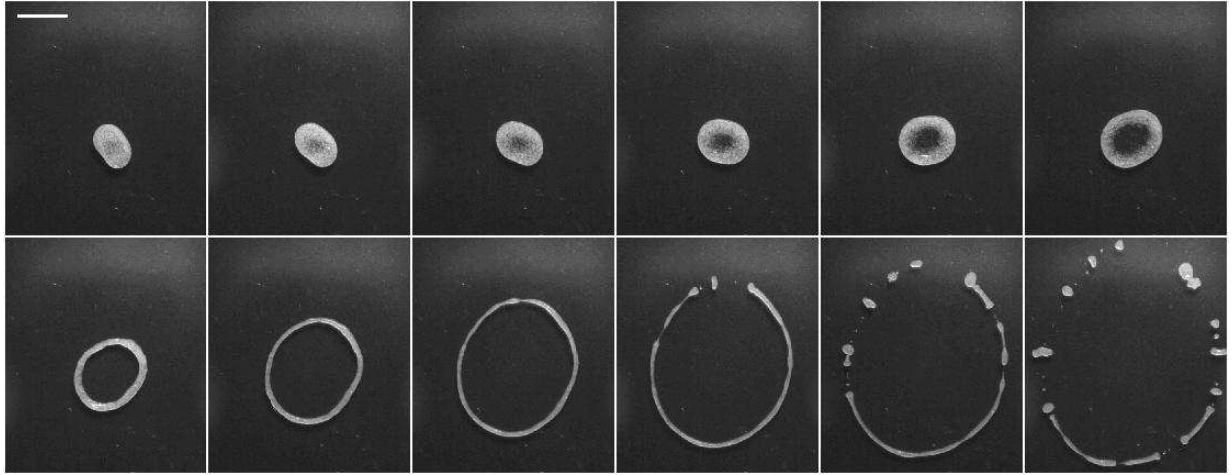


FIGURE 7.4 – Chronophotographie de l'instabilité d'une goutte en double caléfaction : la goutte s'étire (première ligne) et se perce en son centre (entre la première et la seconde ligne d'images), puis l'anneau ainsi formé grandit (3 images suivantes) puis se brise en gouttelettes (3 dernières images). Ici, $H = 0,6$ mm, la barre d'échelle correspond à 1 cm et l'intervalle entre deux images vaut 14 ms.

La figure 7.4 présente une chronophotographie d'une expérience pour $H = 0,6$ mm qui montre l'instabilité d'une grosse goutte. L'intervalle de temps entre deux images est de 14 ms. On distingue plusieurs phases :

- (A) Tout d'abord, la surface de la goutte augmente, on observe simultanément que le centre de la goutte s'assombrit, ce qui correspond à un amincissement du liquide.
- (B) Ensuite, un phénomène plus rapide a lieu (l'ensemble dure environ 5 ms, c'est-à-dire bien moins de temps que l'intervalle entre deux images) : la nucléation d'un trou au centre de la goutte, suivie d'une rétractation du film liquide. Le liquide adopte ainsi la forme d'un anneau.
- (C) Puis, le rayon interne de cet anneau croît, alors que la largeur de cette couronne diminue par conservation du volume de liquide.
- (D) Enfin, on observe la déstabilisation de l'anneau en un chapelet de gouttelettes.

Pour analyser quantitativement ces films, nous décrivons les anneaux par leur rayon intérieur moyen R et par la largeur moyenne $2r$ de la couronne obtenue après nucléation du trou central (voir schéma de la figure 7.5). Ces grandeurs peuvent être évaluées à partir de mesures d'aire obtenues par l'analyse des images des films : l'aire extérieure A_{ext} de l'anneau (ou l'aire de la goutte), ainsi que l'aire du trou lorsqu'il existe A_{int} . On en déduit

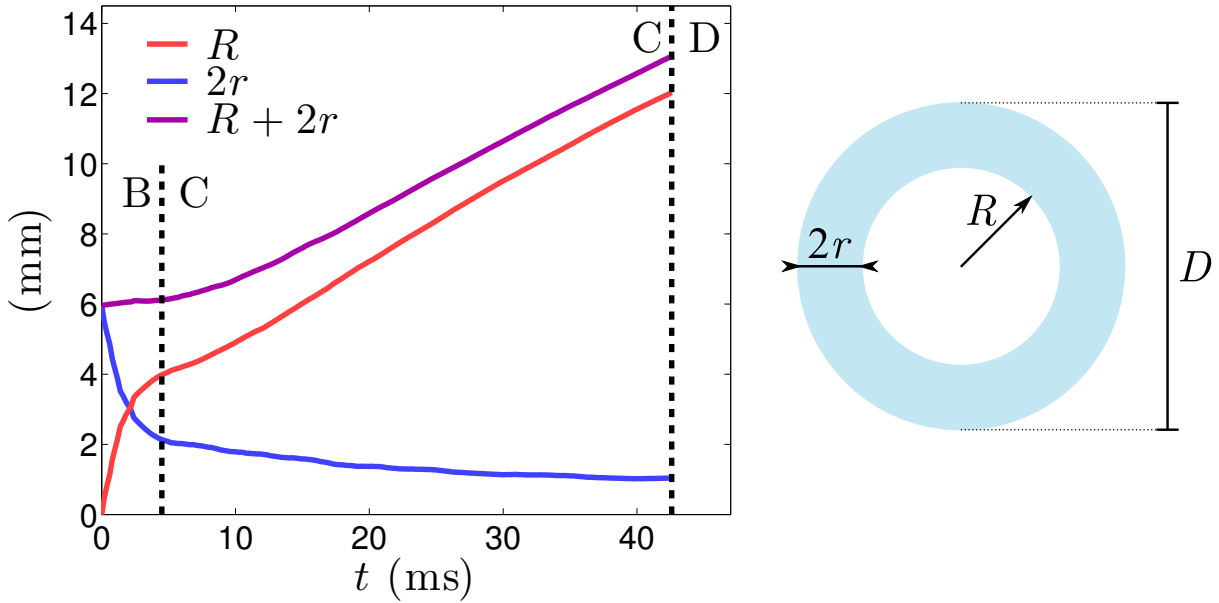


FIGURE 7.5 – Evolution temporelle du rayon interne R (ligne rouge), de la largeur $2r$ (en bleu) et du rayon extérieur $R + 2r = D/2$ (en violet) de l'anneau. Chaque ligne pointillée correspond à la limite entre deux phases de l'instabilité. Pour cet exemple, $H = 0,6$ mm.

$R = \sqrt{A_{int}/\pi}$ et $2r = \sqrt{A_{ext}/\pi} - R$. Ces mesures permettent aussi de distinguer les deux régimes d'ouverture de l'anneau, ainsi que le montre la figure 7.5. Comme décrit ci-dessus, on assiste d'abord à l'ouverture du trou central (phase B). Cette phase courte (environ 5 ms) correspond à un régime dans lequel le rayon total $R + 2r$ reste fixe. Pendant ce temps, le rayon interne R augmente rapidement avec une vitesse constante de 1,5 m/s, avant de ralentir. Vient ensuite la phase d'expansion de l'anneau (phase C) pendant laquelle le rayon extérieur $R + 2r$ croît à une vitesse quasiment constante, de l'ordre de 0,2 m/s. Le rayon interne de la couronne grandit de concert tandis que sa largeur diminue lentement par conservation du volume. Cette phase se poursuit jusqu'à la rupture de l'anneau et la formation des premières gouttelettes (phase D).

7.3 Analyse des instabilités

Dans la suite, nous analysons les différentes instabilités par ordre chronologique : d'abord amincissement du film (phase A), puis la formation de l'anneau liquide par éclatement du film liquide (phase B), l'aggrandissement de l'anneau (phase C) et enfin sa fragmentation en gouttelettes (phase D).

7.3.1 Prélude : l'amincissement

Lorsque la goutte est confinée, on observe son expansion tandis que le centre de la goutte s'assombrit, ce qui correspond à un amincissement du liquide au centre et à une migration du volume de liquide correspondant vers la périphérie de la goutte (voir figure 7.6). Cette phase préliminaire est similaire à l'instabilité qui apparaît sur une goutte en caléfaction simple : comme la vapeur est moins dense que le liquide, une couche de liquide surmontant un film de vapeur peut être instable, par l'instabilité de Rayleigh-

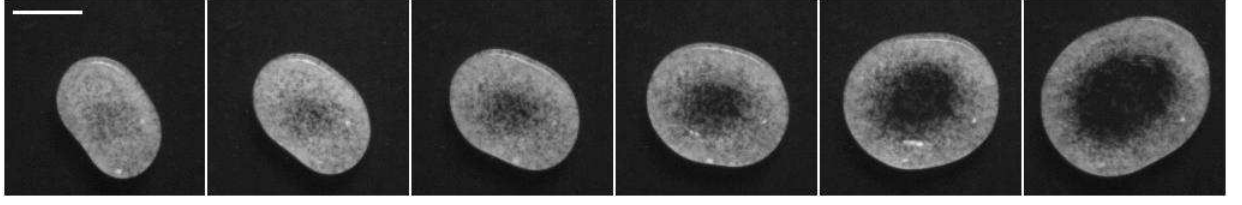
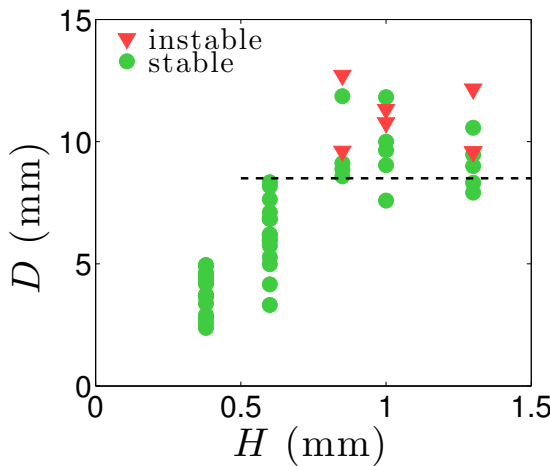


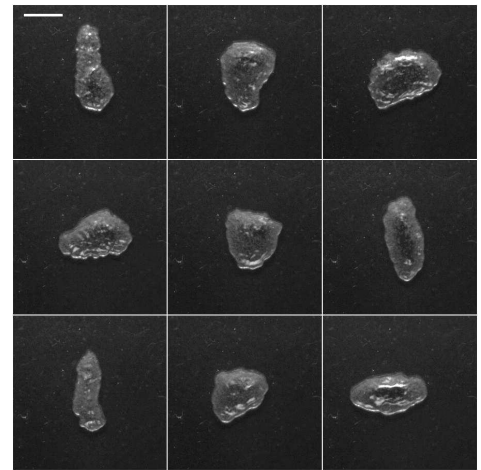
FIGURE 7.6 – Chronophotographie de l'évolution d'une goutte peu après son confinement : on observe un amincissement du liquide au centre tandis que la majeure partie du volume de la goutte migre vers la périphérie. Pour cet exemple, $H = 0,6$ mm, la barre d'échelle correspond à 5 mm et deux images successives sont séparées de 14 ms.

Taylor [Tay50]. Comme décrit au paragraphe 7.1.2, dans le cas d'un plan unique, la poche d'air qui apparaît sous la goutte est instable [BCQ03] quand le diamètre de la goutte est supérieur à $D_c = 2R_c \approx 7,7a \approx 8,5$ mm avec la longueur capillaire de l'oxygène liquide $a = \sqrt{\gamma/\rho_l g} \approx 1,1$ mm. Au contraire, lorsque la goutte est plus petite que ce seuil, la tension de surface limite sa déformation et l'on n'observe pas de cheminée. Selon ce scénario, le temps sur lequel le film de vapeur d'épaisseur h et de viscosité $\eta_v \approx 1,4 \cdot 10^{-5}$ Pa.s se déstabilise est de l'ordre de $12\gamma\eta_v/\rho_l^2 g^2 h^3$ [DGBWQ04]. Ce temps est de l'ordre de la dizaine de millisecondes, comparable à celui observé dans la figure 7.6.

Dans le cas d'un confinement entre deux plaques, on n'observe également la formation d'un anneau qu'au-dessus d'une certaine taille. Pour une épaisseur H entre les plaques, on filme l'évolution de gouttes dont le diamètre initial $D = 2(R + 2r)$ est mesuré à partir de l'aire de la goutte juste après son confinement, avant que la poche de gaz ne se forme. Cette mesure est délicate lorsque le confinement est marqué ($H \leq 0,6$ mm), et nous nous



(a)



(b)

FIGURE 7.7 – (a) Diagramme de stabilité d'une goutte en double caléfaction. Les ronds verts correspondent à des gouttes stables, et les triangles rouges à des gouttes instables. Le seuil usuel pour une goutte en caléfaction simple est indiqué en pointillés. (b) Chronophotographie de fortes vibrations d'une goutte confinée avec $H = 0,6$ mm. La vapeur peut alors s'échapper par les côtés, au lieu de former une poche de gaz instable. La barre d'échelle mesure 5 mm et deux images sont séparées de 32 ms.

contenterons alors de présenter le diamètre des gouttes restées stables, ce qui correspond à une borne inférieure pour le seuil d'instabilité pour ces valeurs de H . La figure 7.7(a) présente le diagramme de stabilité obtenu en fonction de D et H .

Pour les grandes valeurs de H , la goutte est toujours stable en dessous du seuil théorique D_c obtenu dans le cas non confiné. On observe quelques gouttes stables avec $D > D_c$, ce qui correspond à des gouttes déformées lors du confinement. Elles présentent de fortes oscillations, comme illustré par la figure 7.7(b), ce qui peut contrarier la formation d'une poche de vapeur : le gaz peut alors s'échapper là où la goutte est moins large. En revanche, lorsque l'espacement entre les plans est faible, les gouttes de diamètre plus grand que D_c ne sont jamais stables. Plus précisément, pour $H = 0,38$ mm, toutes les gouttes de diamètre supérieur à 5 mm sont instables. Cette diminution du seuil peut s'expliquer par l'influence de l'écoulement de vapeur sous la goutte. Lorsqu'on pose une goutte sur un poreux au travers duquel on souffle de l'air, on peut obtenir une situation similaire à la caléfaction ; le rayon critique de stabilité R_c décroît alors lorsqu'on augmente le flux d'air [SBE09]. Dans le cas de la double caléfaction, lorsque H diminue, l'équation (7.2) montre que la vitesse dans le film de vapeur augmente⁶, ce qui peut expliquer que le rayon critique soit plus faible dans ce cas que pour des espacements plus grands.

7.3.2 Ouverture de l'anneau

Lorsque le diamètre de la goutte est supérieur à une valeur critique, l'instabilité de Rayleigh-Taylor amincit le centre de la goutte et forme un film mince qui peut se percer. Mettons de côté la nucléation de ce trou, et intéressons-nous à la dynamique de son ouverture (phase B).

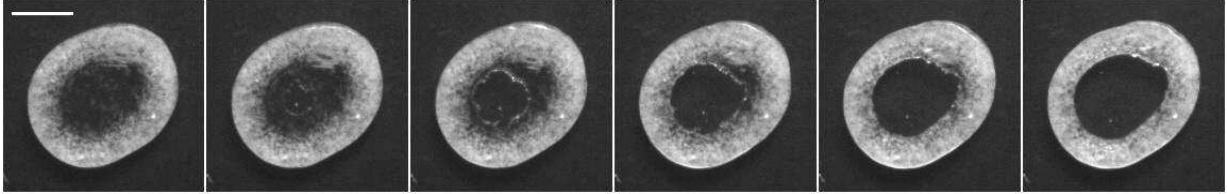


FIGURE 7.8 – Chronophotographie de l'ouverture du film central (phase B) où $H = 0,6$ mm, la barre d'échelle indique 5 mm et l'intervalle de temps vaut 0,6 ms.

La figure 7.8 présente une chronophotographie de cette ouverture qui se produit sur moins de 3 ms. Pendant cette phase, on observe que le rayon interne R de l'anneau croît rapidement, tandis que le rayon extérieur reste constant (voir figure 7.5). La vitesse de rétraction du film est élevée, et ne change presque pas lorsque le volume de la goutte ou le confinement sont modifiés : on mesure $\dot{R} = 1,5 \pm 0,4$ m/s sur l'ensemble de nos expériences. Comme la vitesse \dot{R} est constante pendant la première partie de l'ouverture, on considère tout d'abord une dynamique similaire à l'éclatement d'un film de savon, décrit par la loi de Culick [Cul60]. Au fur et à mesure que le film se rétracte, du liquide s'accumule au niveau du front, dans un bourrelet de liquide (figure 7.9). En considérant que le film

6. Pour $H = 0,38$ mm, on obtient ainsi une vitesse moyenne supérieure d'un facteur 1,5 au cas non confiné. Si un modèle plus sophistiqué est probablement nécessaire vu que l'épaisseur h du film est alors proche de H , il reste logique que la vitesse de l'écoulement augmente lorsqu'on confine davantage la goutte.

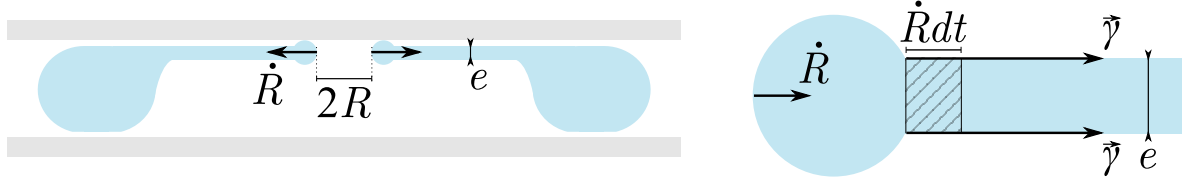


FIGURE 7.9 – Schéma en coupe de l'ouverture du film et du bourrelet ainsi formé. La surface hachurée correspond au volume de liquide intégré au bourrelet pendant un intervalle de temps dt .

a une épaisseur constante e et qu'il conserve une symétrie radiale pendant l'ouverture, on décrit la dynamique du bourrelet soumis à une force radiale 2γ dans le plan de la figure 7.9. La variation d'impulsion prend ici une tournure originale, puisque la vitesse \dot{R} reste constante alors que la masse m du bourrelet augmente lors de l'ouverture. On obtient l'équation $\dot{m}\dot{R} = 2\gamma$, où $\dot{m} = \rho_l e \dot{R}$ est l'accroissement de masse du bourrelet (divisée par son périmètre) par unité de temps. On en déduit la vitesse de rétraction du film :

$$\dot{R} = \sqrt{\frac{2\gamma}{\rho_l e}}. \quad (7.3)$$

Nos mesures indiquant une vitesse de 1,5 m/s, on en déduit que l'épaisseur du film est de l'ordre de 10 μm . Les films de savon ont généralement une épaisseur plus faible, de l'ordre du micron, mais ils sont stabilisés par des surfactants. En revanche, lors de l'étirement et l'éclatement de globules d'eau par un flux d'air, l'épaisseur du film liquide obtenu lors de l'ouverture du film est également de l'ordre de 10 μm [RCB⁺07].

La masse du bourrelet est négligeable devant celle du reste de la goutte, puisque le volume de liquide dans le film central au début de la phase B est d'ordre eR^2 , ce qui correspond à une fraction $eR/rH \sim 1\%$ du volume de la goutte. Il est donc logique que le rayon externe de la goutte ne varie pas pendant cette phase. Enfin, à la fin de la phase d'ouverture, la vitesse diminue rapidement (voir figure 7.5). Le raccord avec le voisinage de l'anneau (où s'est concentrée pendant l'amincissement du film la majeure partie du volume de la goutte) se fait par une augmentation de l'épaisseur du liquide. Par conséquent, dans l'équation du mouvement du bourrelet, \dot{m} augmente alors que 2γ reste constant, ce qui diminue donc la vitesse d'ouverture \dot{R} .

7.3.3 Expansion de l'anneau

Une fois l'anneau formé, une nouvelle phase d'expansion de l'anneau a lieu (figure 7.10) : son rayon interne augmente et l'anneau est étiré (la largeur de la bande de liquide diminue). Cette expansion est plus lente que l'ouverture précédente, avec une vitesse typique de l'ordre de quelques décimètres par seconde.

L'anneau est en caléfaction, ce qui signifie qu'il existe un flux de vapeur formé par son évaporation continue qui s'écoule de part et d'autre de l'anneau (voir figure 7.11(a)). La partie de ce flux dirigée vers l'extérieur de l'anneau ne s'accumule pas, tandis que la partie qui s'échappe vers l'intérieur de l'anneau ne peut s'échapper à cause du confinement. Du gaz s'accumule dans la poche formée par la phase précédente qui grossit,

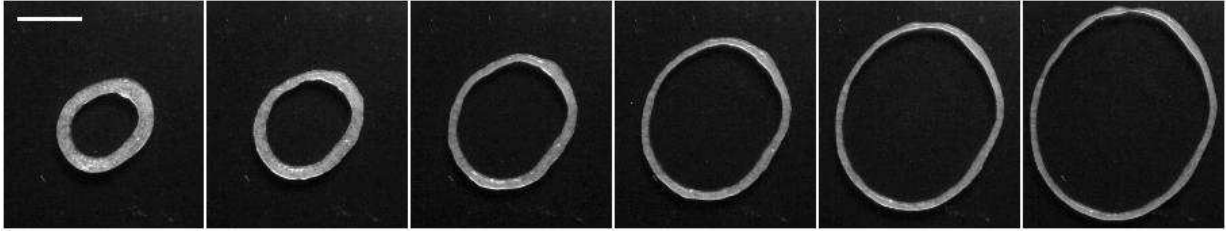


FIGURE 7.10 – Chronophotographie de l'expansion de l'anneau (phase C). Ici, $H = 0,6$ mm, la barre d'échelle vaut 1 cm et l'intervalle de temps est de 7,2 ms.

au lieu de se refermer aussitôt après l'ouverture du film comme dans le cas usuel d'une flaque en caléfaction simple. Différents mécanismes peuvent s'opposer à cette expansion. Tout d'abord, l'étirement de l'anneau nécessite un écoulement à l'intérieur de l'anneau, ce qui peut dissiper de l'énergie sous forme visqueuse. Afin de déterminer l'effet dominant, on construit un nombre de Reynolds, qui compare l'inertie radiale de l'anneau $\rho_l \dot{R}^2$ à la dissipation visqueuse à l'intérieur de l'anneau, $\eta_l \dot{R} R / r^2 = \eta_l \dot{R} / r$, ce qui donne $Re = \rho_l \dot{R} r / \eta_l \approx 10^3$. La viscosité est donc négligeable devant l'inertie. Par ailleurs, la tension de surface peut également limiter l'ouverture de l'anneau, et même le refermer, comme observé dans le cas d'un anneau liquide sur un bain [PFN09] ou en caléfaction usuelle [DTPQC13]. La différence de pression de Laplace entre l'extérieur et l'intérieur de l'anneau vaut $\gamma \left[\left(\frac{1}{H} + \frac{1}{R+r} \right) - \left(\frac{1}{H} - \frac{1}{R} \right) \right] = \gamma \left(\frac{1}{R+r} + \frac{1}{R} \right)$, d'ordre γ/R pour $r \ll R$. Le nombre de Weber, qui compare l'inertie et la tension de surface, s'écrit donc $We = \rho_l \dot{R}^2 R / \gamma$, et est de l'ordre de 100 (au début de cette phase d'expansion $R \approx 1$ cm). On néglige donc également la tension de surface devant l'inertie.

Intéressons-nous maintenant à la loi de croissance $R(t)$. Le volume du tore Ω est supposé constant pendant la durée de l'expérience, d'où la relation $\Omega \approx 2\pi(R+r)2rH$. Les mesures reportées sur la figure 7.11(b) montrent que cette hypothèse est valable⁷ et que l'évaporation de l'anneau est négligeable. Comme en caléfaction simple, la diffusion de chaleur au travers du film contrôle⁸ l'évaporation de la goutte, ce qui donne un débit massique total :

$$\dot{m} \sim \lambda \Delta T (R+r)r/hL. \quad (7.4)$$

Si la moitié de la vapeur produite alimente la poche de gaz de volume $\pi R^2 H$, la variation de masse de cette dernière est reliée à l'évaporation par $\dot{m} \sim \rho_v H R \dot{R}$. Comme décrit précédemment, en double caléfaction, la pression est fixée par une pression d'ordre γ/H pour $h \ll H \ll a$. Par symétrie, l'écoulement se fait dans la direction radiale, sur la longueur r qui est donc la taille pertinente pour l'évaluation du film de vapeur, ce qui donne (voir équation (7.1)) :

$$h \sim \sqrt{br} \quad \text{avec} \quad b = \sqrt{\frac{\eta_v H \lambda \Delta T}{L \rho_v \gamma}}. \quad (7.5)$$

7. La légère augmentation observée est due à l'erreur commise en estimant la section du tore par un rectangle $2rH$ alors qu'elle devient proche d'un cercle à la fin de cette phase, lorsque $2r \approx H$ (c'est-à-dire pour $t \approx 30$ ms d'après la figure 7.5). Cette erreur est réduite si on corrige l'expression du volume pour obtenir une section aux bords arrondis : $\Omega = 2\pi(R+r)[(2r-H)H + \pi H^2/4]$.

8. Comme on a un liquide cryogénique, l'évaporation par les côtés de la goutte pourrait ne pas être négligeable (ce qui donnerait une vitesse \dot{R} constante). Toutefois, la surface qui correspond à une telle évaporation (d'ordre RH), est inférieure à celle sur laquelle un film de vapeur est formé (d'ordre $r(R+r)$).

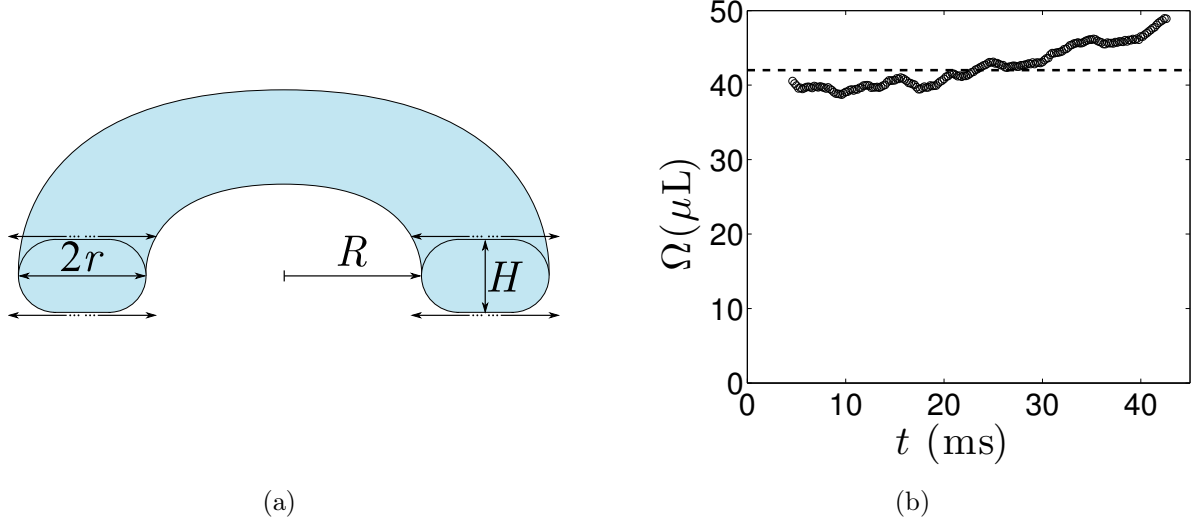


FIGURE 7.11 – (a) Schéma de l'écoulement de vapeur autour de l'anneau : environ la moitié de la vapeur s'échappe vers l'intérieur de l'anneau. (b) Volume $\Omega = 2\pi(R + r)2rH$ en fonction du temps t pendant la phase C, pour les données présentées en figure 7.5. La valeur moyenne du volume $\Omega = 42$ μL est tracée en pointillés.

A l'aide des équations précédentes, en utilisant la conservation du volume et en considérant que $r \ll R$, on déduit l'équation différentielle :

$$R^{1/2} \dot{R} \sim \frac{\lambda \Delta T}{\rho_v L} \sqrt{\frac{\Omega}{b H^3}}, \quad (7.6)$$

dont le deuxième membre est constant. En posant $R(t = t_0) = R_0$, on intègre cette équation et l'on en déduit $R(t)$:

$$R(t) = R_0 \left(1 + \frac{t - t_0}{\tau} \right)^{2/3} \quad \text{avec} \quad \tau \sim \frac{\rho_v L}{\lambda \Delta T} \sqrt{\frac{b H^3 R_0^3}{\Omega}}. \quad (7.7)$$

Comme $b \propto H^{1/2}$ et $\Omega \sim r R H$, au final on a $\tau \sim H^{5/4}$; plus le confinement est marqué (c'est-à-dire plus H est faible), plus l'expansion de l'anneau est rapide. Afin de comparer ce modèle aux expériences, on a besoin de spécifier t_0 (ou R_0). Il est tentant de choisir le début de la phase C, mais il est difficile de déterminer précisément ce temps. Nous avons donc arbitrairement choisi le dernier point de mesure accessible, à savoir l'instant précédent l'ouverture de l'anneau (fin de la phase C). En traçant $1 - (R/R_0)^{3/2}$ en fonction $t_0 - t$, on observe une droite qui passe par l'origine (voir figure 7.12(a)), et d'après l'équation (7.7), on déduit de la pente obtenue la valeur de τ . La figure 7.12(b) présente ces mesures de τ qui montrent un bon accord avec la valeur prédite par l'équation (7.7), en utilisant la chaleur latente $L = 210$ kJ/kg , $\Delta T \approx 200^\circ\text{C}$ ainsi que les grandeurs de l'oxygène gazeux à -80°C , la température moyenne entre l'ébullition et les plaques de verre à 20°C : sa densité $\rho_v = 2,0$ kg/m^3 , sa viscosité $\eta_v = 1,4 \cdot 10^{-5}$ Pa.s , et la conductivité thermique $\lambda = 0,018$ $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Cette courbe permet aussi d'estimer le préfacteur numérique dans l'expression de τ à 0,7. Cet accord entre théorie et expérience est aussi vérifié pour une goutte confinée d'azote liquide (carré noir sur la courbe).

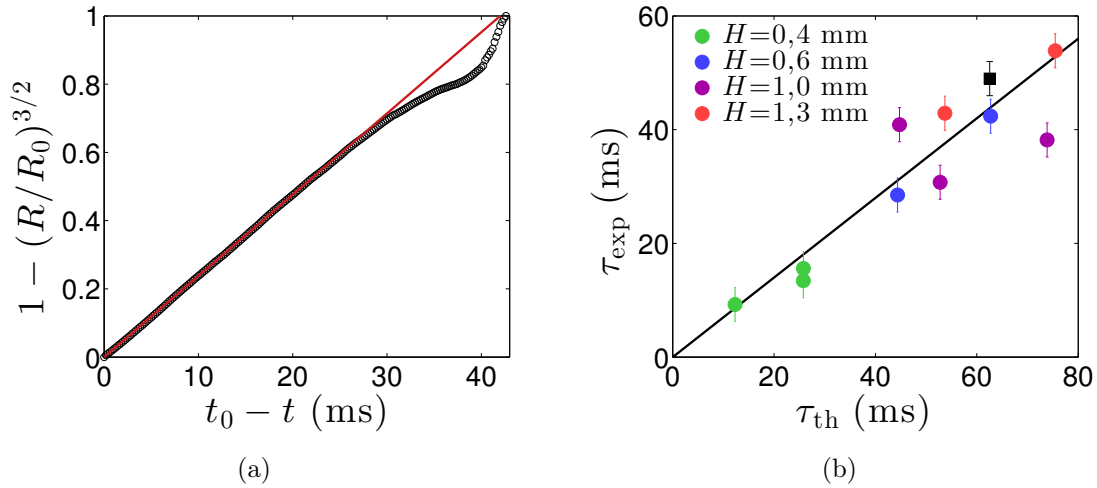


FIGURE 7.12 – (a) À partir des données de la figure 7.5, on trace $1 - (R/R_0)^{3/2}$ en fonction de $t_0 - t$. L'équation (7.7) décrit bien l'expansion de l'anneau (phase C). L'ajustement (droite rouge) permet de mesurer τ (ici, $\tau_{\text{exp}} = 42$ ms). (b) Mesures expérimentales τ_{exp} en fonction de la valeur théorique τ_{th} donnée par l'équation (7.7), pour différents espacements H . Le carré noir correspond à une mesure avec de l'azote liquide et $H \approx 1$ mm. La regression linéaire a une pente de 0,7.

7.3.4 De l'anneau aux gouttelettes

L'expansion de l'anneau provoque également son amincissement. Lorsque le filament liquide est trop fin, il se déstabilise et forme un chapelet de gouttelettes comme observé sur la figure 7.13. Un cylindre liquide présente un excès de surface par rapport à un ensemble de gouttes de même volume, ce qui est connu sous le nom d'instabilité de Rayleigh-Plateau : la tension de surface provoque la rupture du filament et la formation de gouttelettes [Pla73, SR79]. Suivant le même mécanisme, un tore liquide peut aussi être instable et se briser en gouttelettes [PFN09, MLT⁺10, YB11, MF13].

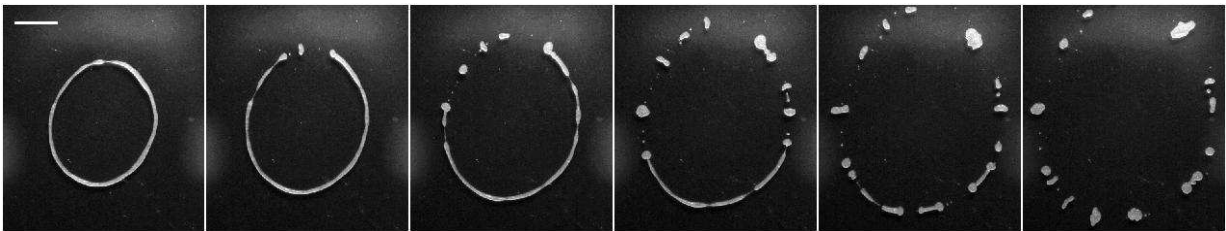


FIGURE 7.13 – Rupture du filament et formation de gouttelettes à partir de l'anneau. Ici, $H = 0,6$ mm, la barre d'échelle correspond à 1 cm et deux images sont séparées de 11 ms.

Pour observer une rupture du tore, il faut que $(R + r)/r > 2$ [PFN09], c'est-à-dire $r < R$, une condition toujours vérifiée dans nos expériences. Intéressons-nous à la première rupture de l'anneau. À partir de l'aire de l'anneau, on mesure la largeur moyenne $2r_c$ de l'anneau à laquelle la première rupture a lieu. Comme le montre la figure 7.14, la rupture se produit lorsque la largeur $2r_c$ est proche de l'épaisseur de l'anneau, fixée par l'épaisseur de confinement H , plus précisément lorsque $2r_c \approx 1,5H$. Cela correspond donc au moment où la section du filament adopte une forme circulaire, non confinée. Il peut alors

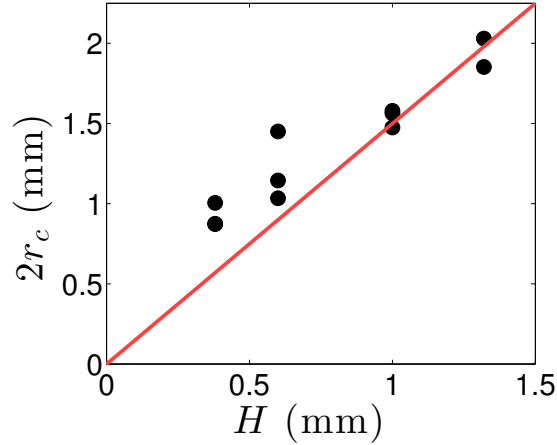


FIGURE 7.14 – Largeur $2r_c$ de l’anneau au moment de la première rupture (début de la phase D), en fonction de l’épaisseur de confinement H . La pente de l’ajustement vaut 1,5.

développer l’instabilité de Rayleigh-Plateau dont la dynamique fait intervenir le gradient de pression de Laplace, relié aux deux courbures de la surface [DGBWQ04]. Au contraire, lorsque le filament est confiné, il reste stable comme observé dans d’autres exemples de confinement [GHLL99]. Par ailleurs, on peut remarquer que pour les épaisseurs les plus faibles ($H \leq 0,6$ mm), la largeur critique $2r_c$ mesurée est supérieure à celle attendue ($2r_c > 1,5H$). Ces ruptures précoces correspondent à des filaments très fins, sur lesquels les fluctuations⁹ de largeur provoquent localement $2r \approx H$ et donc la rupture du filament, avant que la largeur moyenne n’ait atteint cette valeur.

Si le mécanisme moteur est nécessairement la tension de surface, on peut se demander si le mécanisme limitant cette fragmentation est visqueux ou inertiel. En considérant que localement, le filament est cylindrique, on néglige l’effet du rayon de courbure R pour la rupture. Les seules grandeurs pertinentes pour décrire l’instabilité d’un filament visqueux sont donc le rayon du filament r , la tension de surface γ et la viscosité du liquide η_l . Par analyse dimensionnelle, on déduit le temps caractéristique de l’instabilité $\tau_v \sim \eta_l r / \gamma$, de l’ordre de 10 μ s. Dans le cas inertiel, ρ_l remplace η_l et de la même façon le temps caractéristique correspondant vaut $\tau_i \sim \sqrt{\rho_l r^3 / \gamma}$, soit environ 10 ms. Comme $\tau_v \ll \tau_i$, le mécanisme limitant est l’inertie, qui pilote donc l’instabilité dans notre cas, contrairement aux exemples cités précédemment. Enfin, on peut également vérifier que ce temps caractéristique inertiel est proche de l’intervalle de temps entre deux ruptures successives dans la chronophotographie de la figure 7.13.

7.4 Limites et bilan

7.4.1 Variantes de l’instabilité de l’anneau

Suivant les conditions expérimentales, on n’observe pas toujours une suite d’instabilités aussi régulière que celle décrite ci-dessus et présentée sur la chronophotographie 7.4. Cela

9. Ces fluctuations peuvent par exemple être provoquées par l’instabilité de Saffman-Taylor, qui apparaît ici pour $R > \frac{\eta_v^{1/8}}{\eta_l^{1/2}} \left(\frac{L \rho_v \gamma}{\lambda \Delta T} \right)^{3/8} H^{13/8} r^{-1/4}$ [TRHC89]. Ce rayon critique vaut 5 mm pour $r \approx H = 0,4$ mm et 17 mm pour $r \approx H = 1$ mm. Cette instabilité ne se développe donc que pour les petites valeurs de H .

peut concerner les différentes phases de cette instabilité :

- Pour des gouttes de très grande taille, on peut observer la formation de plusieurs régions où le film s'amincit. Chacune de ces régions forme alors un anneau qui s'étend par un mécanisme similaire à celui décrit ci-dessus. Leur expansion simultanée provoque la fragmentation de la goutte.
- Comme leur équivalent sur un plan simple, les goutte en double caléfaction vibrent et si la nucléation du trou central se fait alors que la goutte est très déformée par rapport à un disque, on obtient un objet assez différent d'un anneau, dont le périmètre peut vite devenir localement très fin lorsque l'extension du trou a lieu. Avant le développement de l'instabilité de Rayleigh-Plateau (phase D), on obtient alors un filament allongé (voir figure 7.15) qui se déstabilise en quelques "grosses" gouttes (par opposition au chapelet de gouttelettes).

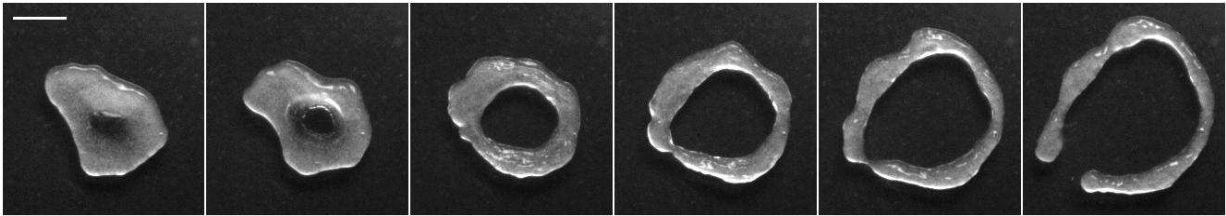


FIGURE 7.15 – L'ouverture d'une cheminée quand la goutte est déformée conduit à un anneau de largeur moins uniforme, qui se rompt à l'endroit le plus fin. Ici, $H = 1,3$ mm, la barre d'échelle indique 5 mm et l'intervalle de temps vaut 10 ms.

- Quand le confinement est prononcé, une goutte de volume relativement faible peut être très étalée lorsque le trou apparaît. La phase d'ouverture du trou est alors longue, et il est alors difficile de distinguer la limite entre les deux phases de l'ouverture (phases B et C). Par ailleurs, l'anneau formé est alors très fin et sa rupture intervient peu après (voir figure 7.16).

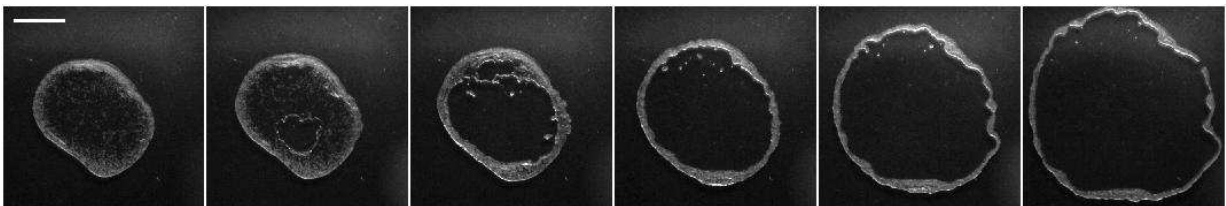


FIGURE 7.16 – Les phases d'ouverture du film central et d'expansion de l'anneau peuvent se superposer. Dans cet exemple, $H = 0,6$ mm, la barre d'échelle correspond à 1 cm et le temps entre deux images est de 6 ms.

- Lorsqu'on continue à réduire H et le volume de la goutte, l'étalement de la goutte peut former un disque très mince qui se déstabilise par les bords avant la création du trou central (phase B). Sa rétraction rappelle le démouillage de films minces et on obtient rapidement une multitude de gouttelettes de petite taille (voir figure 7.17).



FIGURE 7.17 – La goutte peut se déstabiliser par les bords. Ici, $H = 0,38$ mm, la barre d'échelle indique 1 cm et deux images sont séparées de 6 ms.

7.4.2 Synthèse

L'instabilité d'une goutte confinée est initiée par une instabilité de Rayleigh-Taylor, d'une manière comparable à l'instabilité des grosses gouttes en caléfaction simple : les gouttes sont instables lorsqu'elles dépassent un diamètre critique proche de sa valeur usuelle $D_c = 7,7a$. Le développement de cette instabilité concentre le liquide sur les bords de la goutte et forme en son centre un film d'épaisseur constante de l'ordre de la dizaine de microns. Ce film finit par éclater à la manière d'un film de savon pendant que le rayon extérieur de la goutte ne change pas. On forme ainsi un anneau en double caléfaction, qui est ensuite gonflé par sa propre vapeur. Le gaz, piégé par le confinement, provoque l'expansion de l'anneau au détriment de sa largeur. Lorsque sa largeur devient de l'ordre de son épaisseur, on obtient un tore, instable par le mécanisme de Plateau-Rayleigh, qui se brise donc en un chapelet de gouttelettes par une dynamique limitée par l'inertie.

Outre le fait d'illustrer plusieurs mécanismes classiques de déstabilisation de fronts liquides, cette succession d'instabilités explique pourquoi il ne nous était pas possible d'obtenir des gouttes de grand volume lors de nos expériences de friction en double caléfaction. Il est intéressant de remarquer que cette instabilité est due au confinement : si l'on n'empêche pas le gaz de s'échapper, un anneau en caléfaction est également instable [DTPQC13], mais dans l'autre sens : il tend à se refermer ! Le moteur est dans ce cas la tension de surface.

Conclusion

Cette thèse discute différentes situations dans lesquelles les interfaces jouent un rôle prépondérant dans la dynamique de gouttes et de fronts liquides.

Dans la première partie du manuscrit, nous étudions la friction de trois types de gouttes non mouillantes. Pour mesurer ces forces de faible intensité (quelques dizaines de micronewtons seulement), nous utilisons un plan incliné : en vitesse terminale, les frottements sont exactement compensés par le poids, qui est connu.

Le premier chapitre traite de la friction de différents objets en caléfaction. Nous y montrons que le mouvement d'un palet de carboglace est limité par la trainée de forme dans l'air, avec un effet de sol important. Ce régime est également observé pour des gouttes rapides. En revanche, si elles sont plus petites ou moins rapides, un autre régime apparaît, qui a les caractéristiques d'une friction de peau. La force dépend alors également du liquide utilisé, ce qui suggère que la dissipation a pour partie lieu à l'intérieur de la goutte, sur une épaisseur de l'ordre de la couche limite visqueuse. Ce résultat est confirmé par des expériences de caléfaction double, qui montrent que la friction est proportionnelle à la surface sur laquelle la goutte forme un film de vapeur.

Dans le deuxième chapitre, nous étudions la vitesse de dévalement de gouttes peu visqueuses sur des substrats superhydrophobes inclinés. Deux régimes différents peuvent apparaître suivant le substrat : si les textures sont grandes, la vitesse de la goutte semble limitée par le cisaillement visqueux du film d'air sous la goutte. Au contraire, si l'échelle des rugosités est faible, la dissipation visqueuse se fait dans le liquide, sur une épaisseur de l'ordre de la couche limite visqueuse. Ces deux régimes peuvent être conciliés en considérant un modèle à deux couches. Nous avons également regroupé l'ensemble de ces comportements et leurs limites dans un diagramme de phase (voir figure 2.18).

Le chapitre 3 porte sur la friction de billes liquides peu visqueuses. Ces gouttes sont mises en mouvement à partir d'une inclinaison minimale α_{min} , qui dépend de leur angle de contact ainsi que de la taille des grains. Au dessus de cette inclinaison, la nature des grains n'influence pas la vitesse terminale des billes liquides, déterminée par la dissipation dans une couche limite visqueuse dans la goutte. Cette loi est similaire à celle obtenue sur des surfaces superhydrophobes de petite échelle de rugosité, mais avec un préfacteur plus faible : il y a davantage de contact entre solide et liquide puisque les grains sont répartis sur toute la surface de la goutte.

Dans chacune de ces situations, la dissipation a lieu près des interfaces, ce qui explique que l'état de celles-ci influe fortement sur la friction. Globalement, plus une goutte non mouillante est en contact avec du solide, plus la friction est élevée : ainsi les gouttes en caléfaction sont-elles plus mobiles que les gouttes superhydrophobes, elles-mêmes plus rapides que les gouttes enrobées. Il serait intéressant de comprendre quantitativement les formes dynamiques adoptées par ces gouttes, d'autant qu'elles sont similaires pour les billes li-

guides et les surfaces superhydrophobes (voir figures 2.10 et 3.12).

Dans la seconde partie, nous nous intéressons à la propagation de différents fronts : tout d'abord un front d'imprégnation, puis l'érosion d'un tas de grains par une goutte, avant d'étudier la croissance de stalagmites de glace puis d'anneaux liquides.

Tout d'abord, nous étudions les conditions de mouillage nécessaires à la formation de gouttes enrobées, ce qui revient à déterminer les conditions permettant l'imprégnation d'un milieu granulaire (chapitre 4). Pour que celle-ci ait lieu, il faut que l'angle de contact soit inférieur à un angle critique qui dépend de la géométrie du tas de grains. Pour un tas monodisperse, il vaut environ 51° , nettement en dessous de 90° , l'angle critique pour un tube cylindrique. Cet angle augmente avec la pression dans le liquide, comme montré expérimentalement. La polydispersité du granulaire influe aussi sur la condition d'imprégnation, comme nous l'avons testé sur des tas polydispersés élémentaires.

Le chapitre 5 est une étude de l'érosion d'un tas de grains hydrophobes. La quantité de grains emportés est directement reliée à la surface de la goutte, et ni le volume de la goutte ni la taille des grains n'influent sur la fraction de surface occupée par les grains, fixée par la longueur sur laquelle la goutte s'enrobe. Nous montrons qu'il existe une relation logarithmique entre la masse de grains emportés et la distance d'enrobage. Les coefficients correspondants varient lorsqu'on change la nature des grains (et en particulier de leur angle de contact), ce qui reste encore à étudier. Cette loi permet aussi de décrire l'érosion d'une succession de gouttes, tant que le lit n'est pas trop creusé. Enfin, l'évolution des profils du lit de grains montre que la goutte en perturbe la surface et provoque un déplacement de grains, au-delà de ceux emportés par sa surface.

Une particularité de ces gouttes chargées de grains est de pouvoir engendrer des structures similaires à des stalagmites, comme par exemple lorsque des gouttes d'une suspension de grains tombent sur une surface absorbante. Dans le chapitre 6, nous nous intéressons à la croissance d'un objet analogue : des stalagmites de glaces formées par solidification d'une goutte-à-goutte sur une surface très froide. Différents régimes de croissance de ces formes cylindriques sont étudiés : d'abord, si l'intervalle entre deux gouttes permet qu'elles soient entièrement congelées avant l'arrivée de la suivante, la croissance est linéaire. Ce régime ne dure que tant que la diffusion thermique sur la taille de la colonne est suffisante pour évacuer la chaleur latente du liquide injecté, et au-delà, on observe un régime dominé par la diffusion. Enfin, pour des colonnes très hautes, la convection du gaz entourant la colonne peut également jouer un rôle.

Lors des expériences de friction, nous avons observé la déstabilisation de grosses gouttes écrasées entre deux plans parallèles en anneaux, eux-même instables. Cette cascade d'instabilités est détaillée au chapitre 7. Tout d'abord, comme pour les cheminées dans les flaques en caléfaction, c'est le mécanisme de Rayleigh-Taylor qui réduit l'épaisseur de liquide au centre de la goutte. Une fois que le film liquide est assez mince, il éclate comme un film de savon et laisse un bourrelet de liquide en forme d'anneau. Cet anneau est ensuite gonflé par la vapeur issue de l'évaporation qui ne peut s'échapper à cause du confinement. Son rayon extérieur s'étend donc, au détriment de sa largeur. Lorsque celle-ci devient de l'ordre de l'espacement entre les plaques, la tension de surface du liquide provoque la fragmentation du tore en un chapelets de gouttelettes, une manifestation typique de l'instabilité de Rayleigh-Plateau. Ceci pose la question de la stabilité d'un cylindre de liquide que l'on confine entre deux plaques, sujet sur lequel travaille aujourd'hui Cunjing Lv au laboratoire.

Annexe A

Protocole de silanisation

Nous présentons ici les détails du protocole de silanisation utilisé pour traiter une dizaine de grammes de billes de verre, afin d'obtenir un angle de contact d'environ $105^\circ \pm 5^\circ$ avec l'eau.

(a) Préparation des billes :

Il s'agit de nettoyer chimiquement la surface des billes, afin de pouvoir y greffer les silanes par la suite. Nous utilisons pour cela une solution¹ dite "piranha" : il s'agit d'un mélange acide et oxydant composé d'environ 1/3 d'eau oxygénée et 2/3 d'acide sulfurique. La solution est extrêmement corrosive, et attaque presque tous les matériaux à part le verre et le téflon (c'est précisément pour cette raison qu'on l'utilise ici pour nettoyer la surface du verre). Il est donc important de bien penser aux diverses mesures de sécurité : travailler sous hotte, avec des gants à acide, une blouse, un tablier adapté ainsi que des lunettes de protection. Prévoir un bac de rétention (en verre ou en téflon) pour le cas où le récipient se briserait.

- Nettoyer les billes à l'éthanol, et bien les sécher à l'étuve.
- Préparer une solution "piranha". Choisir un bécher nettement plus grand que le volume du mélange, et verser soigneusement l'eau oxygénée dans l'acide sulfurique. La solution doit chauffer et peut se mettre à bouillir (il peut être nécessaire d'agiter légèrement le récipient pour forcer le mélange).
- Ajouter précautionneusement les billes sèches : elles doivent être nettement recouvertes de liquide. Puis, laisser la solution piranha agir pendant environ 20 minutes.
- Vider la plus grande partie du mélange dans une poubelle à acides en veillant à conserver les billes dans le bécher. Rincer ensuite à l'eau distillée (et la jeter également dans la même poubelle), à plusieurs reprises. Tester l'eau obtenue au papier pH pour vérifier que le rinçage est suffisant. Enfin, filtrer les billes et les sécher à l'étuve (à 120°C).

1. Pour les grains utilisés au chapitre 5, comme une plus grande quantité de billes était nécessaire, cette étape a été remplacée par un nettoyage dans une cuve à ultrasons.

(b) Traitement du bécher :

Les silanes sont des molécules qui se greffent sur le verre. Cette étape sert à traiter le récipient afin que tous les réactifs soient disponibles pour les billes dans l'étape suivante. Si l'on est amené à faire plusieurs traitements, il est possible de se passer de l'étape (b) après la première fois, à condition de réutiliser le même récipient. Nous présentons ici un protocole de silanisation en phase liquide de méthanol. Ce solvant est toxique, tout comme les silanes. Il faut donc se placer sous hotte, et porter blouse, gants et lunettes de protection.

- Verser dans le bécher à traiter 80 mL de méthanol, et y ajouter 124 μ L de 1H,1H,2H,2H perfluorooctylhethoxysilane et 18 μ L d'eau distillée. Mélanger le tout avec un agitateur magnétique.
- Couvrir de parafilm et laisser agiter pendant 1 heure.
- Jeter la solution dans une poubelle pour solvants halogénés.

(c) Silanisation des billes :

On refait le même mélange pour traiter les billes, dans le récipient préalablement traité (par l'étape précédente). Comme l'étape (a) sert également à activer la surface des billes (cela peut aussi être fait à l'aide d'un plasma), il est préférable de ne pas trop attendre avant de silaniser les billes une fois qu'elles sont bien sèches.

- Verser dans le bécher traité 80 mL de méthanol, et y ajouter 124 μ L de 1H,1H,2H,2H perfluorooctylhethoxysilane et 18 μ L d'eau distillée.
- Couvrir de parafilm et agiter pendant 1 heure.
- Ajouter les billes, couvrir de parafilm, et agiter pendant 2 heures.
- Vider soigneusement la solution dans la poubelle à solvant halogénés. Rincer à plusieurs reprises les billes avec de l'eau distillée pour enlever le méthanol restant (puis la jeter dans la même poubelle).
- Filtrer les billes pour évacuer l'excédant d'eau, puis les sécher à l'étuve à 120°C

Annexe B

Complément sur l'imprégnation de poudres

Valeur de la barrière d'énergie

Dans ce paragraphe, nous cherchons à montrer la valeur de la barrière d'énergie dans le cas en deux dimensions monodisperse, c'est-à-dire l'équation (4.11).

Afin de vaincre la barrière d'énergie et d'imprégner davantage la pile de grains, il faut que le liquide passe de la situation (a) à la situation (b) où il y a contact avec le grain de la couche supérieure (voir figure B.1). La surface de solide mouillée par contact grain-grain passe donc (par unité de longueur transverse) de $2(\pi - \theta)R$ à $2(\pi - \theta^*)R$. Par ailleurs, la surface d'interface liquide-gaz vaut $2R(1 - \sin \theta)$ dans le cas (a). Pour passer de (a) à (b), il y a un écart d'énergie par unité de longueur transverse de :

$$\Delta E = 2R(\gamma_{SL} - \gamma_{SG})(\theta - \theta^*) + 2R\gamma(\sin \theta - \sin \theta^*), \quad (\text{B.1})$$

où γ_{SL} , γ_{SG} et γ sont les énergies de surface liquide-solide, solide-gaz et liquide-gaz, comme définies dans le chapitre 4. Ces énergies interfaciales sont reliées par la relation de Young à θ : $\gamma_{SG} - \gamma_{SL} = \gamma \cos \theta$. On en déduit l'équation (4.11), c'est-à-dire :

$$\Delta E = 2R\gamma[(\theta^* - \theta) \cos \theta + \sin \theta - \sin \theta^*]. \quad (\text{B.2})$$

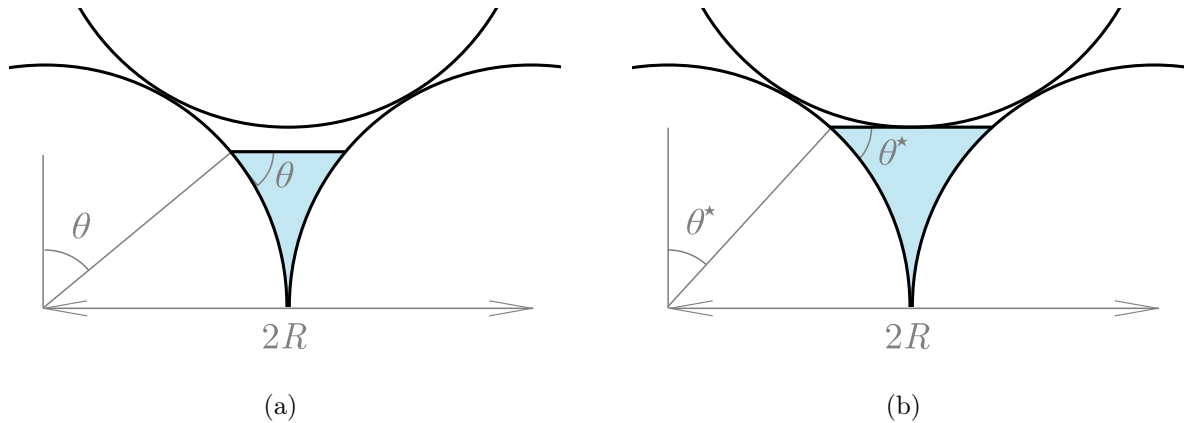


FIGURE B.1 – Schéma de la position du liquide selon qu'il adopte un angle de contact θ (a), ou bien l'angle critique d'imprégnation θ^* (b).

On cherche à développer cette expression en fonction de $\theta - \theta^* \ll 1$. Pour cela, à l'aide des formules trigonométriques, on exprime :

$$\sin \theta - \sin \theta^* = 2 \cos \left(\frac{\theta + \theta^*}{2} \right) \sin \left(\frac{\theta - \theta^*}{2} \right), \quad (\text{B.3})$$

et par ailleurs, on écrit $\cos \theta = \cos \left(\frac{\theta + \theta^*}{2} + \frac{\theta - \theta^*}{2} \right)$, ce qui donne :

$$(\theta^* - \theta) \cos \theta = (\theta^* - \theta) \left[\cos \left(\frac{\theta + \theta^*}{2} \right) \cos \left(\frac{\theta - \theta^*}{2} \right) - \sin \left(\frac{\theta + \theta^*}{2} \right) \sin \left(\frac{\theta - \theta^*}{2} \right) \right]. \quad (\text{B.4})$$

Au premier ordre en $\theta - \theta^*$, l'équation (B.3) vaut $(\theta - \theta^*) \cos \left(\frac{\theta + \theta^*}{2} \right)$, tandis que l'équation (B.4) vaut $(\theta^* - \theta) \cos \left(\frac{\theta + \theta^*}{2} \right)$. En conséquence, ΔE vaut 0 au premier ordre. Comme le deuxième ordre de (B.3) est nul, et on en déduit donc à partir de (B.4) :

$$\Delta E \approx \gamma R (\theta - \theta^*)^2 \sin \left(\frac{\theta + \theta^*}{2} \right). \quad (\text{B.5})$$

On écrit que $\sin \left(\frac{\theta + \theta^*}{2} \right) = \sin \left(\theta^* + \frac{\theta - \theta^*}{2} \right)$, qui est égal à $\sin \theta^*$ à l'ordre 0 en $\theta - \theta^*$. On en déduit finalement l'équation (4.12) :

$$\Delta E \approx \gamma R (\theta - \theta^*)^2 \sin \theta^*, \quad (\text{B.6})$$

à l'ordre 2 en $\theta - \theta^*$.

Pour conclure, on peut noter que la barrière énergétique décrite ci-dessus n'est valable que dans le cas où l'on doit forcer le mouillage du grain. Dans le cas où on se contente de modifier la forme de l'interface (par exemple dans le cas où l'angle de contact est fixé), le résultat est similaire à un effet de surpression, décrit dans le sous-chapitre 4.4 du manuscrit.

Bibliographie

- [AC12] B. Andreotti and P. Claudin. *Erosion des géomatériaux, chapitre 7 : Physique du transport sédimentaire et éolien*. Sous la direction de S. Bonelli, Hermes/Lavoisier, 2012.
- [AN06] M. Alava and K. Niskanen. The physics of paper. *Reports on Progress in Physics*, 69 :669, 2006.
- [APAS13] M. Abkarian, S. Protière, J.M. Aristoff, and H.A. Stone. Gravity-induced encapsulation of liquids by destabilization of granular rafts. *Nature Communications*, 4 :1895, 2013.
- [AQ01] P. Aussillous and D. Quéré. Liquid marbles. *Nature*, 411 :924–927, 2001.
- [AQ04] P. Aussillous and D. Quéré. Shapes of rolling liquid drops. *Journal of Fluid Mechanics*, 512 :133–151, 2004.
- [AQ06] P. Aussillous and D. Quéré. Properties of liquid marbles. *Proceedings of the Royal Society London A*, 462 :973–999, 2006.
- [AT84] K. Adachi and R. Takaki. Vibration of a flattened drop. i- observation. *Journal of the Physical Society of Japan*, 53 :4184–4191, 1984.
- [Aus02] P. Aussillous. *Les gouttes enrobées*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2002.
- [AZP00] D. Attinger, Z. Zhao, and D. Poulikakos. An experimental study of molten microdroplet surface deposition and solidification : transient behavior and wetting angle dynamics. *Journal of Heat Transfer*, 122 :544–556, 2000.
- [BBMB09] E. Bormashenko, Y. Bormashenko, A. Musin, and Z. Barkay. On the mechanism of floating and sliding of liquid marbles. *Chem. Phys. Chem.*, 10 :654–656, 2009.
- [BBV⁺06] D. Bartolo, F. Bouamrine, E. Verneuil, A. Buguin, P. Silberzan, and S. Moulinet. Bouncing or sticky droplets : Impalement transitions on superhydrophobic micropatterned surfaces. *Europhysics Letters*, 74 :299, 2006.
- [BCC⁺06] A.-L. Biance, F. Chevy, C. Clanet, G. Lagubeau, and D. Quéré. On the elasticity of an inertial liquid shock. *Journal of Fluid Mechanics*, 554 :47–66, 2006.
- [BCCC98] L. Bocquet, E. Charlaix, S. Ciliberto, and J. Crassous. Moisture-induced ageing in granular media and the kinetics of capillary condensation. *Nature*, 396 :735–737, 1998.
- [BCQ03] A.-L. Biance, C. Clanet, and D. Quéré. Leidenfrost drops. *Physics of Fluids*, 15 :1632–1637, 2003.

- [BCV⁺08] N. Brielles, F. Chantraine, M. Viana, D. Chulia, P. Branlard, G. Rubinstenn, F. Lequeux, and O. Mondain-Monval. Dissolution of a surfactant-containing active porous material. *Journal of Colloids and Interface Science*, 328 :344–352, 2008.
- [BDCL10] C. Bonnoit, T. Darnige, E. Clement, and A. Lindner. Inclined plane rheometry of a dense granular suspension. *Journal of Rheology*, 54 :65, 2010.
- [Ber83] J.G. Berryman. Random close packing of hard spheres and disks. *Physical Review A*, 27 :1053, 1983.
- [BF92] T.G. Benton and W.A. Foster. Altruistic housekeeping in a social aphid. *Proceedings of the Royal Society London B*, 247 :199–202, 1992.
- [BHB⁺05] S. Bouaidat, O. Hansen, H. Bruus, C. Berendsen, N.K. Bau-Madsen, P. Thomsen, A. Wolff, and J. Jonsmann. Surface-directed capillary system ; theory, experiments and applications. *Lab on a Chip*, 5 :827–836, 2005.
- [Bik50] J.J. Bikerman. Sliding of drops from surfaces of different roughnesses. *Journal of Colloid Science*, 5 :349–359, 1950.
- [Bla50] H. Blasius. The boundary layers in fluids with little friction. *NASA Technical Reports*, 1256, 1950. Original from *Zeitschrift fuer Mathematik und Physik*, 56 :1-37, 1908. Translation by the National Advisory Committee for Aeronautics.
- [BMQ99] J. Bico, C. Marzolin, and D. Quéré. Pearl drops. *Europhysics Letters*, 47 :220, 1999.
- [BN97] W. Barthlott and C. Neinhuis. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 202 :1–8, 1997.
- [Boe54] H. Boerhaave. *Elementa chemiae*. Paris, 1754. Translation by J.-N.-S. Allamand.
- [Bou47] P.H. Boutigny. *Nouvelle branche de physique : ou, Études sur les corps à l'état sphéroïdal, deuxième édition*. Librairie Scientifique-Industrielle de L. Mathias, 1847.
- [BPD⁺12] M. Berhanu, A. Petroff, O. Devauchelle, A. Kudrolli, and D.H. Rothman. Shape and dynamics of seepage erosion in a horizontal granular bed. *Physical Review E*, 86 :041304, 2012.
- [BQ02] J. Bico and D. Quéré. Rise of liquids and bubbles in angular capillary tubes. *Journal of Colloids and Interface Science*, 247 :162–166, 2002.
- [Bre61] F.P. Bretherton. The motion of long bubbles in tubes. *Journal of Fluid Mechanics*, 10 :166–188, 1961.
- [BS53] F.E. Bartell and J.W. Shepard. The effect of surface roughness on apparent contact angles and on contact angle hysteresis. i. the system paraffin–water–air. *Journal of Physical Chemistry*, 57 :211–215, 1953.
- [BS80] R.A. Brown and L.E. Scriven. The shape and stability of rotating liquid drops. *Proceedings of the Royal Society London A*, 371 :331–357, 1980.
- [BSvdV⁺12] J.C. Burton, A.L. Sharpe, R.C.A. van der Veen, A. Franco, and S.R. Nagel. Geometry of the vapor layer under a leidenfrost drop. *Physical Review Letters*, 109 :074301, 2012.

- [BTQ02] J. Bico, U. Thiele, and D. Quéré. Wetting of textured surfaces. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 206 :41–46, 2002.
- [BWR87] S. Bán, E. Wolfram, and S. Rohrsetzer. The condition of starting of liquid imbibition in powders. *Colloids and Surfaces*, 22 :291–300, 1987.
- [BY11] M. L. Blow and J. M. Yeomans. Anisotropic imbibition on surfaces patterned with polygonal posts. *Philosophical Transactions of the Royal Society London A*, 369 :2519–2527, 2011.
- [Cas48] A.B.D. Cassie. Contact angles. *Discussions of the Faraday Society*, 3 :11–16, 1948.
- [CB44] A.B.D. Cassie and S. Baxter. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, 40 :546–551, 1944.
- [CBBB12] C. Cottin-Bizonne, C. Barentin, and L. Bocquet. Scaling laws for slippage on superhydrophobic fractal surfaces. *Physics of Fluids*, 24 :012001, 2012.
- [CBRQ04] C. Clanet, C. Béguin, D. Richard, and D. Quéré. Maximal deformation of an impacting drop. *Journal of Fluid Mechanics*, 517 :199–208, 2004.
- [CCA11] P. Claudin, F. Charru, and B. Andreotti. Transport relaxation time and length scales in turbulent suspensions. *Journal of Fluid Mechanics*, 671 :491–506, 2011.
- [CF69] P. Concus and R. Finn. On the behavior of a capillary surface in a wedge. *Proceedings of the National Academy of Science*, 63 :292–299, 1969.
- [CK06] C.-H. Choi and C.-J. Kim. Large slip of aqueous liquid flow over a nanoengineered superhydrophobic surface. *Physical Review Letters*, 96 :066001, 2006.
- [CK11] J. Chopin and A. Kudrolli. Building designed granular towers one drop at a time. *Physical Review Letters*, 107 :208304, 2011.
- [CM11] A.S.-H. Chen and S.W. Morris. Experiments on the morphology of icicles. *Physical Review E*, 83 :026307, 2011.
- [CNP05] C. Cassar, M. Nicolas, and O. Pouliquen. Submarine granular flows down inclined planes. *Physics of Fluids*, 17 :103301, 2005.
- [Cou08] I. Couchoud. Les spéléothèmes, archives des variations paléoenvironnementales. *Quaternaire*, 19 :255–274, 2008.
- [CR07] M. Callies-Reyssat. *Splendeur et misère de l'effet lotus*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2007.
- [Cul60] F.E.C. Culick. Comments on a ruptured soap film. *Journal of Applied Physics*, 31 :1128–1129, 1960.
- [Cur78] F.L. Curzon. The Leidenfrost phenomenon. *American Journal of Physics*, 46 :825, 1978.
- [Cza06] H. Czachor. Modelling the effect of pore structure and wetting angles on capillary rise in soils having different wettabilities. *Journal of Hydrology*, 328 :604–613, 2006.
- [DCA11] O. Durán, P. Claudin, and B. Andreotti. On aeolian transport : Grain-scale interactions, dynamical mechanisms and scaling laws. *Aeolian Research*, 3 :243–270, 2011.
- [DD99] A. Daerr and S. Douady. Two types of avalanche behaviour in granular media. *Nature*, 399 :241–243, 1999.

- [DeB81] L.F. DeBano. Water repellent soils : a state-of-the-art. Technical Report PSW-46, U.S. Department of Agriculture, 1981.
- [DGBWQ04] P.-G. De Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré. *Capillarity and wetting phenomena : drops, bubbles, pearls, waves*. Springer, 2004.
- [DJ64] R.H. Dettre and R.E. Johnson. Contact angle measurements on rough surfaces. *Contact angle, Wettability, and Adhesion. Advances in Chemistry Series*, 43 :136–144, 1964.
- [DL10] A.M.J. Davis and E. Lauga. Hydrodynamic friction of fakir-like superhydrophobic surfaces. *Journal of Fluid Mechanics*, 661 :402–411, 2010.
- [DSDR06] S.H. Doerr, R.A. Shakesby, L.W. Dekker, and C.J. Ritsema. Occurrence, prediction and hydrological effects of water repellency amongst major soil and land-use types in a humid temperate climate. *European Journal of Soil Science*, 57 :741–754, 2006.
- [DSW00] S.H. Doerr, R.A. Shakesby, and R.P.D. Walsh. Soil water repellency : its causes, characteristics and hydro-geomorphological significance. *Earth-Science Reviews*, 51 :33–65, 2000.
- [DTPQC13] B. Darbois Texier, K. Piroird, D. Quéré, and C. Clanet. Inertial collapse of liquid rings. *Journal of Fluid Mechanics*, 717, 2013.
- [DVC83] E.B. Dussan V. and R.T.-P. Chow. On the ability of drops or bubbles to stick to non-horizontal surfaces of solids. *Journal of Fluid Mechanics*, 137 :1–29, 1983.
- [EJPL13] Q. Ehlinger, L. Joly, and O. Pierre-Louis. Giant slip at liquid-liquid interfaces using hydrophobic ball bearings. *Physical Review Letters*, 110 :104504, 2013.
- [FD08] N. Fries and M. Dreyer. An analytic solution of capillary rise restrained by gravity. *Journal of Colloids and Interface Science*, 320 :259–263, 2008.
- [FG90] J.H. Fink and R.W. Griffiths. Radial spreading of viscous-gravity currents with solidifying crust. *Journal of Fluid Mechanics*, 221 :485–509, 1990.
- [FMP11] L. Forny, A. Marabi, and S. Palzer. Wetting, disintegration and dissolution of agglomerated water soluble powders. *Powder Technology*, 206 :72–78, 2011.
- [Fur62] C.G.L. Furmidge. Studies at phase interfaces. i. the sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention. *Journal of Colloid Science*, 17 :309–324, 1962.
- [GA11] W.H. Green and G.A. Ampt. Studies on soil physics. *Journal of Agricultural Science*, 4 :1–24, 1911.
- [GF93] R.W. Griffiths and J.H. Fink. Effects of surface cooling on the spreading of lava flows and domes. *Journal of Fluid Mechanics*, 252 :667–702, 1993.
- [GHLL99] H. Gau, S. Herminghaus, P. Lenz, and R. Lipowsky. Liquid morphologies on structured surfaces : from microchannels to microchips. *Science*, 283 :46–49, 1999.
- [GHP01] E. Guyon, J.P. Hulin, and L. Petit. Hydrodynamique physique. *EDP Sciences/CNRS Éditions*, 5, 2001.
- [GJ04] X. Gao and L. Jiang. Biophysics : water-repellent legs of water striders. *Nature*, 432 :36–36, 2004.

- [GLB66] B.S. Gottfried, C.J. Lee, and K.J. Bell. The leidenfrost phenomenon : Film boiling of liquid droplets on a flat plate. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 9 :1167–1188, 1966.
- [Gor53] C.W. Gorton. *Heat transfer to drops of liquid in the spheroidal state*. PhD thesis, Purdue University, 1953.
- [GS94] F. Gao and A.A. Sonin. Precise deposition of molten microdrops : the physics of digital microfabrication. *Proceedings of the Royal Society London A*, 444 :533–554, 1994.
- [GVT⁺05] S. Gogte, P. Vorobieff, R. Truesdell, A. Mammoli, F. van Swol, P. Shah, and C.J. Brinker. Effective slip on textured superhydrophobic surfaces. *Physics of Fluids*, 17 :51701, 2005.
- [Hau08] F.R.S. Hauksbee. Several experiments touching the seeming spontaneous ascent of water. *Philosophical Transactions*, 26 :258–266, 1708.
- [HB04] A.-L. Himbert-Biance. *Gouttes inertielles : de la caléfaction à l'étalement*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2004.
- [HCB03] D.L. Hu, B. Chan, and J.W.M. Bush. The hydrodynamics of water strider locomotion. *Nature*, 424 :663–666, 2003.
- [Her00] S. Herminghaus. Roughness-induced non-wetting. *Europhysics Letters*, 52 :165, 2000.
- [Her05] S. Herminghaus. Dynamics of wet granular matter. *Advances in Physics*, 54 :221–261, 2005.
- [HG52] N.J. Holter and W.R. Glasscock. Vibrations of evaporating liquid drops. *Journal of the Acoustical Society of America*, 24 :682, 1952.
- [HH02] C. Hall and W.D. Hoff. *Water transport in brick, stone, and concrete*. Spon Press London, 2002.
- [HLYH10] P. Hao, C. Lv, Z. Yao, and F. He. Sliding behavior of water droplet on superhydrophobic surface. *Europhysics Letters*, 90 :66003, 2010.
- [HML08] F.J. Higuera, A. Medina, and A. Linan. Capillary rise of a liquid between two vertical plates making a small angle. *Physics of Fluids*, 20 :102102, 2008.
- [Hod49] C.D. Hodgeman. *Handbook of chemistry and physics, 31st edition*. Chemical Rubber Company, 1949.
- [HP02] S. Haferl and D. Poulikakos. Transport and solidification phenomena in molten microdroplet pileup. *Journal of Applied Physics*, 92 :1675–1689, 2002.
- [HS71] C. Huh and L.E. Scriven. Hydrodynamic model of steady movement of a solid/liquid/fluid contact line. *Journal of Colloids and Interface Science*, 35 :85–101, 1971.
- [IRR⁺07] C. Ishino, M. Reyssat, E. Reyssat, K. Okumura, and D. Quéré. Wicking within forests of micropillars. *Europhysics Letters*, 79 :56005, 2007.
- [JCBB⁺06] P. Joseph, C. Cottin-Bizonne, J.-M. Benoit, C. Ybert, C. Journet, P. Tabeling, and L. Bocquet. Slippage of water past superhydrophobic carbon nanotube forests in microchannels. *Physical Review Letters*, 97 :156104, 2006.
- [JT06] L. Jacquin and P. Tabeling. *Turbulence et tourbillons. Cours de M1 "Dynamique des fluides"*. Ecole Polytechnique, 2006.

- [Jur17] J. Jurin. An account of some experiments shown before the Royal Society ; with an enquiry into the cause of the ascent and suspension of water in capillary tubes. *Philosophical Transactions*, 30 :739–747, 1717.
- [KD04] G. Kaufmann and W. Dreybrodt. Stalagmite growth and palaeo-climate : an inverse approach. *Earth and Planetary Science Letters*, 224 :529–545, 2004.
- [Kel98] J.B. Keller. Surface tension force on a partly submerged body. *Physics of Fluids*, 10 :3009, 1998.
- [KF00] A. Karl and A. Frohn. Experimental investigation of interaction processes between droplets and hot walls. *Physics of Fluids*, 12 :785, 2000.
- [Kre00] F. Kreith. *The CRC handbook of thermal engineering*. Springer, 2000.
- [LA01] M. Lago and M. Araujo. Capillary rise in porous media. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 289 :1–17, 2001.
- [Lag10] G. Lagubeau. *Interfaces à grains, et autres situations de mouillage nul*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2010.
- [LAM⁺06] H. Linke, B.J. Alemán, L.D. Melling, M.J. Taormina, M.J. Francis, C.C. Dow-Hygelund, V. Narayanan, R.P. Taylor, and A. Stout. Self-propelled leidenfrost droplets. *Physical Review Letters*, 96 :154502, 2006.
- [Lap07] P.S. Laplace. Theory of capillary attraction. *Supplement of Celestial Mechanics*, 1807.
- [LBS07] I.A. Larmour, S.E.J. Bell, and G.C. Saunders. Remarkably simple fabrication of superhydrophobic surfaces using electroless galvanic deposition. *Angewandte Chemie*, 119 :1740–1742, 2007.
- [Lei56] J.G. Leidenfrost. *De aquae communis nonnullis qualitatibus tractatus*. Duisburg : Ovenius, 1756.
- [Lei66] J.G. Leidenfrost. On the fixation of water in diverse fire. Translation C. Wares. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 9 :1153–1166, 1966.
- [LJ13] G. Lefebvre and P. Jop. Erosion dynamics of a wet granular medium. *Physical Review E*, 88 :032205, 2013.
- [LLMCQ11] G. Lagubeau, M. Le Merrer, C. Clanet, and D. Quéré. Leidenfrost on a ratchet. *Nature Physics*, 7 :395–398, 2011.
- [LM10] M. Le Merrer. *Dissipation aux interfaces : caléfaction, sillages, filaments visqueux*. PhD thesis, Ecole Polytechnique X, 2010.
- [LMCQ⁺11] M. Le Merrer, C. Clanet, D. Quéré, E. Raphaël, and F. Chevy. Wave drag on floating bodies. *Proceedings of the National Academy of Science*, 108 :15064–15068, 2011.
- [Luc18] R. Lucas. Ueber das zeitgesetz des kapillaren aufstiegs von flüssigkeiten. *Colloid & Polymer Science*, 23 :15–22, 1918.
- [Mak88] L. Makkonen. A model of icicle growth. *Journal of Glaciology*, 34 :64–70, 1988.
- [MF13] H. Mehrabian and J.J. Feng. Capillary breakup of a liquid torus. *Journal of Fluid Mechanics*, 717 :281–292, 2013.

- [MJWW07] D. Maynes, K. Jeffs, B. Woolford, and B.W. Webb. Laminar flow in a microchannel with hydrophobic surface patterned microribs oriented parallel to the flow direction. *Physics of Fluids*, 19 :093603, 2007.
- [MLT⁺10] J.D. McGraw, J. Li, D.L. Tran, A.-C. Shi, and K. Dalnoki-Veress. Plateau-rayleigh instability in a torus : formation and breakup of a polymer ring. *Soft Matter*, 6 :1258–1262, 2010.
- [MN06] N. Mitarai and F. Nori. Wet granular materials. *Advances in Physics*, 55 :1–45, 2006.
- [MN11] G. McHale and M.I. Newton. Liquid marbles : principles and applications. *Soft Matter*, 7 :5473–5481, 2011.
- [MNF⁺00] M. Miwa, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto, and T. Watanabe. Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 16 :5754–5760, 2000.
- [MP99] L. Mahadevan and Y. Pomeau. Rolling droplets. *Physics of Fluids*, 11 :2449, 1999.
- [MSE97] E.H. Mansfield, H.R. Sepangi, and E.A. Eastwood. Equilibrium and mutual attraction or repulsion of objects supported by surface tension. *Philosophical Transactions of the Royal Society London A*, 355 :869–919, 1997.
- [MTH11] N.J. Mlot, C.A. Tovey, and D.L. Hu. Fire ants self-assemble into waterproof rafts to survive floods. *Proceedings of the National Academy of Science*, 108 :7669–7673, 2011.
- [MWLB09] P. McEleney, G.M. Walker, I.A. Larmour, and S.E.J. Bell. Liquid marble formation using hydrophobic powders. *Chemical Engineering Journal*, 147 :373–382, 2009.
- [NB97] C. Neinhuis and W. Barthlott. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. *Annals of Botany*, 79 :667–677, 1997.
- [NB99] V.S. Nikolayev and D.A. Beysens. Boiling crisis and non-equilibrium drying transition. *Europhysics Letters*, 47 :345, 1999.
- [Nor93] C. Norberg. Flow around rectangular cylinders : pressure forces and wake frequencies. *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, 49 :187–196, 1993.
- [OLPW13] P.H. Olin, S.B. Lindström, T. Pettersson, and L. Wågberg. Water drop friction on superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 29 :9079–9089, 2013.
- [ÖM00] D. Öner and T.J. McCarthy. Ultrahydrophobic surfaces. effects of topography length scales on wettability. *Langmuir*, 16 :7777–7782, 2000.
- [OPR04] J. Ou, B. Perot, and J.P. Rothstein. Laminar drag reduction in microchannels using ultrahydrophobic surfaces. *Physics of Fluids*, 16 :4635, 2004.
- [OSST96] T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, and K. Tsujii. Super-water-repellent fractal surfaces. *Langmuir*, 12 :2125–2127, 1996.
- [PBL12] C. Planchette, A.L. Biance, and E. Lorenceau. Transition of liquid marble impacts onto solid surfaces. *Europhysics Letters*, 97 :14003, 2012.
- [PBPL13] C. Planchette, A.-L. Biance, O. Pitois, and E. Lorenceau. Coalescence of armored interface under impact. *Physics of Fluids*, 25 :042104, 2013.

- [PCQ12] K. Piroird, C. Clanet, and D. Quéré. Magnetic control of leidenfrost drops. *Physical Review E*, 85 :056311, 2012.
- [PFL01] T. Podgorski, J.-M. Flesselles, and L. Limat. Corners, cusps, and pearls in running drops. *Physical Review Letters*, 87 :036102, 2001.
- [PFN09] E. Pairam and A. Fernández-Nieves. Generation and stability of toroidal droplets in a viscous liquid. *Physical Review Letters*, 102 :234501, 2009.
- [Phi72] J.R. Philip. Flows satisfying mixed no-slip and no-shear conditions. *Zeitschrift für angewandte Mathematik und Physik*, 23 :353–372, 1972.
- [Pir11] K. Piroird. *Dynamiques spéciales de gouttes non-mouillantes*. PhD thesis, Ecole Polytechnique X, 2011.
- [Pla73] J.A.F. Plateau. *Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires*. Gauthier-Villars, 1873.
- [PQC11] A. Ponomarenko, D. Quéré, and C. Clanet. A universal law for capillary rise in corners. *Journal of Fluid Mechanics*, 666 :146–154, 2011.
- [PRFM02] N. Pike, D. Richard, W. Foster, and L. Mahadevan. How aphids lose their marbles. *Proceedings of the Royal Society London B*, 269 :1211–1215, 2002.
- [Pri69a] H.M. Princen. Capillary phenomena in assemblies of parallel cylinders : I. capillary rise between two cylinders. *Journal of Colloids and Interface Science*, 30 :69–75, 1969.
- [Pri69b] H.M. Princen. Capillary phenomena in assemblies of parallel cylinders : II. capillary rise in systems with more than two cylinders. *Journal of Colloids and Interface Science*, 30 :359–371, 1969.
- [PSH13] B.A. Puthenveetil, V.K. Senthikumar, and E.J. Hopfinger. Motion of drops on inclined surfaces in the inertial regime. *Journal of Fluid Mechanics*, 726 :26–61, 2013.
- [PT34] L. Prandtl and O.G. Tietjens. *Fundamentals of hydro and aerodynamics*. Dover, New York, 1934.
- [PVMVD12] F. Pacheco-Vázquez, F. Moreau, N. Vandewalle, and S. Dorbolo. Sculpting sandcastles grain by grain : Self-assembled sand towers. *Physical Review E*, 86 :051303, 2012.
- [QS05] B. Qian and Z. Shen. Fabrication of superhydrophobic surfaces by dislocation-selective chemical etching on aluminum, copper, and zinc substrates. *Langmuir*, 21 :9007–9009, 2005.
- [Qué05] D. Quéré. Non-sticking drops. *Reports on Progress in Physics*, 68 :2495, 2005.
- [Qué13] D. Quéré. Leidenfrost dynamics. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 45 :197–215, 2013.
- [RC94] A.L. de Ramos and R.L. Cerro. Liquid filament rise in corners of square capillaries : a novel method for the measurement of small contact angles. *Chemical Engineering Science*, 49 :2395–2398, 1994.
- [RCB⁺07] E. Reyssat, F. Chevy, A.-L. Biance, L. Petitjean, and D. Quéré. Shape and instability of free-falling liquid globules. *Europhysics Letters*, 80 :34005, 2007.
- [Rot10] J.P. Rothstein. Slip on superhydrophobic surfaces. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 42 :89–109, 2010.

- [RQ99] D. Richard and D. Quéré. Viscous drops rolling on a tilted non-wettable solid. *Europhysics Letters*, 48 :286, 1999.
- [RQ00] D. Richard and D. Quéré. Bouncing water drops. *Europhysics Letters*, 50 :769, 2000.
- [RRCQ10] M. Reyssat, D. Richard, C. Clanet, and D. Quéré. Dynamical superhydrophobicity. *Faraday discussions*, 146 :19–33, 2010.
- [RTLH12] A. Rao, M.C. Thompson, T. Leweke, and K. Hourigan. The flow past a circular cylinder translating at different heights above a wall. *Journal of Fluids and Structures*, 2012.
- [SBB⁺05] M.B. Short, J.C. Baygents, J.W. Beck, D.A. Stone, R.S. Toomey III, and R.E. Goldstein. Stalactite growth as a free-boundary problem : A geometric law and its platonic ideal. *Physical Review Letters*, 94 :018501, 2005.
- [SBE09] J.H. Snoeijer, P. Brunet, and J. Eggers. Maximum size of drops levitated by an air cushion. *Physical Review E*, 79 :036307, 2009.
- [SBG06] M.B. Short, J.C. Baygents, and R.E. Goldstein. A free-boundary theory for the shape of the ideal dripping icicle. *Physics of Fluids*, 18 :083101, 2006.
- [SBN94] X.D. Shi, M.P. Brenner, and S.R. Nagel. A cascade of structure in a drop falling from a faucet. *Science*, 265 :219, 1994.
- [Sch79] H. Schlichting. *Boundary-layer theory*. McGraw-Hill (New York), 1979.
- [SCQ11] J. Seiwert, C. Clanet, and D. Quéré. Coating of a textured solid. *Journal of Fluid Mechanics*, 669 :55–63, 2011.
- [Sei10] J. Seiwert. *Entraînements visqueux*. PhD thesis, Ecole Polytechnique X, 2010.
- [SHTL06] B. Stewart, K. Hourigan, M. Thompson, and T. Leweke. Flow dynamics and forces associated with a cylinder rolling along a wall. *Physics of Fluids*, 18 :111701, 2006.
- [SK01] A. Samadani and A. Kudrolli. Angle of repose and segregation in cohesive granular matter. *Physical Review E*, 64 :051301, 2001.
- [SKN⁺09] M. Sakai, H. Kono, A. Nakajima, X. Zhang, H. Sakai, M. Abe, and A. Fujishima. Sliding of water droplets on the superhydrophobic surface with ZnO nanorods. *Langmuir*, 25 :14182–14186, 2009.
- [SMN⁺06] N.J. Shirtcliffe, G. McHale, M.I. Newton, F.B. Pyatt, and S.H. Doerr. Critical conditions for the wetting of soils. *Applied Physics Letters*, 89 :094101, 2006.
- [SND98] A. Sohankar, C. Norberg, and L. Davidson. Low-reynolds-number flow around a square cylinder at incidence : study of blockage, onset of vortex shedding and outlet boundary condition. *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, 26 :39–56, 1998.
- [SO51] J.B. Segur and H.E. Oberstar. Viscosity of glycerol and its aqueous solutions. *Industrial & Engineering Chemistry*, 43 :2117–2120, 1951.
- [SR79] J.W. Strutt and Lord Rayleigh. On the instability of jets. *Proceedings of the London Mathematical Society*, 10 :4–13, 1879.
- [SS97a] S. Schiaffino and A.A. Sonin. Molten droplet deposition and solidification at low weber numbers. *Physics of Fluids*, 9 :3172, 1997.

- [SS97b] S. Schiaffino and A.A. Sonin. Motion and arrest of a molten contact line on a cold surface : an experimental study. *Physics of Fluids*, 9 :2217, 1997.
- [SSY⁺06] M. Sakai, J.-H. Song, N. Yoshida, S. Suzuki, Y. Kameshima, and A. Nakajima. Direct observation of internal fluidity in a water droplet during sliding on hydrophobic surfaces. *Langmuir*, 22 :4906–4909, 2006.
- [Sto51] G.G. Stokes. On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums. *Transactions of the Cambridge Phil. Soc.*, 9 :8, 1851.
- [SYOT98] S. Shibuichi, T. Yamamoto, T. Onda, and K. Tsujii. Super water-and oil-repellent surfaces resulting from fractal structure. *Journal of Colloids and Interface Science*, 208 :287–294, 1998.
- [TAG13] S.P. Thampi, R. Adhikari, and R. Govindarajan. Do liquid drops roll or slide on inclined surfaces ? *Langmuir*, 29 :3339–3346, 2013.
- [Tay50] G.I. Taylor. The instability of liquid surfaces when accelerated in a direction perpendicular to their planes. i. *Proceedings of the Royal Society London A*, 201 :192–196, 1950.
- [TCM⁺07] A. Tuteja, W. Choi, M. Ma, J.M. Mabry, S.A. Mazzella, G.C. Rutledge, G.H. McKinley, and R.E. Cohen. Designing superoleophobic surfaces. *Science*, 318 :1618–1622, 2007.
- [TPP⁺09] P. Tsai, A.M. Peters, C. Pirat, M. Wessling, R.G.H. Lammertink, and D. Lohse. Quantifying effective slip length over micropatterned hydrophobic surfaces. *Physics of Fluids*, 21 :112002–112002, 2009.
- [TRHC89] H. Thomé, M. Rabaud, V. Hakim, and Y. Couder. The Saffman–Taylor instability : From the linear to the circular geometry. *Physics of Fluids A : Fluid Dynamics*, 1 :224, 1989.
- [Tso06] Y. Tsori. Discontinuous liquid rise in capillaries with varying cross-sections. *Langmuir*, 22 :8860–8863, 2006.
- [TT94] L.-H. Tang and Y. Tang. Capillary rise in tubes with sharp grooves. *Journal de Physique II*, 4 :881–890, 1994.
- [TZ02] L. Taiz and E. Zeiger. *Plant Physiology*. Sinauer Associates, 2002.
- [Ver04] A.V.L. Verneuil. *Mémoire sur la reproduction artificielle du rubis par fusion*. Gauthier-Villars, 1904.
- [VM05] D. Vella and L. Mahadevan. The "cheerios effect". *American Journal of Physics*, 73 :817, 2005.
- [VMCT11] I.U. Vakarelski, J.O. Marston, D.Y.C. Chan, and S.T. Thoroddsen. Drag reduction by leidenfrost vapor layers. *Physical Review Letters*, 106 :214501, 2011.
- [VRKB05] A Venkateswara R., M.M. Kulkarni, and S.D. Bhagat. Transport of liquids using superhydrophobic aerogels. *Journal of Colloids and Interface Science*, 285 :413–418, 2005.
- [Wal05] P.E. Wall. *Thin-layer chromatography : a modern practical approach*. Royal Society of Chemistry, 2005.
- [Was21] E.W. Washburn. The dynamics of capillary flow. *Physical Review*, 17 :273–283, 1921.

- [Wen36] R.N. Wenzel. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry*, 28 :988–994, 1936.
- [Wen49] R.N. Wenzel. Surface roughness and contact angle. *Journal of Physical Chemistry*, 53 :1466–1467, 1949.
- [WNB96] T. Wagner, C. Neinhuis, and W. Barthlott. Wettability and contaminability of insect wings as a function of their surface sculptures. *Acta Zoologica*, 77 :213–225, 1996.
- [WU99] K. Watanabe and H. Udagawa. Drag reduction of newtonian fluid in a circular pipe with a highly water-repellent wall. *Journal of Fluid Mechanics*, 381 :225–238, 1999.
- [YB11] Z. Yao and M.J. Bowick. The shrinking instability of toroidal liquid droplets in the stokes flow regime. *European Physical Journal E*, 34 :1–6, 2011.
- [YBCB⁺07] C. Ybert, C. Barentin, C. Cottin-Bizonne, P. Joseph, and L. Bocquet. Achieving large slip with superhydrophobic surfaces : Scaling laws for generic geometries. *Physics of Fluids*, 19 :123601, 2007.
- [You05] T. Young. An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society London*, 95 :65–87, 1805.
- [ZHLJ00] I.E. Zarraga, D.A. Hill, and D.T. Leighton Jr. The characterization of the total stress of concentrated suspensions of noncolloidal spheres in newtonian fluids. *Journal of Rheology*, 44 :185, 2000.
- [ZTH00] B.V. Zhmud, F. Tiberg, and K. Hallstensson. Dynamics of capillary rise. *Journal of Colloids and Interface Science*, 228 :263–269, 2000.

Résumé

Cette thèse discute différentes situations dans lesquelles les interfaces jouent un rôle prépondérant dans la dynamique de gouttes et de fronts liquides.

Dans une première partie, nous nous intéressons à des gouttes très mobiles, dans trois situations de mouillage nul. (i) Lorsqu'on dépose un liquide sur une surface portée à une température très supérieure à sa température d'ébullition, un film de vapeur s'intercale entre le liquide et le substrat, empêchant tout contact. (ii) Sur un substrat superhydrophobe, c'est-à-dire un substrat rugueux et hydrophobe, la surface inférieure d'une goutte n'est en contact qu'avec une fraction réduite de solide. (iii) Enfin, lorsqu'on met en contact une goutte avec des grains hydrophobes, elle les capture à sa surface, ce qui l'isole de son substrat. Dans chacun de ces trois cas, nous étudions la friction résiduelle qui se manifeste lorsque ces gouttes dévalent. Nous montrons que le frottement est bien plus faible que celui observé habituellement en mouillage partiel et qu'il a une origine physique différente.

Dans une seconde partie, nous étudions des fronts mobiles variés. Lorsqu'un liquide est mis en contact avec des grains, il peut soit l'imprégner si son angle de contact est inférieur à un angle de contact critique, soit rester en surface dans le cas contraire. Dans ce dernier cas, le dévalement d'une goutte entraîne l'érosion du tas de grains : nous nous intéressons à la quantité de grains emportée par la goutte. Par ailleurs, un goutte-à-goutte tombant sur une surface refroidie sous la température de solidification provoque la croissance d'une stalagmite de glace. Enfin, lorsqu'on confine une goutte en caléfaction entre deux plaques parallèles, une série d'instabilités se développe : un anneau se forme, qui grandit ensuite avant de se briser en gouttelettes.

Mots clefs : Interfaces, gouttes, friction, mouillage, imprégnation, calefaction, superhydrophobie, gouttes enrobées.

Abstract

Through several experiments, we investigate situations for which interfaces play a major role on the dynamics of either drops or liquid fronts.

First, we study several non wetting drops : Leidenfrost drops, drops on a superhydrophobic surfaces and liquid marbles. When a drop is on a substrate hotter than the boiling point, a vapor layer prevents contact by isolating the drop from the solid. On a superhydrophobic surface, which is a rough and hydrophobic surface, the bottom surface of the drop touches only a fraction of the solid, and thus is mostly in contact with air. Finally, when one deposits a drop on hydrophobic grains, the interface captures the grains and they isolate completely the drop from its substrate. In all these situations, we study the friction of these drops when they run down inclines. This friction is lower than the one usually observed for partial wetting, and of different physical nature.

The second part of this work focuses on different studies of mobile fronts. When we pour a liquid on a grains pile, it can either soak it or stay at its surface. The transition between these situations occurs for a critical contact angle. When we deposit a drop on hydrophobic grains, it produces an erosion of the pile : the amount of grains taken away by the drop is discussed. Besides, dripping water on a surface colder than the freezing point lead to the growth of an ice stalagmite. Finally, the confinement of a Leidenfrost drop between two parallel plates causes a succession of instabilities : it first takes a ring shape, which then expands before breaking up into droplets.

Keywords : Interfaces, drops, friction, wetting, wicking, Leidenfrost effect, superhydrophobic surfaces, liquid marbles.