



THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité : Physique

Présentée par

Philippe Bourrianne

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Non-mouillant et température
application aux revêtements culinaires

Soutenue le 07 juin 2016 devant le jury composé de :

M.	Laurent Caillier	Invité
M.	Christophe Clanet	Directeur de thèse
M.	Stéphane Dorbolo	Rapporteur
M.	Stéphane Popinet	Examineur
Mme	Laurence Ramos	Rapporteur
M.	David Quéré	Directeur de thèse

Rien ne m'est seur que la chose incertaine,
Obscur, fors ce qui est tout évident ;
Doubte ne fais, fors en chose certaine ;
Science tiens à soudain accident ;

FRANÇOIS VILLON, *Ballade du concours de Blois*

Table des matières

Introduction	1
1 Adhésion et mouillage	5
1.1 Adhésion liquide-solide	6
1.1.1 Quand un liquide ne coule pas	6
1.1.2 De l'intérêt des états non-mouillants	10
1.2 Les états non-mouillants	11
1.2.1 Une question de chimie : hydrophilie et hydrophobie	12
1.2.2 Une question de rugosité : superhydrophobie	12
1.2.3 Caléfaction	16
1.3 Physique du non-mouillant	17
1.3.1 Forme des gouttes	17
1.3.2 Mobilité	20
1.3.3 Résistance d'une goutte non-mouillante	23
2 Empreintes de gouttes	27
2.1 Comment fabriquer des surfaces superhydrophobes ?	28
2.1.1 Rapide inventaire	28
2.1.2 Rugosité contrôlée	30
2.1.3 Rugosités aléatoires	32
2.2 Visualiser l'état superhydrophobe	33
2.2.1 Observation de la ligne de contact	34
2.2.2 Adsorption de protéines	36
2.3 Empreintes sur différents substrats	36
2.3.1 Surfaces mouillantes	36
2.3.2 Micropiliers	38
2.3.3 Texture aléatoire	41
2.4 De Cassie à Wenzel : l'empreinte d'une goutte	43
2.4.1 Décrire la transition	43
2.4.2 Plusieurs modèles	44

2.4.3	Piliers à 2 hauteurs	46
2.4.4	État Cassie sur une rugosité submicronique	50
3	Superhydrophobie en température : du contact à la lévitation	51
3.1	De la condensation à la lévitation	52
3.1.1	Condensation	52
3.1.2	Évaporation	54
3.1.3	Ébullition	55
3.1.4	Lévitation	56
3.2	Non-adhésion superhydrophobe et température	57
3.2.1	Hystérésis d'une surface superhydrophobe	58
3.2.2	D'autres surfaces superhydrophobes	61
3.2.3	Influence de la température de la goutte	64
3.2.4	Température d'une goutte	65
3.3	Domaines d'adhésion	65
3.3.1	Où l'on reparle de condensation	66
3.3.2	Production de vapeur	68
3.3.3	Où l'on reparle de lévitation	70
3.4	Conclusion : la "caléfaction froide"	70
4	Caléfaction : de la lévitation à la propulsion	73
4.1	De la température de Leidenfrost	74
4.1.1	Détermination de la température de Leidenfrost	74
4.1.2	Influence du liquide	75
4.1.3	Influence du solide	76
4.1.4	Aux origines de la température de Leidenfrost	77
4.2	Épaisseur du film de vapeur	79
4.2.1	Morphologie du film de vapeur	79
4.2.2	Différentes techniques	81
4.2.3	Caléfaction classique	82
4.2.4	Caléfaction superhydrophobe	88
4.3	Dynamiques d'évaporation	89
4.3.1	Taux d'évaporation	90
4.3.2	Écoulements dans la goutte	92
4.4	Propulsion de gouttes caléfiées	94
4.4.1	Autopropulsion	95
4.4.2	Le ratchet	96
4.4.3	Le ratchet superhydrophobe	99

5	Hydrophobie et température	103
5.1	Différents angles de contact	104
5.1.1	Silanisations multiples	104
5.1.2	Une gamme d'angle de contact	106
5.2	Mouillabilité et température	108
5.2.1	Dynamique d'évaporation et mouillabilité	108
5.2.2	Comportement en température	110
5.2.3	Adhésion en température	112
5.3	Détachement d'une bulle suivant le mouillage	113
5.3.1	Dispositif	113
5.3.2	Détachement d'une bulle	114
5.3.3	Ebullition et filmification	117
6	Surfaces infusées en température	119
6.1	Les surfaces infusées	120
6.1.1	Principe	120
6.1.2	Comment obtenir des surfaces infusées ?	120
6.1.3	Des gouttes dans tous leurs états	123
6.1.4	Forme des gouttes	126
6.1.5	Choix d'une huile infusée	127
6.2	Transports d'une goutte encapsulée et chauffée	127
6.2.1	Domaines d'évaporation	127
6.2.2	Évaporation	129
6.2.3	Ébullition : projections et mouvement	129
6.2.4	Du film au bain d'huile	131
6.3	Non-adhésion culinaire	132
6.3.1	Comparaison des surfaces non-adhérentes en température	132
6.3.2	Vers un liquide alimentaire	134
	Conclusion	139
	Bibliographie	141
	Remerciements	151

Introduction

L'état liquide se distingue par sa capacité à s'écouler sous l'effet d'une pente et à adopter la forme d'un récipient. Cette définition générale est satisfaisante dans bien des situations. Toutefois, lorsqu'une goutte de pluie tombe sur une vitre, il n'est pas rare de voir ce petit volume collé au verre, en dépit de l'inclinaison. Par ailleurs, une goutte d'eau posée sur une feuille de lotus adopte une forme sphérique au lieu de se conformer à son substrat (Figure 1(b)). Une goutte millimétrique peut donc ne pas couler ou ne pas mouiller. Ces deux cas mettent en lumière des questions d'adhésion et de mouillage à petite échelle, ce que nous nous proposons de traiter dans cette thèse. Ces situations surprenantes sont des manifestations d'une particularité essentielle des liquides : la tension de surface.

Tension de surface

Si l'on observe une goutte de pluie lors de sa chute, sa forme est le plus souvent sphérique (Figure 1(a)), à cause des interactions attractives inter-moléculaires qui ont pour effet de minimiser la surface entre le liquide et l'air qui l'entoure. Ces interactions permettent de définir la tension de surface. Cette propriété des liquides est discutée pour la première fois par Aristote (384 av. J.-C. - 322 av. J.-C.). Il dépose une feuille d'or sur de l'eau et observe son maintien à la surface du liquide [1]. Un siècle plus tard, Archimède (287 av. J.-C. - 212 av. J.-C.) explique la flottaison des corps. La densité de l'or étant supérieure à celle de l'eau, ces observations restent contradictoires jusqu'en 1612. Galilée publie alors un ouvrage sur ce paradoxe hydrostatique [2]. Il remarque qu'un solide mince plus dense que l'eau peut flotter mais que le haut du solide émergé est plus bas que l'interface liquide [3]. On peut reproduire cette expérience à l'aide d'un trombone (Figure 1(c)). Un ménisque liquide est alors observé, qui témoigne d'une tension de surface γ qui supporte le poids du trombone.

Mouillage

Lorsqu'une goutte d'eau rentre en contact avec un solide, des comportements différents se manifestent selon le substrat. Sur un verre très propre, le liquide s'étale complètement. Au contraire, il reste rassemblé en goutte sur une surface plastique. Il est alors indispensable de ne plus considérer la seule tension de surface γ du liquide mais aussi les énergies de

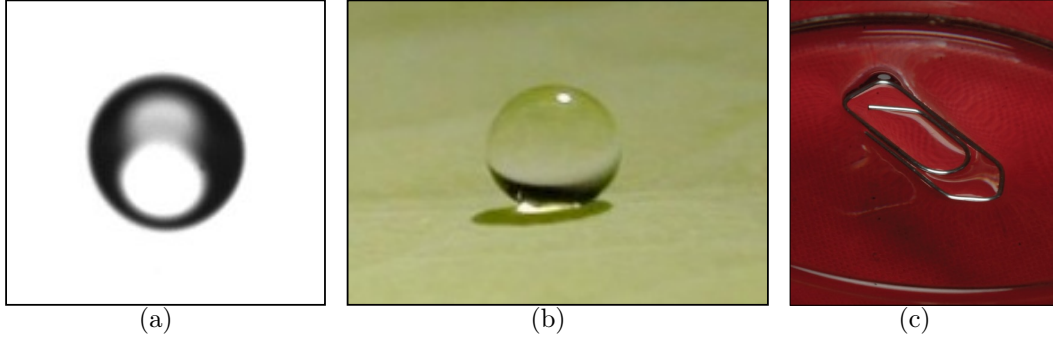


FIGURE 1 – (a) Sous l’effet de la tension de surface, i.e. des interactions attractives entre molécules, une goutte d’eau millimétrique conserve une forme sphérique durant sa chute. (b) Ces mêmes interactions imposent une même forme sur certains solides, tels qu’une feuille de lotus. Image prise par Sébastien Saint-Jean. (c) La tension de surface est, par ailleurs, capable de supporter un objet plus dense que l’eau, ici un trombone. Photographie de Pascal Raux.

surface solide-liquide γ_{sl} et solide-vapeur γ_{sv} . L’angle de contact θ_0 est alors défini par la relation de Young-Dupré [4] :

$$\cos \theta_0 = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma} \quad (1)$$

Cette équation définit différents types de mouillage selon les valeurs des énergies interfaciales et donc de l’angle de contact (Figure 2). Une goutte peut s’étaler et former un film ($\theta_0 = 0^\circ$), ou adopter la forme d’une capsule voire d’une quasi-sphère liquide ($\theta_0 \gtrsim 140^\circ$). Cette dernière situation est comparable à la perle de pluie de la figure 1(a), tout se passe comme si l’eau était entourée d’air. Ainsi, une goutte posée sur une feuille de lotus n’est au contact qu’avec le sommet des rugosités de la plante : elle repose principalement sur un coussin d’air [5, 6].

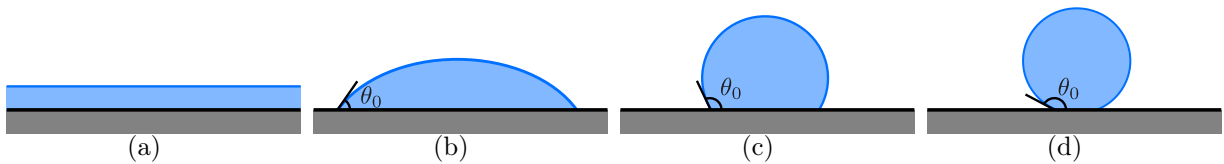


FIGURE 2 – Suivant l’angle de contact θ_0 , une goutte d’eau peut s’étaler totalement sur son solide ou conserver une forme sphérique. Mouillage total (a), hydrophilie (b), hydrophobie (c) et non-mouillage (d).

D’autres situations permettent de créer un film d’air ou de vapeur, qui isole le liquide de son substrat. Lorsqu’un liquide volatil est déposé sur une surface chaude, il peut ainsi léviter sur sa propre vapeur : c’est la caléfaction, ou effet Leidenfrost [7]. La goutte est alors dans un état strictement non-mouillant, où l’angle θ_0 vaut 180° - soit la limite de l’équation de Young-Dupré quand on fait tendre l’indice s vers l’indice v , i.e. quand le substrat est alors fait d’air ou de vapeur.

Adhésion

Dans des cas plus banals, le liquide s'accroche sur le substrat qu'il mouille, telle une goutte de pluie retenue contre une vitre. Lors de la cuisson d'un aliment, le même problème se pose. Si un liquide alimentaire adhère à la surface, il est susceptible de se dégrader en température et de polluer la surface de cuisson. Depuis plusieurs dizaines d'années, des revêtements culinaires anti-adhérents ont été conçus pour éviter l'accrochage des aliments et favoriser le nettoyage des articles culinaires. Les surfaces les plus performantes reposent sur des surfaces téflonnées de chimie hydrophobe. Nous verrons dans cette thèse comment cet enjeu industriel majeur repose sur des questions de mouillage. Nous discuterons l'intérêt des surfaces non-mouillantes pour éviter l'adhésion d'une goutte sur un solide. En effet, le liquide, dans une conformation non-mouillante, minimise le contact avec son substrat. Cette absence de contact s'avère une parade efficace à l'adhésion liquide-solide. À l'aune de l'application culinaire, nous étudierons le comportement en température des surfaces superhydrophobes semblables au lotus et nous nous interrogerons sur le maintien de la non-adhésion dans la gamme des températures de cuisson. Par ailleurs, en discutant la température d'apparition de l'effet Leidenfrost, nous déterminerons si ce phénomène peut être utilisé lors de la cuisson d'un aliment comme situation de non-adhésion idéale.

Dans un premier temps, nous décrirons les états non-mouillants (chapitre 1) avant d'en juger leurs caractéristiques et leurs limitations (chapitre 2). Nous étudierons ensuite le comportement d'un substrat non-mouillant en température (chapitre 3) avant de discuter l'état de non-adhésion idéal : la caléfaction (chapitre 4). Enfin, nous comparerons les résultats obtenus dans le cas non-mouillant à la solution actuellement la plus performante (chapitre 5) et à une nouvelle catégorie de surface prometteuse (chapitre 6).

Chapitre 1

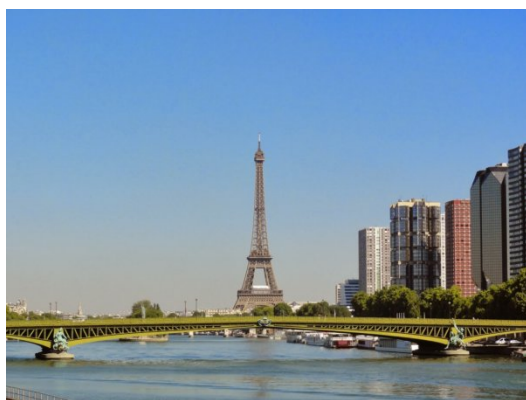
Adhésion et mouillage

Sommaire

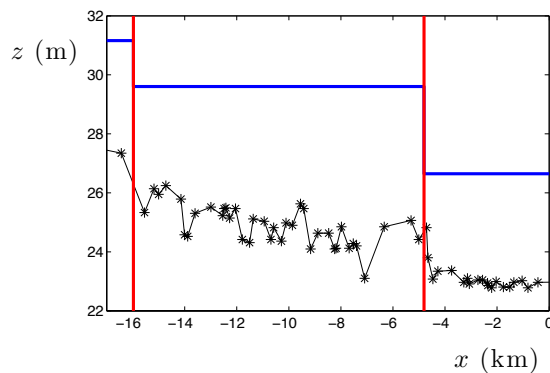
1.1	Adhésion liquide-solide	6
1.1.1	Quand un liquide ne coule pas	6
1.1.2	De l'intérêt des états non-mouillants	10
1.2	Les états non-mouillants	11
1.2.1	Une question de chimie : hydrophilie et hydrophobie	12
1.2.2	Une question de rugosité : superhydrophobie	12
1.2.3	Caléfaction	16
1.3	Physique du non-mouillant	17
1.3.1	Forme des gouttes	17
1.3.2	Mobilité	20
1.3.3	Résistance d'une goutte non-mouillante	23

1.1 Adhésion liquide-solide

Un liquide se définit par sa faculté à couler sur un solide, i.e. à prendre la forme que lui impose la force gravitaire et à se déplacer en suivant la pente. Cette caractéristique se retrouve dans de nombreuses situations de la vie quotidienne. Un liquide transvasé d'un récipient vers un autre coule facilement du haut vers le bas. Dans le lit d'une rivière, l'eau s'écoule sous l'effet de très petits angles. La Seine, par exemple, a un débit moyen à l'entrée de Paris de $218 \text{ m}^3/\text{s}$ avant sa jonction avec la Marne. Si on regarde le profil en long de la Seine en amont de Paris (Figure 1.1(b)), on peut noter que la Seine a une pente moyenne de l'ordre de 0.01° . Cette très faible inclinaison suffit pourtant à mettre en mouvement le fleuve à des vitesses moyennes de l'ordre de la dizaine de cm/s dans Paris (Figure 1.1(a)).



(a)



(b)

FIGURE 1.1 – (a) Sous le pont Mirabeau, la Seine coule avec un débit de plusieurs centaines de m^3/s . L'inclinaison moyenne du lit de la Seine dans Paris est pourtant très faible comme le montre le profil en long de la Seine en amont de Paris ($z = 0$) (b). Sur cette figure, sont représentées l'altitude du lit de la Seine (en noir), les retenues (en rouge) d'Ablon et de Port à l'Anglais (respectivement à 16 et 5kms de l'entrée de Paris) et les retenues normales (niveau d'eau réglementaire en exploitation normale). On peut en déduire la pente moyenne du lit $\tan\alpha \approx 3\text{m}/15\text{kms}$. Données issues de la DRIEE Ile-de-France.

Toutefois, dans d'autres situations, un liquide peut ne plus couler sur un solide. Les gouttes de pluie s'accrochent, par exemple, sur un pare-brise ou sur des verres de lunettes (Figure 1.2). Nous allons voir dans ce chapitre introductif que cette adhésion devient visible quand le volume considéré de liquide est petit.

1.1.1 Quand un liquide ne coule pas

Des larmes

Nous nous proposons de discuter des critères pour lesquels une quantité de liquide reste accrochée sur son substrat. L'expérience que nous nous proposons de mener est tout simplement celle de la vie d'une larme. Ce phénomène a été le sujet d'illustrations nombreuses dans l'art pictural. Des figures éplorées caractéristiques des descentes de croix dès



FIGURE 1.2 – Des gouttelettes de pluie peuvent se fixer sur un pare-brise de voiture (a) ou des verres de lunettes (b) (Crédits : Michel Spingler/AP/SIPA).

le XV^e siècle dans l'art flamand aux retranscriptions cubistes de Picasso au XX^e siècle, la représentation de la larme, symbole de souffrance et de peine [8], a été figée au cours des différents instants de son existence (Figure 1.3). Nous pouvons ainsi décrire le parcours d'une larme. Celle-ci se forme au niveau de nos yeux par excès de liquide sous l'effet d'une stimulation des glandes lacrymales. Ce surplus de liquide perle sur nos paupières et y grossit (Figure 1.3(a)). Une fois suffisamment gonflée, la larme coule le long de nos joues. Cette observation tout à fait courante peut être reproduite sur un système modèle en laboratoire.

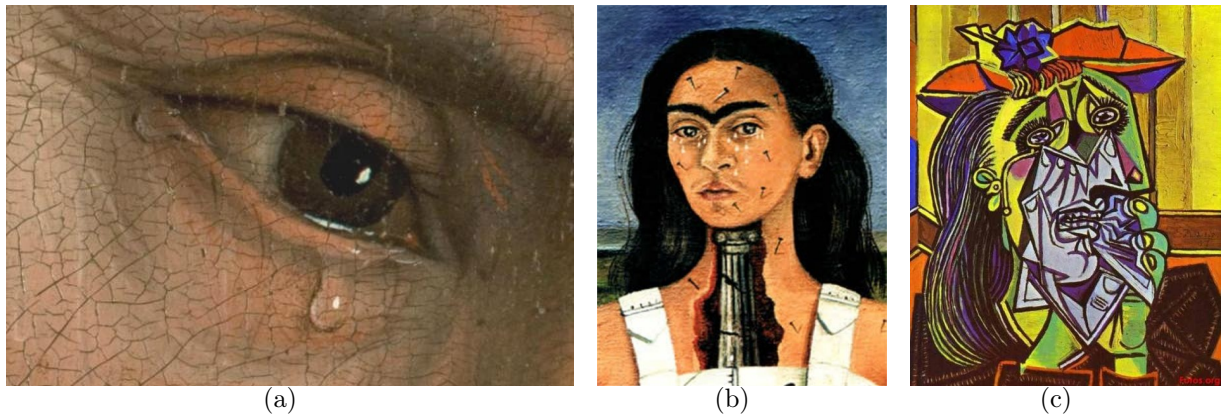


FIGURE 1.3 – Les larmes en peinture : (a) Rogier van der Weyden, *La Descente de croix* (détail), Museo del Prado, 1435. (b) Frida Kahlo, *La Colonne brisée* (détail), Musée de Mexico, 1944. (c) Pablo Picasso, *La Femme qui pleure*, Tate Modern, 1937.

On utilise une surface de plexiglas (PMMA) inclinée d'un angle $\alpha = 60^\circ$ pour modéliser la joue. Le poly(méthacrylate de méthyle) est hydrophile. Une goutte d'eau de $4\mu\text{L}$ déposée sur un tel solide reste immobile sur la surface (Figure 1.5(b)), et ce quand bien même on place le substrat à la verticale. La goutte ainsi déposée est dans l'état de la larme au moment de sa formation : elle est retenue par le solide. On peut ensuite augmenter progressivement le volume Ω de liquide par incréments de $4\mu\text{L}$. Suite à l'ajout de liquide, la goutte grossit mais son bord supérieur reste ancré à la surface. Le bord inférieur, quant à lui, progresse à mesure que le volume augmente : la goutte reste accrochée à son substrat (Figure 1.4). À partir d'un volume de $24\mu\text{L}$, la larme expérimentale coule sur notre joue modèle : le liquide

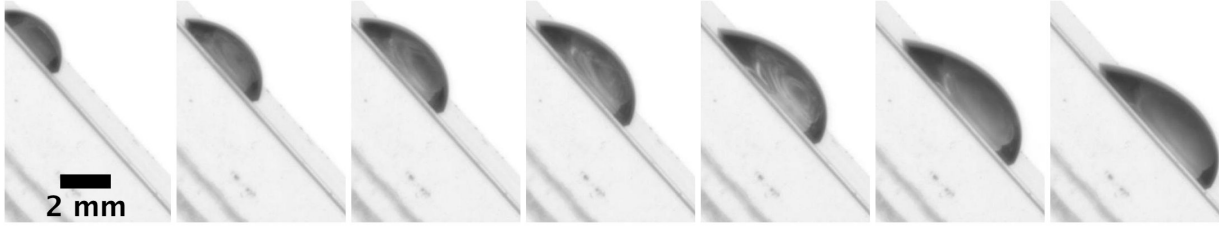


FIGURE 1.4 – Forme d’une goutte d’eau de $4\mu\text{L}$ (image à l’extrême gauche) sur une surface inclinée de PMMA. Le volume est augmenté par pas de $4\mu\text{L}$ jusqu’à atteindre $24\mu\text{L}$ (avant-dernière image à droite), valeur pour laquelle le liquide dévale la pente de 60° (image à l’extrême droite).

se détache.

Cette expérience permet de mettre en lumière la physique de l’adhésion d’un liquide sur un solide. En augmentant le volume du liquide, on fait croître petit à petit le poids de notre goutte. Passé le volume critique de $24\mu\text{L}$, la force gravitaire prend le pas sur la force d’adhésion et la larme coule. Il est à noter que la goutte détachée présente une forme singulière. Elle est asymétrique le long de la pente (Figure 1.5(b)). A l’avant, l’angle de contact liquide-solide, défini comme l’angle apparent au niveau de la ligne triple, est notablement plus grand que l’angle de contact à l’arrière. On définit ainsi l’angle d’avancée $\theta_A \approx 70^\circ$ du liquide sur le solide et l’angle de recul $\theta_R \approx 40^\circ$, à l’arrière de la goutte. Ces deux valeurs témoignent du caractère hystérétique de l’angle de contact et permettent de définir $\Delta\theta = \theta_A - \theta_R$. Cet écart angulaire, comme nous allons le voir, est à la base de l’adhésion du liquide.

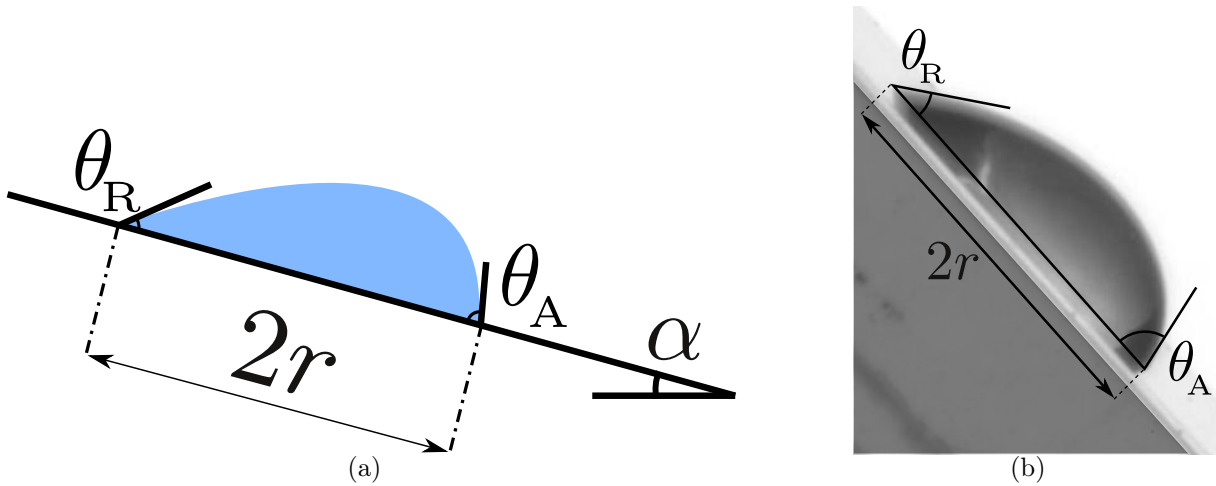


FIGURE 1.5 – Schéma (a) d’une goutte posée sur une surface inclinée. On définit le rayon de contact liquide-solide r , ainsi que les angles d’avancée θ_A et de recul θ_R . On retrouve ces paramètres sur la photographie (b) d’une goutte d’eau de $24\mu\text{L}$ au seuil de détachement sur une surface de PMMA inclinée de 60° .

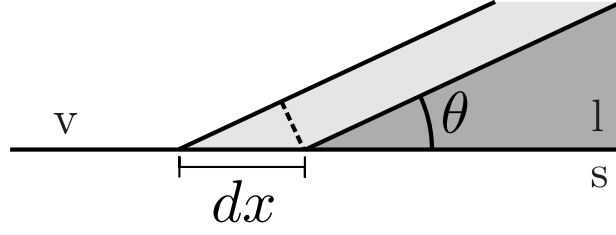
Critère d'adhésion

FIGURE 1.6 – Schéma de la ligne triple à l'équilibre : l'angle de contact (θ) est l'angle entre le solide (s) et l'interface liquide (l) - vapeur (v).

En 1962, Furmidge propose un équilibre des forces qui s'appliquent sur une telle goutte [9]. Le poids d'une goutte de volume Ω , projeté le long de la ligne de pente α , peut s'écrire $\rho\Omega g \sin\alpha$ avec ρ la masse volumique du liquide. De part et d'autre du liquide, on peut se livrer à une estimation du travail de la force d'adhésion capillaire lors d'un déplacement infinitésimal dx de la ligne triple (Figure 1.6). A l'avant de la goutte, le liquide avance avec un angle θ_A en créant un travail $dW_A = \gamma_{sl}w dx - \gamma_{sv}w dx + \gamma \cos\theta_A w dx$, w étant la dimension transverse de la goutte. On peut formuler une expression similaire à l'arrière, pour dW_R , travail des forces capillaires. Il est alors possible de dresser le bilan des forces au seuil de détachement :

$$\rho\Omega g \sin\alpha + \frac{dW_A}{dx} + \frac{dW_R}{dx} = 0 \quad (1.1)$$

En considérant que la ligne de contact est circulaire ($w = \pi r$, où r est le rayon de contact liquide-solide), Furmidge en déduit l'équation suivante :

$$\pi r \gamma (\cos\theta_R - \cos\theta_A) = \rho\Omega g \sin\alpha \quad (1.2)$$

La détermination de la longueur transverse w est, en réalité, loin d'être évidente. Dussan *et al.* ont notamment pointé l'influence de la géométrie de la goutte sur ce paramètre [10]. En effet, les formes de gouttes en dévalement sont généralement étirées dans la direction de la pente [11]. Leur forme peut alors être reconstituée à l'aide de techniques telles que la déflexion d'une nappe laser (Figure 1.7). Ainsi, l'hypothèse d'une ligne de contact circulaire est critiquable. Toutefois, les valeurs expérimentales de Furmidge [9] correspondent bien à la loi proposée. De même, nos larmes de laboratoire, dont les angles de contact peuvent être mesurés, permettent d'estimer le volume de détachement pour une inclinaison $\alpha = 60^\circ$ d'après l'équation 1.2. On trouve alors un volume théorique de 25 μL tout à fait comparable à la valeur expérimentale (Figure 1.4). L'expression de Furmidge pour l'adhésion liquide-solide semble donc satisfaisante.

Cette force d'adhésion intervient dans toutes les situations de mouillage. Cependant, dans le cas d'un cours d'eau, les volumes considérés sont tels que les lignes de contact

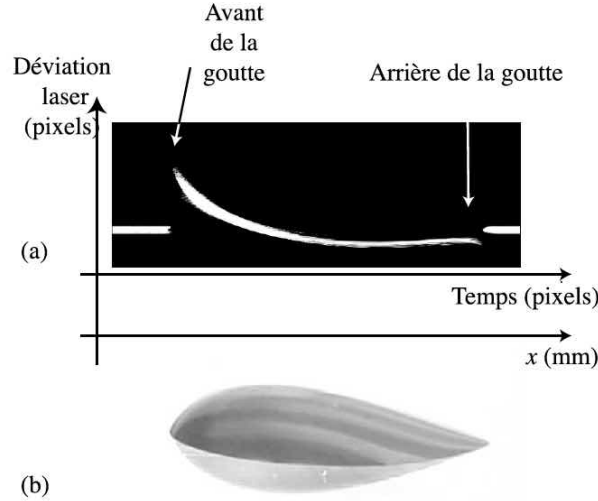


FIGURE 1.7 – Reconstitution du profil d’une goutte d’huile silicone en situation de mouillage partiel (b) dévalant son substrat. Les mesures en (a) sont issues de la déflexion d’une nappe laser. Figure issue de la thèse d’Emmanuelle Rio (2005) [11].

deviennent négligeables : la force gravitaire prend le pas sur toute autre force. L’écoulement ne nécessite pas une pente considérable pour atteindre des vitesses importantes. Dans le cas d’une larme, ou d’une goutte de pluie sur un solide, la tension de surface joue un rôle clé forçant le liquide à adhérer au substrat. Pour distinguer ces deux situations, il est nécessaire de comparer les effets gravitaires $P \sim \rho g R^3$ aux forces de tension de surface $F_\gamma \sim \gamma R$. On voit ainsi apparaître une échelle de taille caractéristique, la longueur capillaire :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} = 2.7 \text{ mm} \quad (1.3)$$

Quand la taille du liquide est largement supérieure à κ^{-1} , la gravité prédomine : on est dans la situation d’un fleuve qui s’écoule pour une toute petite pente. Au contraire, si une goutte est petite devant la longueur capillaire, l’influence de la ligne de contact n’est plus négligeable devant le poids de la goutte. L’équation de Furmidge (équation 1.2) rend alors compte de l’adhésion du liquide sur un solide. Elle fait apparaître un paramètre-clé de l’adhésion : l’hystérésis de l’angle de contact $\Delta \cos \theta = \cos \theta_R - \cos \theta_A$.

1.1.2 De l’intérêt des états non-mouillants

Une question naturelle se pose alors : comment réduire cette adhésion ? Dans de nombreuses situations, comme, par exemple, dans l’application culinaire considérée dans cette thèse, il est crucial de réduire l’adhésion d’un liquide sur son substrat. Dans cette optique, comme l’indique l’équation de Furmidge, l’hystérésis d’angle de contact $\Delta \cos \theta$ doit être minimisée. Dans un premier temps, il nous faut trouver la gamme d’angle de contact optimale pour minimiser cette hystérèse. Si on fait l’hypothèse d’un écart angulaire $\Delta \theta$ constant, on peut tracer l’hystérésis en fonction de l’angle de contact moyen $\theta_m = \frac{\theta_A + \theta_R}{2}$ (Figure 1.8).

Cette fonction concave passe par un maximum à 90° . Elle est symétrique de part et d'autre de cet extremum. Dans le cadre de notre recherche de solides non-adhérents, il semble donc pertinent de se placer dans une situation où l'angle de contact a une valeur extrême, à savoir un état soit tout à fait mouillant ($\theta \rightarrow 0^\circ$), soit non-mouillant ($\theta \rightarrow 180^\circ$).

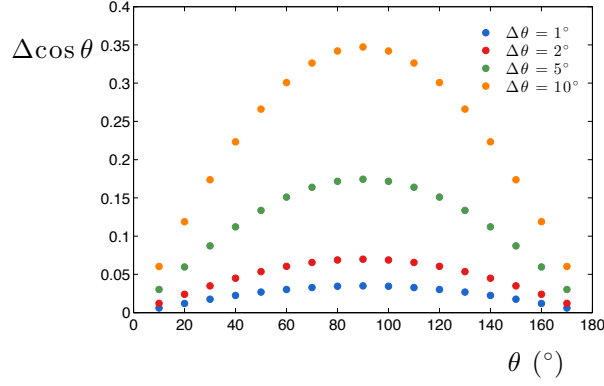


FIGURE 1.8 – Hystérésis de l'angle de contact $\Delta\cos\theta$ en fonction de l'angle de contact moyen θ_m à $\Delta\theta$ fixé ($\Delta\theta = \theta_A - \theta_R$). Minimiser $\Delta\cos\theta$ revient à atteindre les angles de contact proches de 0° ou de 180° .

Toutefois, l'adhésion n'est pas seulement déterminée par $\Delta\cos\theta$ mais aussi par le rayon de contact liquide-solide r . Or, un angle faible implique un plus grand étalement de liquide (Figure 1.9). Ainsi, pour minimiser le paramètre $r\Delta\cos\theta$, la stratégie la plus efficace consiste à se placer dans une situation non-mouillante.

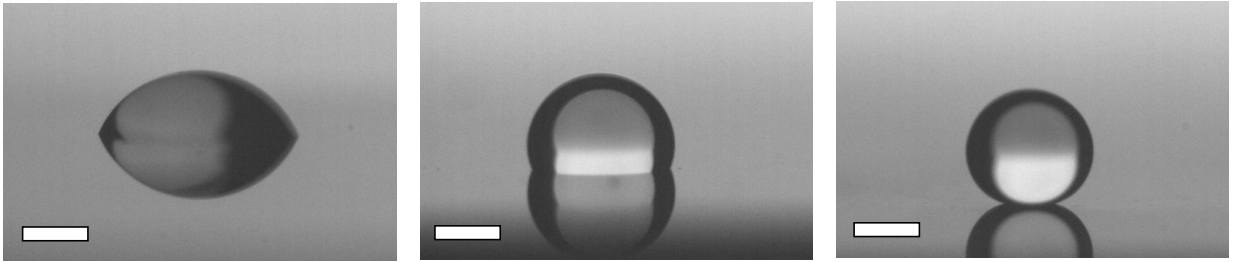


FIGURE 1.9 – Gouttes d'eau de volume $4\mu\text{L}$ posées sur des substrats d'angle de contact croissant (de la gauche vers la droite : 53° , 105° et 165°). Le rayon de contact r diminue fortement dans le cas non-mouillant. L'échelle est la même sur toutes les images : la barre représente 1mm.

1.2 Les états non-mouillants

Dans cette sous-partie, nous souhaitons présenter les états non-mouillants et leurs principales propriétés. Ces situations sont généralement liées à la conjonction de deux caractéristiques du substrat : la chimie et la rugosité.

1.2.1 Une question de chimie : hydrophilie et hydrophobie

Lorsqu'un liquide est posé sur un solide, une compétition s'établit, le long de la ligne triple, entre les énergies de surface solide-liquide γ_{sl} , solide-vapeur γ_{sv} et liquide-vapeur γ . L'équilibre est régit par la loi de Young qui permet de définir l'angle de contact à l'équilibre θ_0 tel que :

$$\cos\theta_0 = \frac{\gamma_{sl} - \gamma_{sv}}{\gamma} \quad (1.4)$$

Dans cette formule, le signe de $\gamma_{sl} - \gamma_{sv}$ détermine l'affinité du solide avec le liquide. S'il est positif, le liquide aura plutôt tendance à s'étaler sur le solide, ayant un angle de contact inférieur à 90° . Dans le cas contraire, la surface tentera d'éviter le mouillage. Dans le cas d'une goutte d'eau, l'angle $\theta_0 = 90^\circ$ distingue les régimes hydrophile et hydrophobe. C'est la chimie du solide qui détermine cette affinité. Si le solide a une grande énergie de surface, l'eau aura tendance à s'étaler [12]. Au contraire, un dépôt de chaînes carbonées et/ou fluorées rendra le matériau hydrophobe [13]. Nous y reviendrons plus en détail dans le chapitre 5 où nous tenterons de jouer sur cette chimie de surface à l'aide de différents traitements chimiques.

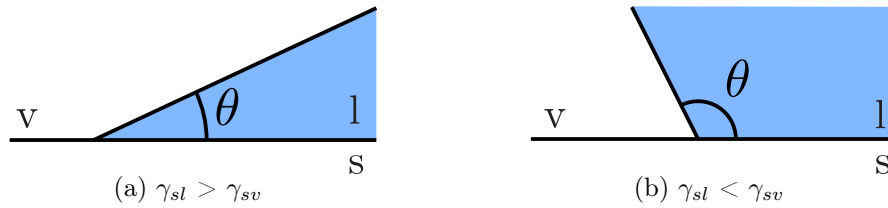


FIGURE 1.10 – Hydrophile (a), hydrophobe (b).

1.2.2 Une question de rugosité : superhydrophobie

Outre la chimie, la rugosité du solide influence le mouillage. Lorsque le solide est hydrophile, l'eau peut s'imprégner dans les textures [14]. C'est notamment le cas d'un buvard dont la porosité aspire le liquide [15]. La rugosité améliore alors l'hydrophilie d'un matériau. Pour un solide hydrophobe rugueux, deux situations sont à distinguer : l'état dit de Wenzel et celui de Cassie.

Dettre *et al.* ont ainsi étudié l'influence de la rugosité sur la mouillabilité d'un substrat hydrophobe [16]. En déposant une cire fluorocarbonée sur une lame de verre et en lui faisant subir un recuit, la rugosité du solide est abaissée à chaque traitement thermique. Mesurer des angles de contact sur ces substrats à rugosité variable permet de définir plusieurs régimes de mouillage (Figure 1.11). Le minimum de rugosité, équivalent à la surface lisse, voit des angles de contact hydrophobes ($\theta_A = 110^\circ$ et $\theta_R = 95^\circ$) en accord avec la chimie de la cire. Quand la rugosité croît, l'angle d'avancée augmente légèrement tandis

que l'angle de recul chute de manière spectaculaire jusqu'à $\theta_R = 60^\circ$. Cette forte augmentation de l'hystérésis trahit donc un régime adhésif. C'est la première situation de mouillage d'un solide hydrophobe rugueux, dite de Wenzel. Enfin, à plus grande rugosité, les angles d'avancée et de recul augmentent tous deux considérablement jusqu'à atteindre des valeurs de même magnitude, de l'ordre de 160° . L'hystérésis est alors remarquablement faible. Dans ce dernier cas, on parle d'état Cassie.

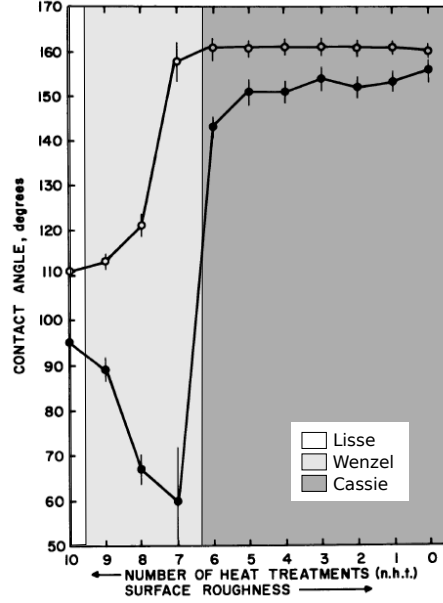


FIGURE 1.11 – Angles de contact d'avancée et de recul sur une surface de cire à la rugosité variable. Trois domaines de mouillage peuvent être définis suivant la texture du solide : comportement hydrophobe sur une surface lisse (zone blanche), mouillage de type Wenzel (en gris clair) et non-mouillage de type Cassie (gris foncé). D'après *Dettre et al.* (1964) [16].

L'état adhésif de Wenzel

En 1936, Wenzel propose un modèle pour le mouillage d'un solide rugueux [17]. Il définit la rugosité r comme le rapport de la surface réelle sur la surface apparente. En considérant un déplacement infinitésimal dx du liquide sur un solide rugueux, on peut exprimer le travail des forces capillaires dW en fonction de l'angle de contact apparent θ et de w , la longueur transverse de la ligne triple :

$$dW = \gamma_{sl} r w dx - \gamma_{sv} r w dx + \gamma \cos \theta w dx \quad (1.5)$$

À l'équilibre, $dW = 0$, ce qui donne, après utilisation de l'équation de Young (équation 1.4), l'angle de contact apparent θ sur un solide rugueux :

$$\cos \theta = r \cos \theta_0 \quad (1.6)$$

où θ_0 est l'angle de contact de Young. Cette formule prédit une amplification de la mouillabilité d'un solide par sa rugosité. En effet, comme $r > 1$, une surface hydrophobe verra

son angle de contact s'accroît avec sa rugosité. C'est d'ailleurs ce qu'on observe sur la figure 1.11 avec la légère augmentation de l'angle d'avancée dans le domaine de Wenzel. Pour un solide hydrophile ($\cos \theta_0 > 0$), l'angle de contact croît avec r . La rugosité amplifie donc la mouillabilité due à la chimie de surface. Par ailleurs, le liquide peut prendre différents angles de contact du fait de la rugosité qu'il mouille. L'angle de recul se retrouve alors profondément modifié. Il peut même atteindre une valeur nulle. L'hystérésis d'angle de contact est donc conséquente. C'est une des caractéristiques de cet état que nous pouvons déceler dans les mesures de Dettre *et al.* (Figure 1.11); l'état Wenzel est un état d'adhésion liquide-solide.

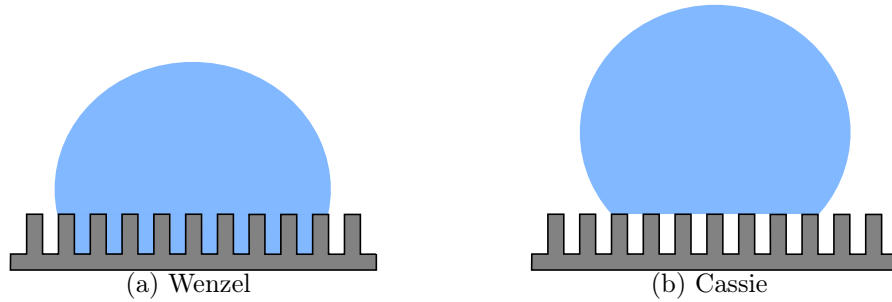


FIGURE 1.12 – Schéma d'une goutte sur un solide rugueux hydrophobe : états Wenzel (a) et Cassie (b). La goutte peut être imprégnée dans les textures (Wenzel) ou posée sur le haut des micro-piliers tel un fakir (Cassie).

Cassie : l'effet lotus

La formule de Wenzel ne décrit pas l'ensemble des états de mouillage sur une surface texturée. Dans le cas d'un solide hydrophobe de grande rugosité ($r \gg 1$), l'équation de Wenzel ne peut plus être valable puisque $|\cos \theta| \leq 1$. Plus le matériau possède d'aspérités, plus cela coûte de l'énergie d'en mouiller la surface. Dans ce cas, le liquide laisse des anfractuosités non mouillées, comme Cassie et Baxter l'ont décrit en 1944 [5]. En définissant une fraction surfacique ϕ_s comme le rapport de la surface mouillée sur la surface totale, ils estiment le travail dW des forces capillaires sur une longueur infinitésimale dx :

$$dW = \phi_s \gamma_{sl} w dx - \phi_s \gamma_{sv} w dx + (1 - \phi_s) \gamma w dx + \gamma \cos \theta w dx \quad (1.7)$$

À l'équilibre, on a $dW = 0$ et $\cos \theta$ s'avère être la moyenne des cosinus des angles de contact à l'équilibre des zones mouillées ($\phi_s \cos \theta_0$) et des "poches" d'air piégées dans la texture du matériau ($(1 - \phi_s) \cos \pi$). On obtient donc la formule suivante pour l'angle de contact apparent θ :

$$\cos \theta = \phi_s \cos \theta_0 - (1 - \phi_s) \quad (1.8)$$

Cette équation définit l'état de Cassie. Pour lequel une goutte mouille seulement le sommet des micro-textures de la surface hydrophobe (Figure 1.12(b)). Si la surface mouillée ϕ est

faible, cet état est non-adhérent, d'hystérésis faible : c'est le régime mis en évidence par Dettre *et al.* dans le cas des grandes rugosités (Figure 1.11). Quand la fraction surfacique diminue, l'angle de contact apparent θ s'approche de 180° : le liquide, entouré d'air, prend alors une forme sphérique. Comme nous pouvons le voir sur la figure 1.13(a), de telles perles liquides s'observent dans la nature, notamment sur la feuille de lotus (*Nelumbo nucifera*). En 1997, Barthlott et Neinhuis décrivent ainsi les remarquables propriétés de ces végétaux et, en particulier, leur caractère auto-nettoyant. Ils appellent ce phénomène l'effet Lotus [6]. Ce comportement est dû à la rugosité élevée d'une feuille de lotus. D'après les images obtenues à l'aide d'un microscope à balayage électronique, la feuille de lotus est en effet texturée à l'échelle de la dizaine de micromètres avec des sous-structures submicroniques (Figure 1.13(c)). Cette double texturation combinée à une chimie hydrophobe (les sous-structures sont une cire) permet aux gouttes d'eau d'être dans l'état Cassie sur une feuille de lotus. Ce comportement, loin d'être limité au lotus, a été mis en évidence par Neinhuis et Barthlott sur un catalogue de près de 200 plantes [18].

Il est possible d'imiter la nature et de reproduire l'effet lotus en synthétisant des surfaces micro-texturées. En laboratoire, de nombreuses techniques permettent de créer des surfaces à rugosité contrôlée à l'échelle micrométrique. Certaines de ces technologies seront présentées dans le chapitre suivant. Une méthode souvent employée consiste à produire une forêt de micropiliers hydrophobes (Figure 1.13(d)). Une goutte d'eau sur un tel solide présente les angles de contact très élevés de l'état Cassie et reste donc sphérique (Figure 1.13(b)).

Les états non-mouillants se caractérisent, nous l'avons vu, par la forme sphérique que

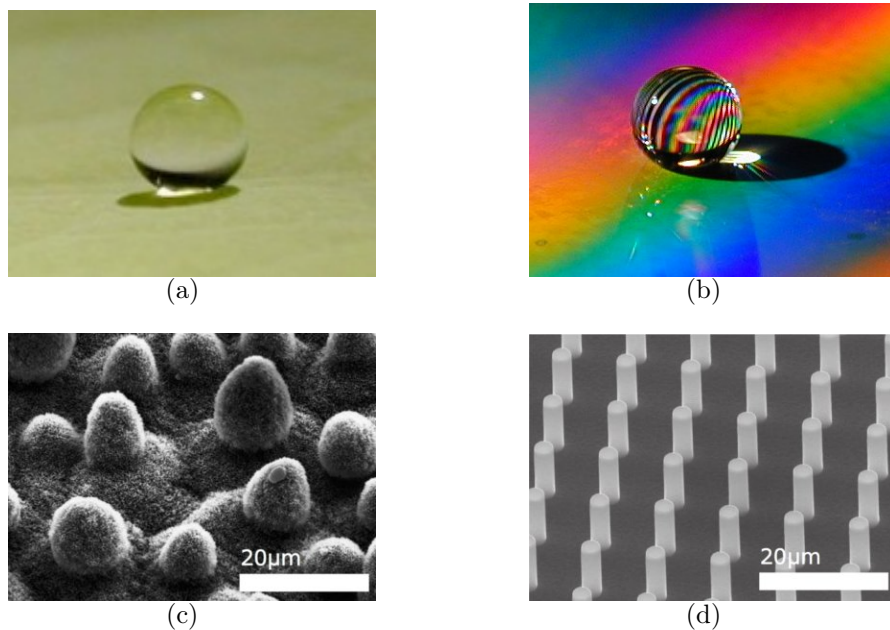


FIGURE 1.13 – Goutte d'eau sur une feuille de *Nelumbo nucifera* (lotus) (a) et sur une surface à micropiliers (b). Images MEB d'une feuille de lotus (c) et d'une forêt de micro-piliers (d). Les images (a,b,d) sont extraites de la thèse de Mathilde Reyssat (2007) [19] et l'image (c) est issue de Barthlott *et al.* (1997) [6].

prend un petit volume d'eau lorsqu'il est dans cette situation. Nous avons noté que la conjonction d'une chimie hydrophobe et d'une rugosité micrométrique permet la réalisation de l'état Cassie pour lequel une goutte repose principalement sur de l'air. Cela laisse présager qu'un état non-mouillant idéal serait obtenu dans le cas d'une goutte posée sur un film d'air continu.

1.2.3 Caléfaction

En 1756, un médecin allemand, Johann Gottlob Leidenfrost, remarque que des gouttes d'eau placées dans une cuillère chauffée à blanc perlent [7]. Il en dresse la description suivante [20] :

*this water globule will lie quiet and without any visible motion, **without any bubbling**, very clear like a crystalline globe, always **spherical**, **adhering nowhere** to the spoon [...] this drop only **evaporates very slowly**.*¹

Leidenfrost note donc que, dans cette situation, le liquide ne bout pas, prend une forme sphérique, allie mobilité et non-adhésion et s'évapore lentement. La qualité de sa description permettra au médecin allemand de laisser son nom à ce phénomène depuis éponyme : l'effet Leidenfrost, aussi appelé caléfaction. Mais, interprétant cet état à l'aune de la théorie des "quatre éléments" d'Aristote ayant toujours cours au XVIII^e siècle, il ne parvient pas à expliquer son observation de manière satisfaisante. Il faudra attendre une centaine d'années pour voir Poggendorff montrer la présence d'un isolant électrique entre la goutte et son substrat en 1841 [21]. Six ans plus tard, Boutigny [22] démontre l'absence de contact entre liquide et solide en déposant des gouttes d'acides forts sur des plaques de cuivre chauffées qui demeurent intactes à la fin de l'expérience.

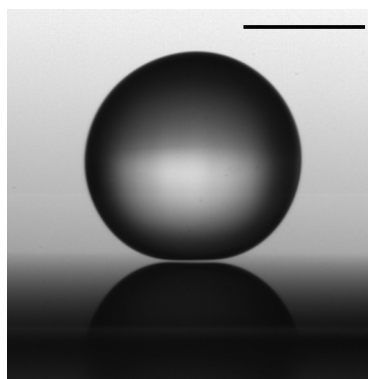


FIGURE 1.14 – Goutte d'eau millimétrique caléfiée. L'échelle représente 2mm. La goutte adopte une géométrie sphérique sur ce wafer en silicium chauffé à 300°C. Crédits : Dan Soto et Raphaële Thévenin.

1. Johann Gottlob Leidenfrost, *On the fixation of water in diverse fire* (1756) d'après la traduction de Carolyn Wares (1966). Trad. : "le globule d'eau restera calme et sans mouvement apparent, sans aucune bulle, clair comme un globe cristallin, toujours sphérique, n'adhérant aucunement à la cuillère [...] cette goutte s'évapore très lentement."

L'observation attentive d'une goutte dans l'état Leidenfrost permet de mettre en évidence le non-contact (Figure 1.14). Entre la perle liquide et sa réflexion sur le solide, passe un rai lumineux : la goutte d'eau lévite sur sa propre vapeur. Ce coussin de vapeur, formé sous la goutte, l'isole thermiquement et mécaniquement du substrat. Ainsi, ces gouttes caléfiées restent sphériques, tout à fait mobiles et s'évaporent lentement.

Du fait de cette absence de contact et des propriétés de non-adhésion qui en découlent, la caléfaction définit une situation de non-mouillage extrême, et assez similaire à l'effet lotus décrit précédemment.

1.3 Physique du non-mouillant

Dans cette partie, nous allons décrire la physique des deux situations non-mouillantes que sont l'état Cassie et l'effet Leidenfrost. Bien que les raisons du non-mouillage soient différentes, les objets liquides obtenus possèdent des propriétés communes que nous souhaitons ici rappeler.

1.3.1 Forme des gouttes

De l'influence de l'angle de contact

Une goutte posée sur un solide prend différentes formes en fonction du volume de liquide et de l'angle de contact. Nous nous proposons de déterminer l'interface de cette goutte en fonction de ces deux paramètres. La goutte étant symétrique par rotation autour de l'axe z , nous pouvons nous limiter à calculer le profil $\xi(z)$ de l'interface (Figure 1.15). La pression à l'intérieur de la goutte le long de l'axe z est égale à $p(z = 0) + \rho g z$ avec ρ la masse volumique du liquide. Par ailleurs, elle peut aussi être obtenue en considérant la loi de Laplace à l'interface (voir Introduction) $p(z) = P_0 + \gamma(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2})$ avec γ la tension de surface du liquide, P_0 la pression atmosphérique et R_1 et R_2 les rayons de courbure à l'interface.

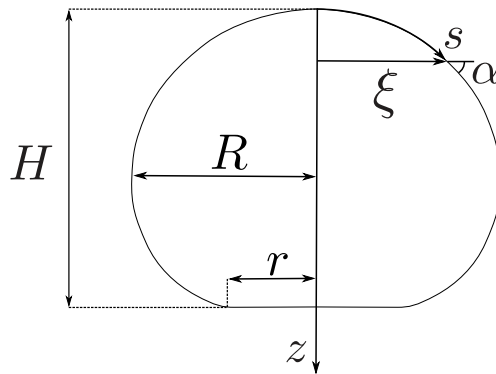


FIGURE 1.15 – Profil d'une goutte $\xi(z)$, où s est l'abscisse curviligne, α angle de la tangente à la courbe avec l'horizontale. La goutte a une hauteur H , un rayon maximal R et un rayon de contact r .

En introduisant s l'abscisse curviligne et α l'angle de la tangente à la courbe avec l'axe des abscisses, on peut alors écrire dans le plan de la figure 1.15, $ds = R_1 d\alpha$. Par ailleurs, dans le plan perpendiculaire au schéma qui contient la normale à l'interface, le second rayon de courbure satisfait à la relation $R_2 \sin \alpha(z) = \xi(z)$. En définitive, on obtient l'équation différentielle suivante pour le profil de la goutte :

$$\frac{d\alpha(s)}{ds} + \frac{\sin \alpha(s)}{\xi(s)} = \frac{z(s)}{\kappa^{-2}} + \mathcal{C}_0 \quad (1.9)$$

où κ^{-1} est la longueur capillaire et $\mathcal{C}_0$ la courbure au sommet de la goutte définie par $\gamma \mathcal{C}_0 = p(z=0) - P_0$. Comme $d\xi = \cos \alpha ds$ et $dz = \sin \alpha ds$, on peut intégrer numériquement cette équation de $\alpha = 0$ ($z = 0$, au sommet de la goutte) jusqu'à $\alpha = \theta$ avec θ l'angle de l'interface au contact du substrat. Pour une courbure $\mathcal{C}_0$ et un angle de contact donné, on obtient le profil d'une goutte de volume $\Omega = \int_0^H \pi \xi(z)^2 dz$. Ainsi, en ajustant la courbure, on est capable d'obtenir la forme d'une goutte de 4 μ L pour différents angles de contact (Figure 1.16). On note alors l'étalement des gouttes dans le cas d'un angle de contact inférieur à 90° . Dès que $\theta \geq 130^\circ$, le volume de liquide prend une forme quasi-sphérique. Toutefois, la goutte reste quelque peu aplatie par la gravité. Par conséquent, même dans la situation de non-mouillage idéale $\theta = 180^\circ$, il est toujours possible de définir un rayon r de "contact" à la base de la goutte.

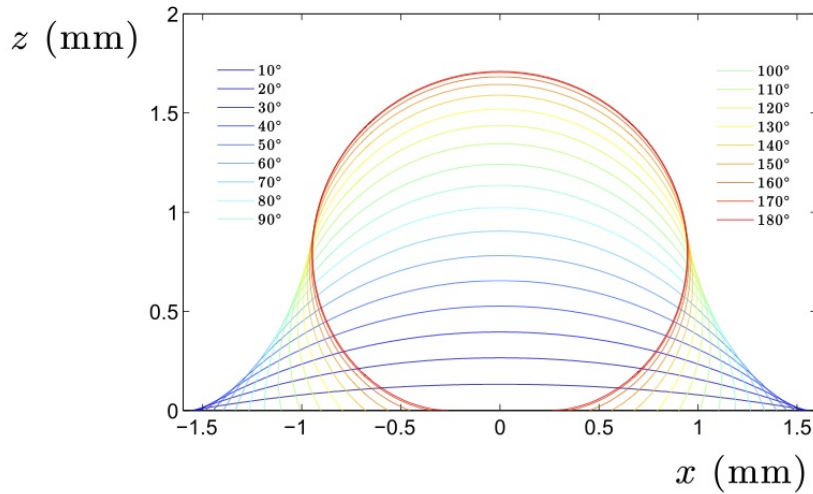


FIGURE 1.16 – Forme d'une goutte d'eau de 4 μ L pour différents angles de contact θ obtenue en intégrant numériquement l'équation 1.9. Le liquide s'étale d'autant plus que l'angle de contact est faible. Pour des angles de contact élevés, la goutte prend une forme quasi-sphérique.

De l'influence du volume

Afin d'étudier plus en détail la physique du non-mouillant, nous considérons désormais le cas idéal pour lequel $\theta = \pi$. Modifier le volume de liquide est alors possible. Deux

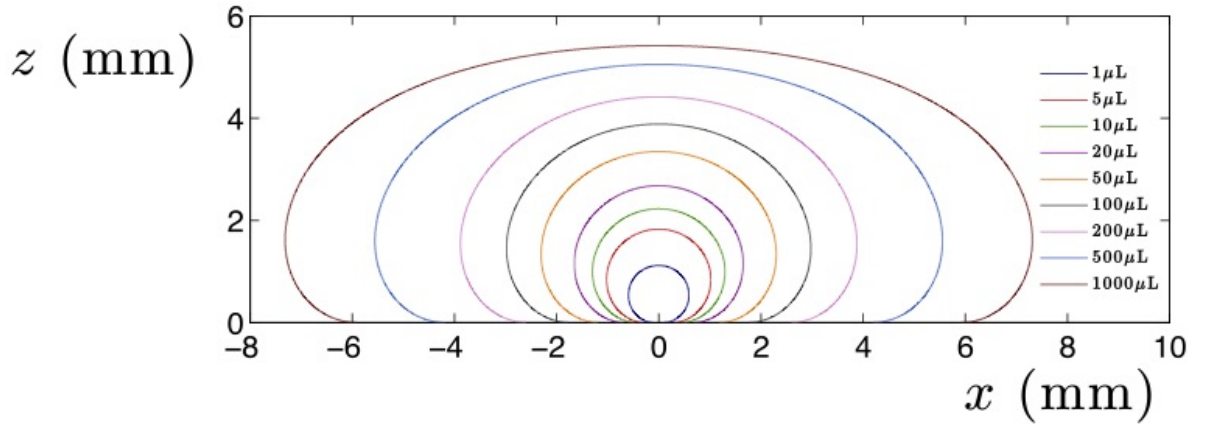


FIGURE 1.17 – Forme d’une goutte d’eau non-mouillante ($\theta = 180^\circ$) pour différents volumes. Une petite quantité de liquide reste sphérique. Dès que la taille de la goutte devient voisine de la longueur capillaire ($\kappa^{-1} = 2.7\text{mm}$), la perle liquide s’aplatit pour former une flaque.

formes caractéristiques apparaissent (Figure 1.17). Les petites gouttes sont sphériques tandis que les grandes s’aplatissent sous l’effet de la gravité et forment des flaques liquides. La transition entre ces deux régimes peut être observée à l’aune de l’équation 1.9. Quand la courbure en sommet de goutte prédomine dans le terme de droite $\mathcal{C}_0 \gg z/\kappa^{-2}$, la forme de la goutte est sphérique puisque le terme de courbure est constant : c’est le cas des petites gouttes $z \ll \kappa^{-1}$. En revanche, lorsque le terme de droite est dominée par z/κ^{-2} , on peut considérer $\mathcal{C}_0$ comme étant nulle. Le sommet de la goutte s’aplatit et le liquide forme une flaque. La transition entre ces deux régimes se fait pour une échelle de taille caractéristique : la longueur capillaire κ^{-1} . Deux gouttes caléfiées, petite ou grande devant κ^{-1} , présentent les morphologies prévues par notre discussion (Figure 1.18).

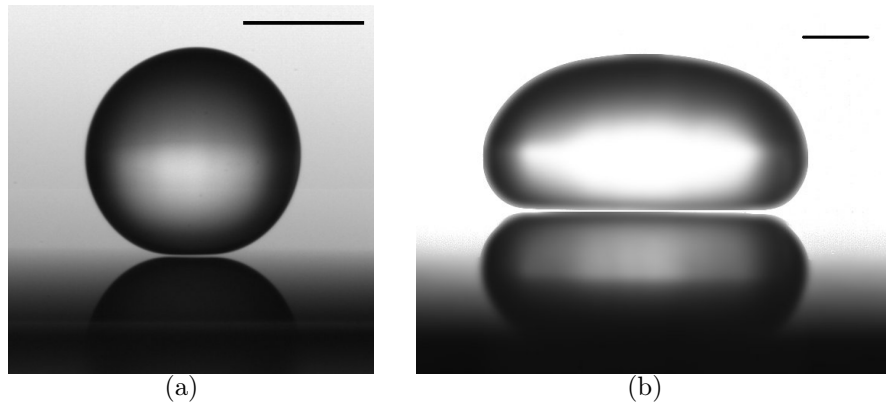


FIGURE 1.18 – Formes d’une petite goutte sphérique (a) et d’une flaque (b) caléfiées. Il s’agit de quantités d’eau placées sur un wafer à 300°C . Les barres d’échelle représentent 2mm. Crédits : Dan Soto et Raphaële Thévenin.

Anatomie des gouttes non-mouillantes

A partir des profils de gouttes, nous pouvons étudier la morphologie du liquide dans un état non-mouillant en fonction de son volume considéré. Nous nous intéressons en l'occurrence à la hauteur H , au rayon maximal R et au rayon de contact r définis sur la figure 1.15. L'influence du volume sur le rayon et la hauteur des gouttes permet d'observer les deux régimes de formes de gouttes (Figure 1.19). Pour les petites gouttes $R < \kappa^{-1}$, la hauteur H et le rayon R évoluent comme $\Omega^{1/3}$: la goutte est sphérique. Lorsque Ω augmente, la hauteur de la goutte sature à $2\kappa^{-1}$. Le rayon maximal croît alors plus rapidement avec le volume que précédemment.

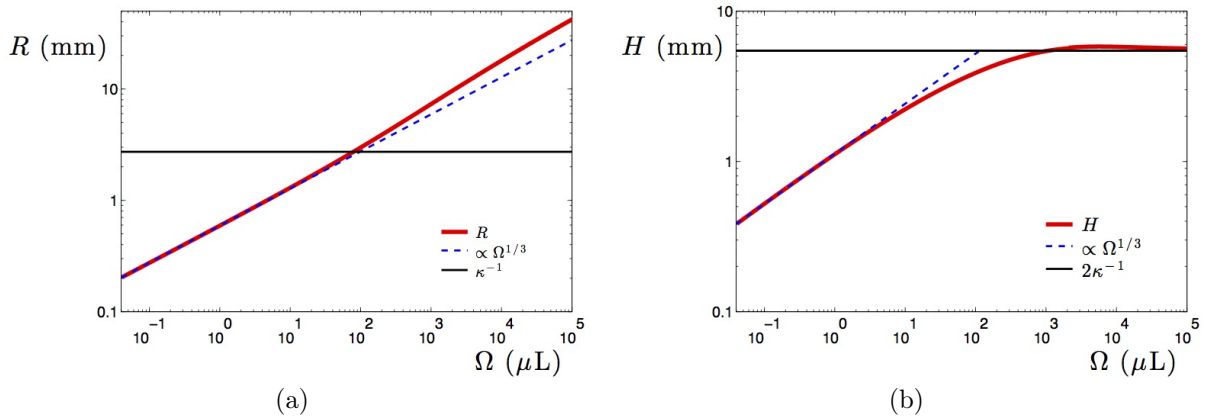


FIGURE 1.19 – Rayon maximal (a) et hauteur (b) d'une goutte non mouillante $\theta = 180^\circ$ en fonction du volume Ω . Tant que la taille de la goutte est inférieure à κ^{-1} , la hauteur et le rayon évoluent en $\Omega^{1/3}$ (forme sphérique). Au-delà, la goutte s'aplatit ($H \approx 2\kappa^{-1}$).

En ce qui concerne le rayon de contact liquide-solide, on peut là encore, différencier les deux régimes de taille de gouttes. Le rayon de contact r des grandes gouttes varie, en effet, linéairement avec le rayon R (Figure 1.20(a)). Pour des volumes plus faibles, le rayon de contact varie comme R^2 . Comme l'ont décrit Pomeau et Mahadevan [23], cette variation peut s'expliquer par l'aplatissement du bas de la perle liquide sous son propre poids. On peut ainsi écrire l'équilibre entre le poids de la goutte $mg \sim \rho g R^3$ et la déformation de la goutte $\gamma \delta$ sur une taille δ telle que $r^2 \sim R\delta$ (Figure 1.20(b)). On en déduit la loi d'échelle suivante :

$$r \sim \frac{R^2}{\kappa^{-1}} \quad (1.10)$$

qui fait bien apparaître une dépendance du rayon de contact en R^2 .

1.3.2 Mobilité

Outre leur forme sphérique, les gouttes dans une situation non-mouillante ont une grande mobilité sur leur substrat. Cette mobilité est double. Un liquide mis en mouvement sera moins freiné que sur d'autres substrats : les états non-mouillants induisent une faible

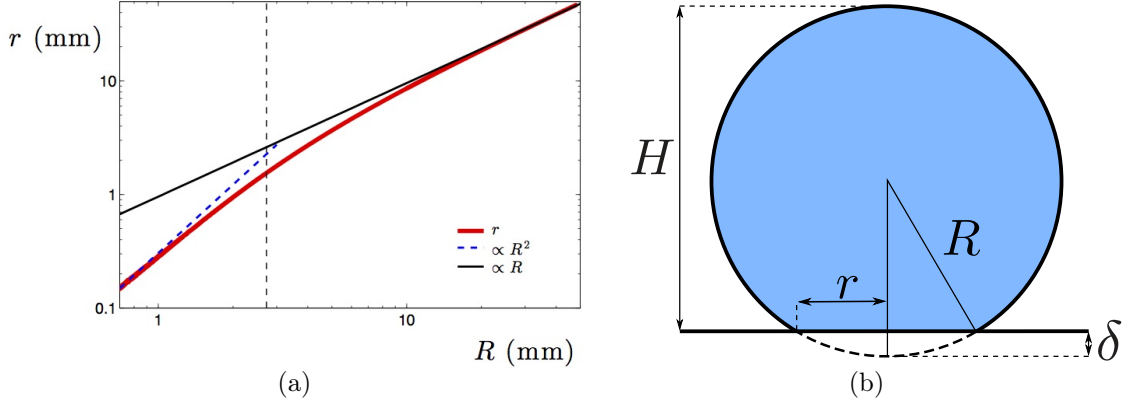


FIGURE 1.20 – (a) Rayon de contact r en fonction du rayon maximum d’une goutte R . Les pointillés verticaux représentent $R = \kappa^{-1}$. Les pointillés bleus représentent une variation en R^2 . Le trait plein indique, lui une variation en R . (b) Aplatissement d’une goutte sous son propre poids. On a l’égalité suivante : $R^2 = (R - \delta)^2 + r^2$. Si l’aplatissement est faible ($\delta \ll r \ll R$), on obtient $2R\delta \sim r^2$.

friction. Par ailleurs, un volume liquide s’accrochera peu au solide : c’est une propriété de non-adhésion.

Friction

Une goutte glisse facilement sur une surface superhydrophobe. Dans le cas hydrophile, le dévalement d’une goutte le long d’une pente est lent, du fait de la grande dissipation dans les coins formés par le liquide. Sur une surface superhydrophobe, la géométrie supprime ce phénomène, si bien que le liquide dévale une pente à des vitesses nettement plus élevées. Ainsi, ces surfaces font l’objet de nombreuses études pour réduire la traînée d’objets divers. Rothstein a notamment travaillé sur cette réduction de traînée et rapporte un effet de près de 40% sur des surfaces superhydrophobes. Plus la fraction surfacique est faible, plus la traînée est réduite (Figure 1.21(a)). Vakarelski *et al.* ont, quant à eux, étudié le cas caléfié. En mesurant la vitesse d’un projectile dans un bain et l’influence de la température de l’objet sur sa vitesse, ils se sont aperçus que le coefficient de traînée diminuait d’un facteur proche de 10 dans le cas où le film de vapeur de Leidenfrost est créé entre l’objet et le liquide (Figure 1.21(b)). Ces deux exemples montrent la remarquable réduction de friction potentiellement observable dans les situations de non-mouillage. Cette propriété ne fera toutefois pas l’objet de cette thèse. Nous nous limiterons, dans la suite de ce manuscrit, à la non-adhésion.

Non-adhésion

Dans l’état non-mouillant, les gouttes d’eau adhèrent très peu au substrat. Nous avons noté précédemment que le critère de dévalement dépend du paramètre $r\Delta \cos \theta$. A l’aide de la résolution numérique de l’équation effectuée dans la partie 1.3.1, nous pouvons estimer r

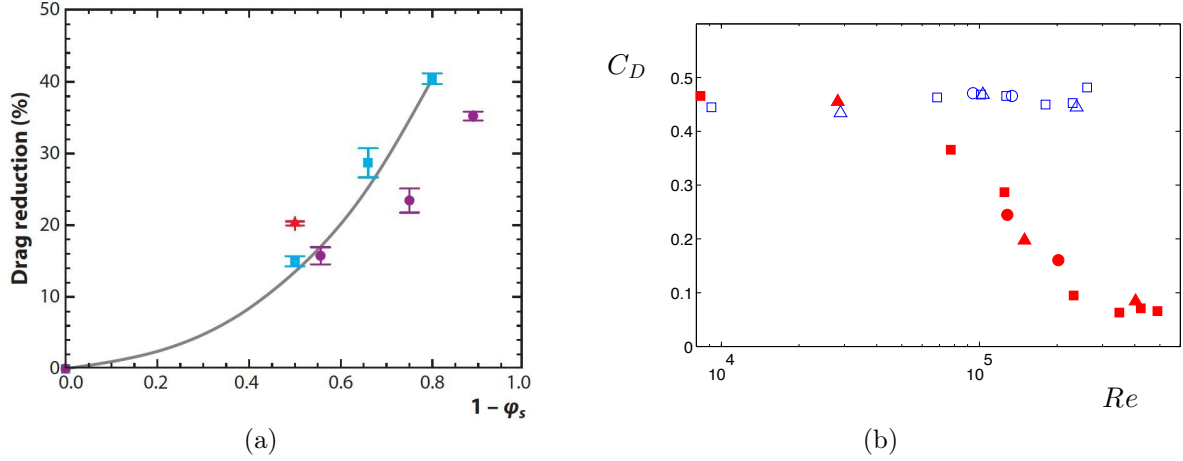


FIGURE 1.21 – (a) La réduction de traînée augmente considérablement quand la fraction surfacique ϕ_s diminue. Les mesures ont été faites sur des surfaces micro-texturées à base de lignes (triangles rouges et carrés bleus) ou de micropiliers (ronds violets). La ligne continue est issue d’une simulation CFD. Figure issue de Rothstein (2010) [24, 25]. (b) La traînée de sphères d’acier (carrés), de tungstène (triangles) ou d’agate (cercles) est fortement réduite quand la sphère est chauffée à 200°C (symboles rouges pleins) par rapport à son immersion à température ambiante (symboles bleus creux). Le film de vapeur créé entre le solide et le liquide permet de réduire, de manière draconienne, le coefficient de traînée C_D . Figure issue de Vakarelski *et al.* (2011) [26].

et ainsi tracer ce paramètre d’adhésion en fonction de l’angle de contact θ pour des écarts angulaires $\Delta\theta = \theta_R - \theta_A$ fixés. La courbe ainsi obtenue (Figure 1.22) diffère de celle de l’hystérésis seule (Figure 1.8). Si elle passe elle aussi par un maximum, celui-ci n’est plus centré sur 90°. Comme le rayon de contact r est une fonction décroissante de l’angle de contact, le paramètre $r\Delta \cos \theta$ est minimal dans le régime superhydrophobe. L’état Cassie est en effet non-adhérent. De même, des gouttes caléfiées n’adhèrent pas au solide.

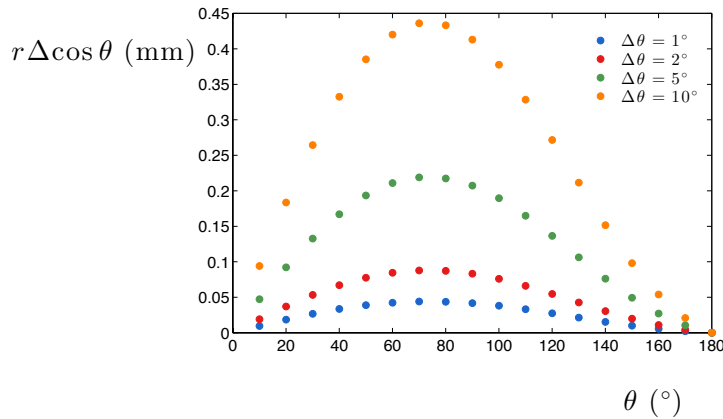


FIGURE 1.22 – Tracé du paramètre d’adhésion $r\Delta \cos \theta$ en fonction de l’angle de contact moyen θ pour le cas d’un écart angulaire $\theta_A - \theta_R$ constant. La courbe passe par un maximum. L’adhésion la plus faible est obtenue pour des valeurs des angles de contact élevés.

1.3.3 Résistance d'une goutte non-mouillante

Les états non-mouillants auxquels nous nous intéressons ont donc des propriétés remarquables. Cependant, il nous reste à étudier leurs limites de stabilité. Jusqu'à quelle situation extrême conservent-ils leurs caractéristiques ?

Quand le fakir s'empale : de Cassie à Wenzel

Nous avons vu qu'un solide rugueux hydrophobe induit aussi bien l'état Wenzel (adhésif) que l'état Cassie. Il nous faut donc juger de la stabilité d'une goutte dans son état "fakir" par rapport à la situation où le liquide est empalé dans les textures.

A l'aide des modèles de Wenzel et de Cassie (équations 1.6 et 1.8), nous pouvons commencer par envisager le cas d'une surface rugueuse de rugosité r et de fraction surfacique ϕ_s . En retranchant à l'équation 1.5 l'équation 1.7, on compare la stabilité des états Cassie et Wenzel via l'énergie linéique dE :

$$dE = r \cos \theta_0 dx - \phi_s \cos \theta_0 dx + (\phi_s - 1) dx \quad (1.11)$$

Cette énergie fait apparaître la différence entre le cosinus de l'angle selon Wenzel et celui prédit par Cassie-Baxter. Quand $dE < 0$, i.e. $r \cos \theta_0 < \phi_s \cos \theta_0 + (\phi_s - 1)$, le liquide est dans l'état Wenzel. Dans le cas contraire, on attend une goutte "fakir". Ainsi, on peut définir un angle θ_c critique pour lequel s'effectue la transition entre les deux situations :

$$\cos \theta_c = \frac{\phi_s - 1}{r - \phi_s} \quad (1.12)$$

Comme l'ont fait Lafuma *et al.* [27], on peut représenter cet équilibre sur un diagramme à rugosité constante. On trace les équations de Wenzel et de Cassie en fonction de l'angle

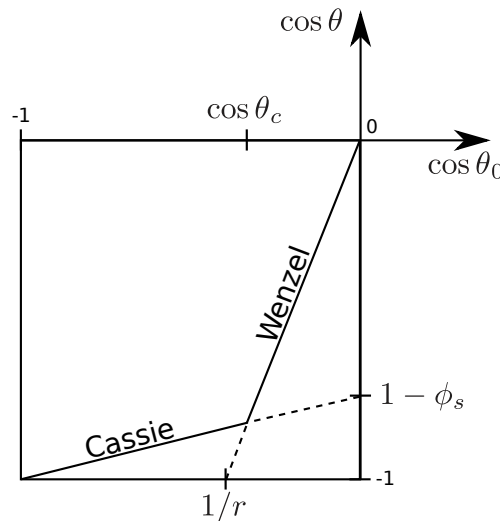


FIGURE 1.23 – Diagramme des situations de non-mouillage sur un substrat hydrophobe ($\theta_0 \geq 90^\circ$) de rugosité r . D'après Lafuma *et al.* (2003) [27].

de contact d'une surface lisse (Figure 1.23). Quand l'angle de contact sur la surface lisse $\theta_0 > 0$ est faible ($|\cos \theta_0| < |\cos \theta_c|$), le liquide rentre dans la porosité du substrat. Pour les plus hautes valeurs de θ_0 , le liquide reste au sommet des textures.

Cette figure permet de mettre en lumière l'existence d'une transition entre les états Cassie et Wenzel. Il est envisageable d'observer l'empalement d'une "goutte-fakir". Lafuma *et al.* ont notamment observé les angles d'avancée d'une goutte prise en étau entre deux surfaces superhydrophobes (Figure 1.24(a)). Après avoir subi une surpression d'environ 250Pa, l'étau se relâche autour de la goutte (Figure 1.24(b)). La goutte, initialement positionnée au sommet des textures, est alors empalée sur les micro-plots du matériau.

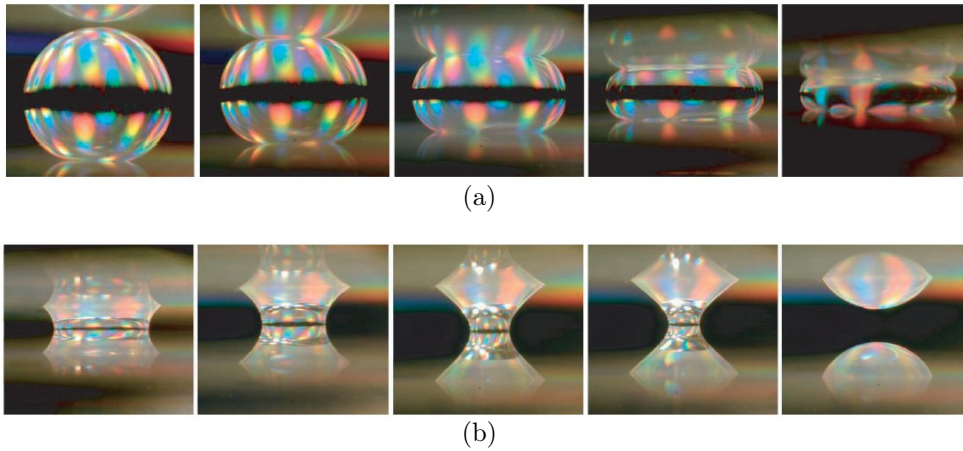


FIGURE 1.24 – Une goutte d'eau prise en sandwich entre deux surfaces superhydrophobes dans un état Cassie peut résister à la surpression induite par le rapprochement des deux plaques (a) jusqu'à une pression seuil, ici de l'ordre de 250Pa, pour laquelle elle s'empale dans un état Wenzel. On peut alors observer l'empalement lorsque les surfaces sont écartées à nouveau (b). La goutte est alors attachée au solide rugueux $\theta_R \approx 40^\circ$. Images issues de Lafuma *et al.* (2003) [27].

L'état de non-adhésion superhydrophobe (Cassie) est donc fragile, il peut être perdu au détriment de l'état Wenzel lorsque la goutte est soumise à une pression. D'autres méthodes d'observation et de quantification de cette transition Cassie-Wenzel seront décrites plus en détail dans le chapitre 2.

Quand Leidenfrost bout

L'état de caléfaction nécessite, quant à lui, de se placer dans un régime de température bien particulier : au-dessus d'une température critique T_L , dite de Leidenfrost. Cette température ne dépend que du solide et du liquide considéré. Une manière simple de l'évaluer est de mesurer le temps de vie d'une goutte millimétrique en fonction de la température du substrat (Figure 1.25). Une telle courbe permet de déterminer plusieurs régimes dans la vaporisation du liquide :

- évaporation pour $T_s < T_{sat}$: τ diminue quand T_s augmente.

- ébullition pour $T_{sat} < T_s < T_L$: le liquide se vaporise quasi-immédiatement du fait de l'ébullition.
- caléfaction pour $T_s > T_L$: le temps de vie retrouve des valeurs élevées, au-delà de la minute.

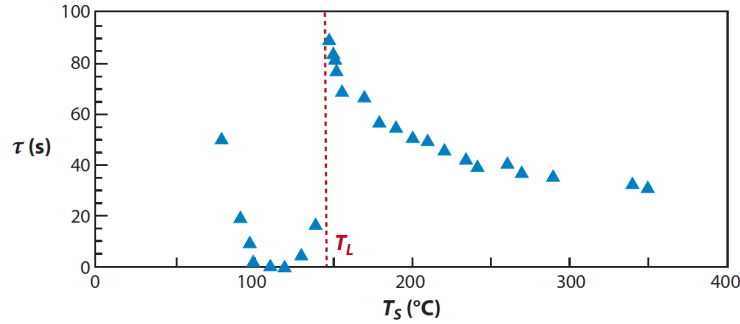


FIGURE 1.25 – Mesure du temps de vie τ d'une goutte d'eau millimétrique en fonction de la température T_s de son substrat. Figure extraite de Quéré (2012) [28, 29].

Ainsi, une goutte caléfiée conserve ses propriétés tant que le substrat reste suffisamment chaud. Un abaissement de la température induit une déstabilisation brutale de l'état de caléfaction au profit de l'ébullition. Dans le chapitre 4, nous reviendrons sur les moyens dont on peut disposer pour "jouer" sur cette température critique.

Chapitre 2

Empreintes de gouttes

Sommaire

2.1	Comment fabriquer des surfaces superhydrophobes ?	28
2.1.1	Rapide inventaire	28
2.1.2	Rugosité contrôlée	30
2.1.3	Rugosités aléatoires	32
2.2	Visualiser l'état superhydrophobe	33
2.2.1	Observation de la ligne de contact	34
2.2.2	Adsorption de protéines	36
2.3	Empreintes sur différents substrats	36
2.3.1	Surfaces mouillantes	36
2.3.2	Micropiliers	38
2.3.3	Texture aléatoire	41
2.4	De Cassie à Wenzel : l'empreinte d'une goutte	43
2.4.1	Décrire la transition	43
2.4.2	Plusieurs modèles	44
2.4.3	Piliers à 2 hauteurs	46
2.4.4	État Cassie sur une rugosité submicronique	50

Cette étude a été réalisée en collaboration avec Timothée Mouterde

2.1 Comment fabriquer des surfaces superhydrophobes ?

Les surfaces superhydrophobes ont des propriétés remarquables issues de la conjonction d'une chimie hydrophobe et d'une rugosité à petite échelle. La synthèse de telles texturations est actuellement un enjeu important pour de nombreuses applications. Dans cette partie, nous discuterons brièvement des différentes techniques en proposant un catalogue des technologies de micro-texturation. Nous décrirons, ensuite, les surfaces rugueuses utilisées au cours de cette thèse.

2.1.1 Rapide inventaire

De nombreuses technologies permettent de créer des rugosités. Nous nous proposons ici de dresser une liste non exhaustive de ces techniques. Pour de plus amples détails à ce sujet, on pourra se reporter aux catalogues détaillés dans la littérature [30, 31].

Lithographie La lithographie est une technologie courante de micro-fabrication. Elle permet de former des texturations contrôlées et régulières. Elle repose sur la reproduction d'un motif imprimé sur un masque. Dans le cas d'une gravure chimique, le vecteur de réplique est un réactif chimique : le solide, en partie protégé, est immergé dans une solution d'acide qui attaque les zones non protégées et texture ainsi le substrat. D'autres vecteurs existent, tels que des faisceaux lumineux sur une résine photosensible [32]. Des rayonnements ultraviolets sont alors généralement utilisés mais, afin d'améliorer la résolution, des rayons X [33] (Figure 2.1(a)) ou des faisceaux d'électrons peuvent aussi être employés. Une lithographie peut être menée à partir d'un timbre en élastomère, on parle alors de "soft-lithography" [34]. De la même manière que Gutenberg imprima sous presse, on peut déposer une encre suivant le motif du moule d'élastomère sur un substrat par simple contact (Figure 2.1(b)). Un tel tampon peut aussi permettre de répliquer des surfaces en moulant d'autres élastomères réticulables. Cette méthode, dont nous donnerons un exemple dans le paragraphe 2.1.2, est très fréquente dans le domaine de la micro-fabrication.

Gravure par plasma Il est aussi possible d'attaquer par plasma une surface préalablement protégée, par exemple à l'aide d'une technique de lithographie. Ensuite, l'attaque peut être menée par différentes techniques. L'une d'elles consiste à utiliser des ions chimiquement réactifs issus d'un plasma engendré par un champ électromagnétique. Ce type d'attaque permet d'enlever de la matière et de texturer ainsi les surfaces. Ce procédé a notamment donné naissance aux techniques de RIE et DRIE, pour (Deep) Reactive Ion Etching [35].

Les technologies de lithographie, comme de gravure par plasma, permettent d'obtenir des motifs bien définis. Il s'agit, en effet, de former des réseaux réguliers de piliers dont la

géométrie est parfaitement contrôlée (Figure 2.1(a)). D'autres solutions existent toutefois pour synthétiser des textures aléatoires, en premier lieu desquelles le dépôt de particules colloïdales.

Déposition colloïdale En assemblant des particules monodisperses grâce à des liaisons chimiques ou des interactions de Van der Waals, on peut former des couches de particules colloïdales auto-assemblées [36] (Figure 2.1(c)). Cette structuration se fait généralement en déposant une solution colloïdale sur un substrat solide par spin-coating ou dip-coating. Lorsque le solvant s'évapore, seules les particules restent. Leur arrangement offre au solide une rugosité qui peut être contrôlée par la taille des particules utilisées.

Autres techniques Outre le dépôt de colloïdes, il existe pléthore de moyens pour texturer aléatoirement des surfaces. Nous pouvons en citer pêle-mêle quelques-uns tels que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [37] (Figure 2.1(d)), l'utilisation de copolymères auto-assemblés [38], l'électrospinning [39] (Figure 2.1(e)), des procédés sol-gel [40] ou électrochimiques... Par ailleurs, des techniques rudimentaires permettent aussi de créer des surfaces superhydrophobes. Ainsi, une solution d'éthanol sur un film de polyvinylchlorure (PVC) rend poreux le matériau et y engendre des textures micrométriques [41]. De même, Larmour *et al.* corrodent de l'aluminium par une solution de nitrate d'argent pour établir une rugosité aléatoire en l'espace de quelques minutes [42] (Figure 2.1(f)).

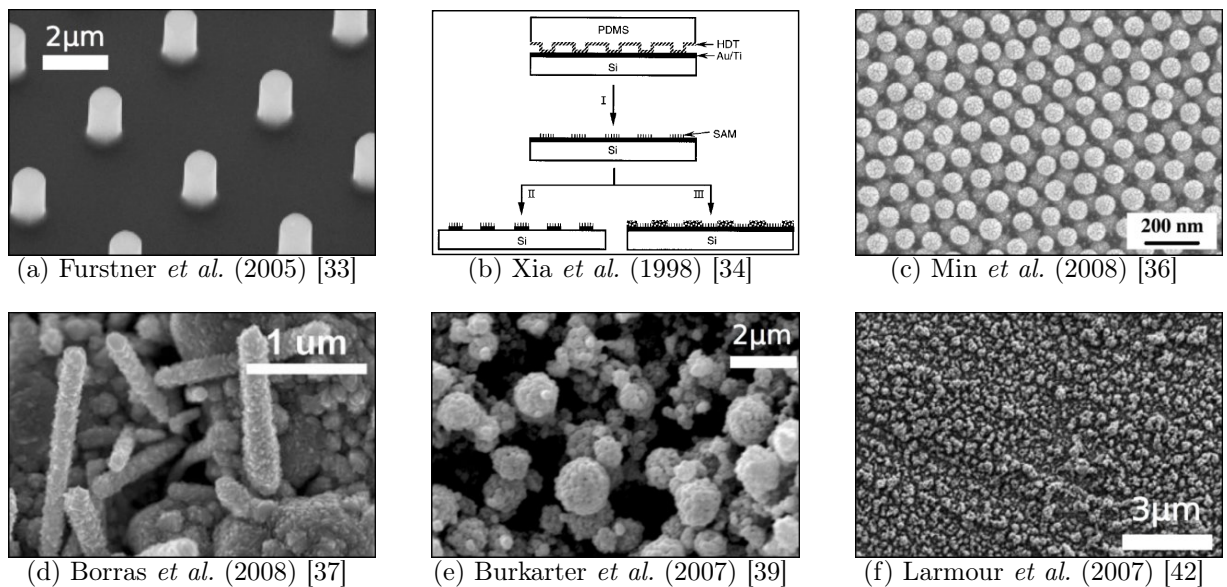


FIGURE 2.1 – Différentes techniques de micro-fabrication. Obtention de rugosités régulières par photolithographie à rayons-X (a) ou par "soft-lithographie" (b). Des textures aléatoires peuvent être obtenues par CVD (d), électrospinning (e) ou corrosion de l'aluminium par une solution de nitrate d'argent (f). La rugosité peut aussi être induite par le dépôt d'une couche de nanoparticules (c).

Suivant que l'on souhaite créer une rugosité contrôlée ou aléatoire, il est donc nécessaire de choisir la technologie de micro-fabrication qui corresponde à nos attentes. Au cours

de cette thèse, nous avons principalement utilisé deux techniques : la photolithographie pour obtenir des réseaux de micropiliers et le dépôt de solutions colloïdales qui donne des rugosités aléatoires à petite échelle.

2.1.2 Rugosité contrôlée

Photolithographie

La première étape pour obtenir une forêt de micropiliers repose sur la photolithographie. Nous utilisons une résine époxy photosensible négative : la SU-8. Ce polymère réticule lorsqu'il est insolé à l'UV : son pic d'adsorption étant obtenu pour $\lambda = 365\text{nm}$ [32]. Un film mince de SU-8 est préalablement déposé par spin-coating sur un wafer en silicium (Figure 2.2, étape 1). L'épaisseur h de cette couche est contrôlée en adaptant la vitesse de rotation du spin-coater. Grâce à cette technique, on peut faire varier h entre $1\mu\text{m}$ et 2mm . A l'aide d'une aligneuse, on vient ensuite accoler à la couche polymérique un masque qui permet de n'insoler que des zones localisées du wafer (Figure 2.2, étape 2). Une fois l'insolation terminée, on procède à une étape de recuit à 95°C destinée à terminer la réticulation initiée par UV. Il ne reste alors qu'à développer la surface, i.e. à enlever la résine non réticulée. On immerge donc le wafer dans un solvant, le PGMEA (Propylene glycol methyl ether acetate, 1-methoxy-2-propanol acetate), ce qui permet de dissoudre la résine non insolée. Après une ultime étape de recuit à 200°C destinée à améliorer l'adhésion de la résine réticulée sur le wafer, on obtient finalement une surface à micropiliers de SU-8 (Figure 2.2, étape 3).

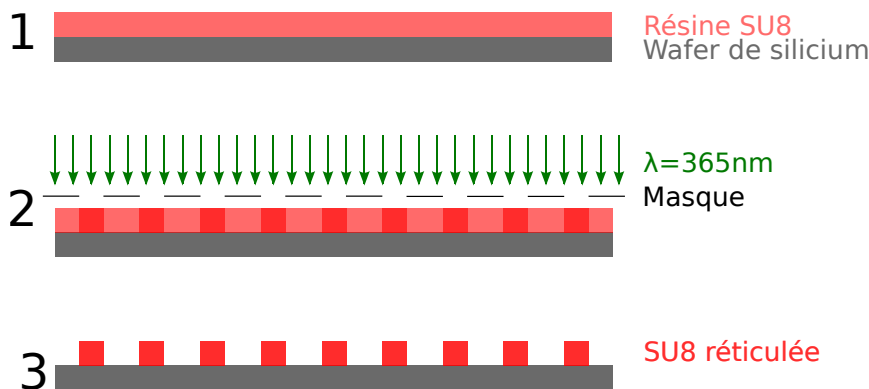


FIGURE 2.2 – Principe de base d'une lithographie : la résine photoréticulable préalablement spincoatée (1) est ensuite insolée sous UV à travers un masque (2) qui permet de ne réticuler que les endroits désirés. Après développement (3), on obtient des textures en SU-8.

Dans une variante de cette technique, on utilise un laser, au lieu de l'aligneuse et de la lampe UV. Nous avons ainsi travaillé avec une machine du type DILASE 650. Avec un tel outil, le wafer est placé sur un support mobile dont les mouvements sont contrôlés avec précision par un actionneur piézoélectrique. Après que l'on a paramétré l'ensemble des tracés voulus, dans notre cas la position et la taille des piliers, le support se déplace de

manière automatique de sorte que l'insolation des micropiliers se fait plot par plot. Grâce à l'automatisation des déplacements, on s'affranchit des défauts d'impression du masque et on peut atteindre des tailles de plots plus petites.

Réplication

Cette technique nécessitant toutefois un temps de fabrication non nul, il s'avère utile de créer des répliques de ces surfaces par "soft-lithography". Dans cette optique, nous formons un moule de PDMS (polydiméthylsiloxane) à partir de la surface à piliers en SU-8, préalablement silanisée en phase vapeur avec du 1H,1H,2H,2H-perfluorooctylsilane. Cette silanisation a pour intérêt d'assurer la non-adhérence du PDMS au silicium. On coule ensuite du PDMS RTV (avec 10% en masse de réticulant). Après une nuit de recuit à 70°C, le PDMS est réticulé (Figure 2.3, étape 1). On peut ensuite décoller le moule en PDMS et l'utiliser pour mouler de nouvelles surfaces. En silanisant le moule en PDMS, on répète l'étape précédente afin de former des micro-piliers en PDMS. Dans le cadre de cette thèse, nous avons plutôt utilisé une résine époxy photoréticulable : la NOA81 [43] qui a l'avantage d'une réplication plus rapide. On dépose une goutte de NOA sur une lame de verre et on vient aposer le moule de PDMS préalablement obtenu. Sous insolation UV, la NOA réticule (Figure 2.3, étape 2). On obtient donc, in fine, une surface microtexturée en NOA (Figure 2.3, étape 3).

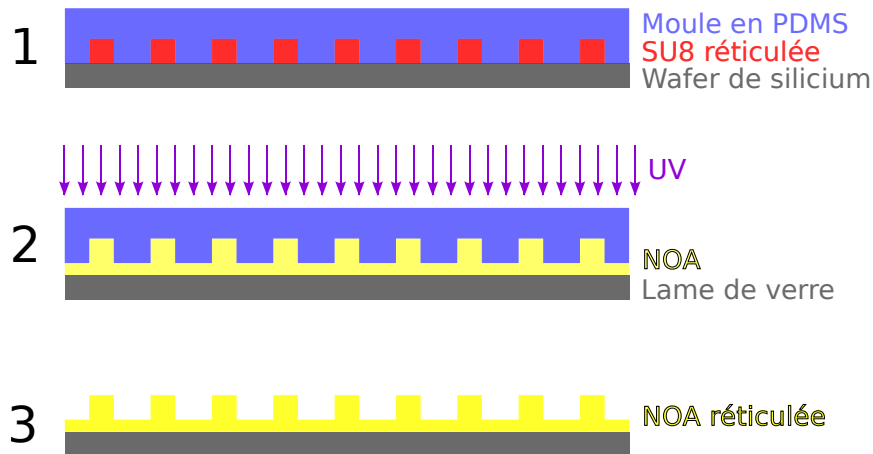


FIGURE 2.3 – Réplication d'une surface obtenue par lithographie. (1) On coule du PDMS pour obtenir un moule. (2) A l'aide de ce moule, il est possible de copier notre motif à l'aide d'une résine photoréticulable : la NOA. (3) Après insolation, on obtient ainsi une nouvelle surface texturée.

Il ne reste plus qu'à rendre ces textures hydrophobes. Nous procédons généralement à une silanisation en phase vapeur [44] avec du 1H,1H,2H,2H-perfluorooctylsilane. Cette silanisation permet de greffer une monocouche de chaînes hydrophobes à la surface des microtextures.

Les substrats obtenus peuvent être imagés par profilomètre optique, i.e. par interférométrie (Figure 2.4). Ce sont des réseaux de piliers cylindriques de hauteur h et de diamètre

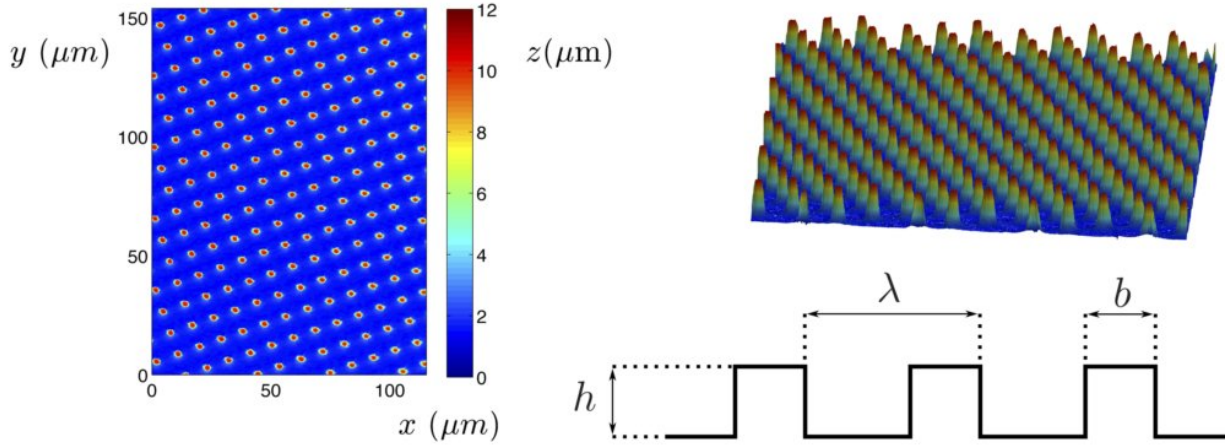


FIGURE 2.4 – Image par interférométrie d’une surface à micropiliers en NOA obtenue par photolithographie puis réplcation. Pour cette surface, $h = 10\mu\text{m}$, $\lambda = 10\mu\text{m}$ et $b = 2.5\mu\text{m}$.

b espacés d’un pas λ . Les hauteurs de piliers facilement accessibles par cette technique sont comprises entre le micron et la centaine de microns. Les diamètres de piliers sont de l’ordre de la dizaine de microns. On peut alors définir la fraction surfacique ϕ_s :

$$\phi_s = \frac{\pi b^2}{4\lambda^2} \quad (2.1)$$

et la rugosité r :

$$r = 1 + \frac{\pi b h}{\lambda^2} \quad (2.2)$$

Ces deux paramètres dans nos expériences valent typiquement 5% pour ϕ et 1.8 pour la rugosité.

2.1.3 Rugosités aléatoires

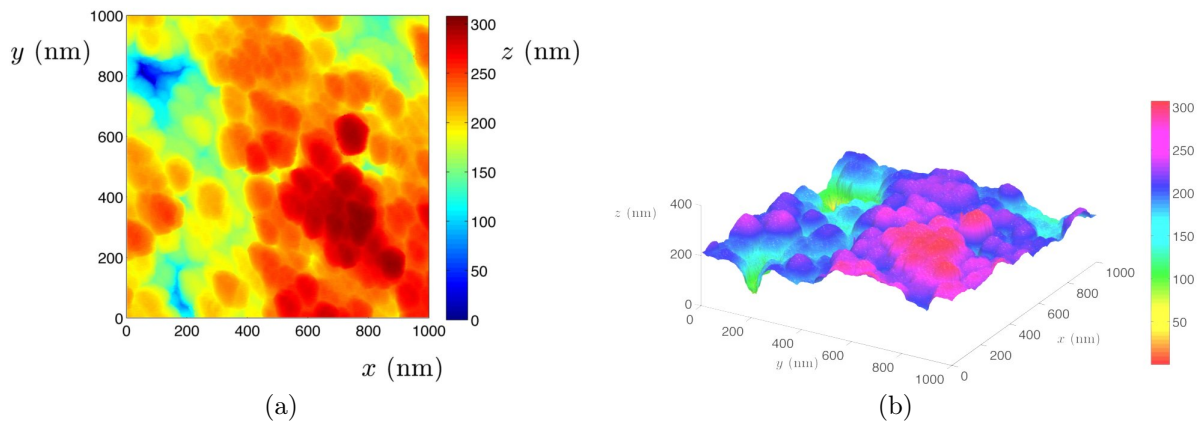


FIGURE 2.5 – Images AFM d’une surface traitée au Glaco.

La limite de la lithographie est la résolution du faisceau lumineux. Pour l’améliorer, il est possible de réduire la longueur d’onde. Toutefois, les techniques sont alors coûteuses.

Si l'on désire réduire la taille des textures, il est plus simple de préparer des rugosités aléatoires en utilisant, par exemple, l'agrégation de colloïdes. À l'aide d'une solution colloïdale commerciale, nommée Glaco (*Glaco Mirror Coat Zero* fournie par Soft99 Co.), nous pouvons obtenir des rugosités submicroniques (Figure 2.5). La solution est composée de particules de silice traitées hydrophobes dans un solvant organique, l'isopropanol. Il est possible de trouver dans la littérature des procédés chimiques pour obtenir de telles solutions [45]. On trempe le solide dans un bain de cette solution et on laisse le solvant s'évaporer. Les particules se déposent sur le substrat. On procède alors à un recuit qui a pour but d'améliorer l'adhésion du dépôt sur le solide. On reproduit trois fois ce protocole pour s'assurer de l'homogénéité du traitement. Le dépôt se fait sur une épaisseur submicronique (Figure 2.5(b)). On obtient une surface superhydrophobe dont les propriétés de non-adhésion sont remarquables : $\theta_A \approx 165 \pm 1^\circ$ et $\theta_R \approx 160 \pm 2^\circ$.

Un résultat très similaire peut être obtenu à l'aide d'une solution commerciale désignée par la suite UltraEverDry (distribuée par Tap France). Les images obtenues par microscopie électronique à balayage sont tout à fait similaires (Figure 2.6). Les propriétés de non-mouillabilité sont elles-aussi conservées. La seule différence réside dans le spectre obtenu par analyse dispersive en énergie (EDX). La présence de fluor dans sa composition transparaît des spectres de l'UltraEverDry, indiquant que les nanobilles de silice sont alors traitées avec des chaînes fluorées.

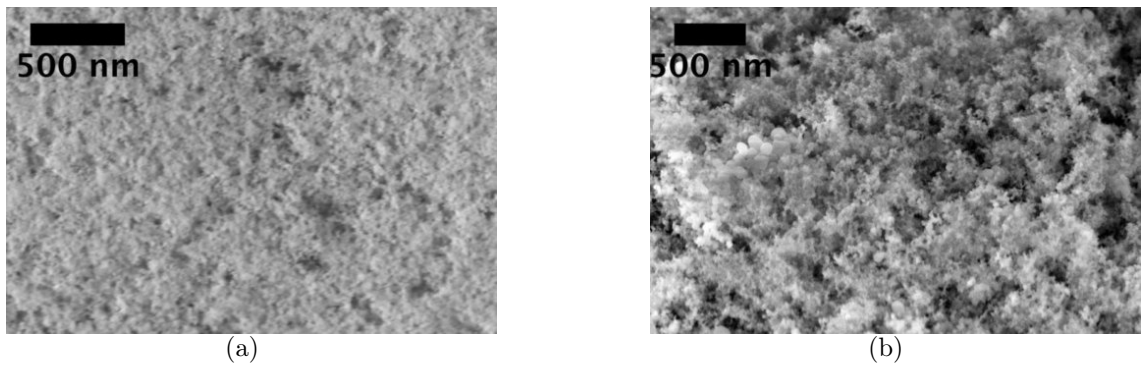


FIGURE 2.6 – Images MEB d'une surface de laiton traitée avec du Glaco (a) et de l'UltraEverDry (b). Image (b) prise par Anaïs Gauthier.

2.2 Visualiser l'état superhydrophobe

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre 1, l'état Cassie se caractérise par une faible proportion du solide au contact du liquide. Les microtextures de nos surfaces ne sont mouillées qu'en leur sommets. Afin de valider cette description, il est intéressant de chercher à visualiser la ligne de contact et de proposer une technique permettant d'estimer la fraction surfacique.

2.2.1 Observation de la ligne de contact

La visualisation de la ligne de contact peut être assez ardue compte-tenu des tailles de rugosité considérées et de la difficulté de disposer de surfaces superhydrophobes transparentes. Toutefois, quelques exemples existent dans la littérature.

Paxson *et al.* ont utilisé un microscope électronique environnemental. A l'aide de cet instrument, ils peuvent scanner la ligne de contact d'une goutte placée dans un vide partiel (1kPa). En minimisant l'évaporation due à cette faible pression par un refroidissement de la surface, ils parviennent à garder une goutte d'eau sur une surface superhydrophobe pendant un temps suffisant pour observer la ligne de contact reculer. En comparant les images obtenues sur des micro-piliers lisses et sur des piliers doublement texturés (Figure 2.7), ils observent l'influence de cette double rugosité et parviennent à dissocier, pour chaque surface, l'angle de contact apparent (macroscopique) de l'angle de contact local (à l'échelle des textures) [46]. Cela leur permet de mettre en avant l'apport de la double rugosité sur les propriétés non-mouillantes d'un substrat superhydrophobe.

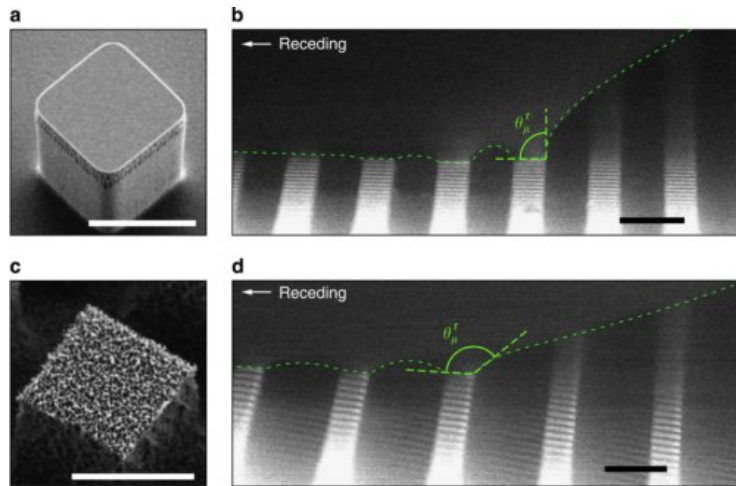


FIGURE 2.7 – Observation locale des angles d'avancée et de recul sur une surface superhydrophobe à l'aide d'un MEB environnemental. Comparaison des angles de recul locaux sur une surface à simple rugosité (a,b) et sur des micro-piliers doublement texturés (c,d). Les barres d'échelle représentent 10 μ m (a,c) et 20 μ m (b,d). Figure issue de Paxson *et al.* (2013) [46].

Outre la microscopie électronique environnementale, d'autres techniques ont été élaborées pour observer la ligne de contact à l'échelle microscopique. H.-J. Butt et ses collaborateurs sont parvenus à imager l'interface liquide-solide par microscopie confocale [47]. Ils colorent à la fois leur goutte d'eau et le mélange polymérique qui, une fois réticulé, engendre des micropiliers fluorescents. Ils reconstituent ainsi l'interface liquide-solide sous la goutte sur une surface à micropiliers hydrophobes (Figure 2.8), et en déduisent les courbures des interfaces liquides entre deux piliers. Cela leur permet d'étudier en détail la transition de l'état Cassie à l'état Wenzel lors de l'évaporation d'une goutte sur une forêt de micro-piliers. Plus récemment, cette même technique leur a permis de décrire les angles d'avancée et de

recul à l'échelle microscopique. Ils ont alors mis en avance un régime superhydrophobe pour lequel l'angle d'avancée est égal à 180° [48].

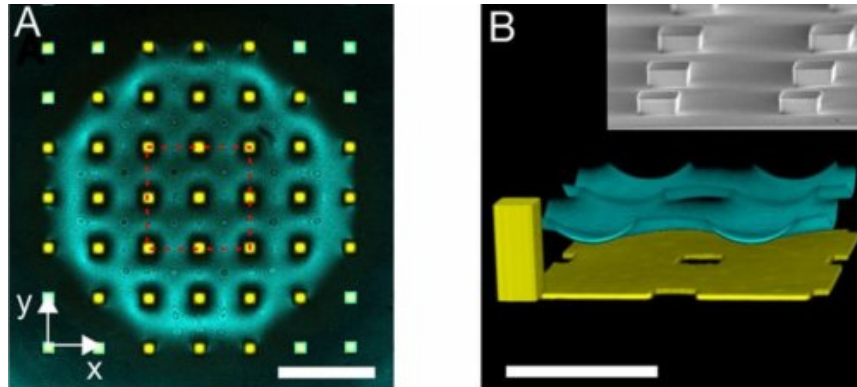


FIGURE 2.8 – (A) Réflexion de l'interface liquide-air d'une goutte (en bleu) par microscopie confocale : les micro-piliers sont constitués d'un mélange de SU8 et de molécules fluorescentes, ce qui permet de visualiser les plots (en jaune). Cette image est prise $2\mu\text{m}$ sous les piliers. La barre d'échelle indique $400\mu\text{m}$. (B) Reconstitution 3D de l'interface liquide. La barre d'échelle représente $200\mu\text{m}$, l'axe des z est grossi 5 fois. Figures issues de Papadopoulos *et al.* (2013) [47]

Ces deux méthodes d'observation de la ligne de contact nécessitent un outillage complexe (microscopie confocale ou MEB environnemental). D'autres techniques font appel à des ressources plus accessibles. Dufour *et al.* sont notamment parvenus à rendre compte d'un état de mouillage en déposant sur une surface une goutte de solution aqueuse de protéines marquées en fluorescence [49]. Les protéines s'adsorbant sur la surface, il est ensuite possible d'observer, une fois la goutte chassée, le dépôt de protéines sur la surface. Le dépôt joue donc le rôle d'empreinte du liquide déposé en révélant les zones du solide qui ont été mouillées (Figure 2.9).

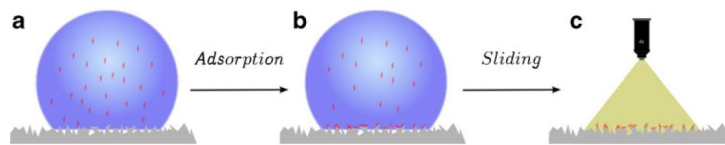


FIGURE 2.9 – Détermination des zones mouillées par un liquide chargé en protéines fluorescentes. La goutte est placée sur le solide pendant un temps suffisamment long pour que les protéines s'adsorbent sur le solide (b). Enlever le liquide permet de révéler les zones d'adsorption (c). Principe d'expérience d'après Dufour *et al.* (2013) [49].

Cette technique fournit donc la fraction surfacique effectivement mouillée par le liquide dans un état Cassie. Elle a aussi l'avantage de permettre une rapide estimation de l'adsorption de protéines sur une surface superhydrophobe, une donnée particulièrement utile dans le cadre d'une application culinaire.

2.2.2 Adsorption de protéines

Une protéine est une macromolécule biologique constituée par plusieurs chaînes d'acides aminés reliés par des liaisons peptidiques. Sa structure complexe lui permet d'adopter de multiples conformations. Ces molécules possèdent généralement une partie hydrophobe qui aura tendance à la rendre moins soluble et la positionnera plus facilement aux interfaces [50]. Amenées via un liquide sur un solide, les protéines pourront donc s'accumuler et adhérer sur le substrat : on parle alors d'adsorption. Ce phénomène dépend de multiples facteurs tels que le type de protéines [51], les conditions du milieu (température, salinité, pH, ...) [52,53] et les propriétés du substrat (mouillabilité, rugosité, ...) [54–56]. L'ensemble de ces paramètres complique la compréhension des mécanismes mis en jeu.

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés au cas d'une molécule courante et très étudiée en biologie pour sa stabilité et son faible coût : la protéine de BSA (Sérum d'Albumine Bovin). Elle présente des dimensions de l'ordre de la centaine d'ångströms ($140 \times 40 \times 40 \text{ \AA}$) et sa masse moléculaire m_p est de 66.4kDa, soit environ 10^{-16} milligrammes. Des études rapportent sa faculté à s'adsorber très facilement sur une surface. Par exemple, la quantité de protéines q s'adsorbant sur une surface de verre est de l'ordre de quelques mg/m^2 [52], ce qui, au vu de la dimension de la molécule, correspond à une couverture totale de la surface : $q \approx m_p / (100 \text{ \AA})^2$. L'adsorption de la BSA est donc remarquablement efficace.

De manière plus générale, l'adsorption de protéines sur des surfaces solides est un phénomène majeur, qui en fait un acteur capital de l'adhésion culinaire.

2.3 Empreintes sur différents substrats

Dans le cadre de notre étude, nous utilisons des protéines de BSA marquées avec la rhodamine. Le spectre d'adsorption de la rhodamine présente un maximum à 542.8nm. À l'émission, le pic de fluorescence se fait à 565nm. En utilisant un filtre TRITC sur un microscope, on peut donc isoler les zones où les espèces marquées en rhodamine sont présentes.

On dépose une goutte d'une solution de cette protéine marquée sur une surface (Figure 2.10(a)). On la laisse pendant un temps τ (Figure 2.10(b)) puis on enlève la goutte et on inspecte au microscope en fluorescence l'empreinte laissée par le liquide via les zones mouillées (Figure 2.10(c)).

2.3.1 Surfaces mouillantes

On pose une goutte d'une solution de BSA rhodaminée de concentration 1mg/mL sur une lame de verre silanisée en phase vapeur à l'aide du 1H,1H,2H,2H-perfluorooctylsilane.

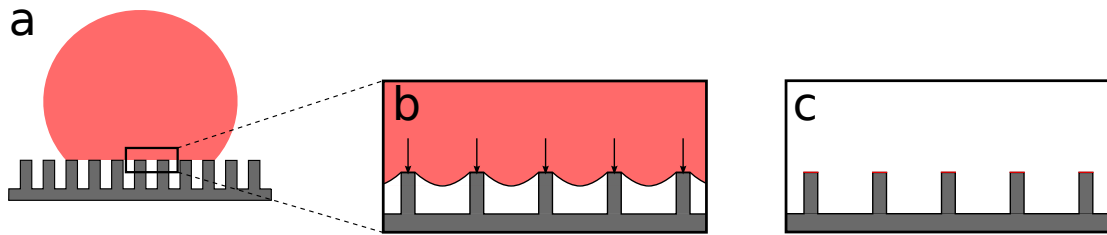


FIGURE 2.10 – Schéma des expériences : la goutte est déposée sur une surface (a), par exemple un solide muni de micropiliers (b). Si les protéines présentes dans le liquide s'adsorbent sur le solide, les zones mouillées restent marquées par les protéines fluorescentes adsorbées (c).

Les angles de contact observés sont de l'ordre de 90° . Après une minute, le liquide est retiré de son substrat à l'aide d'un papier qui l'aspire.

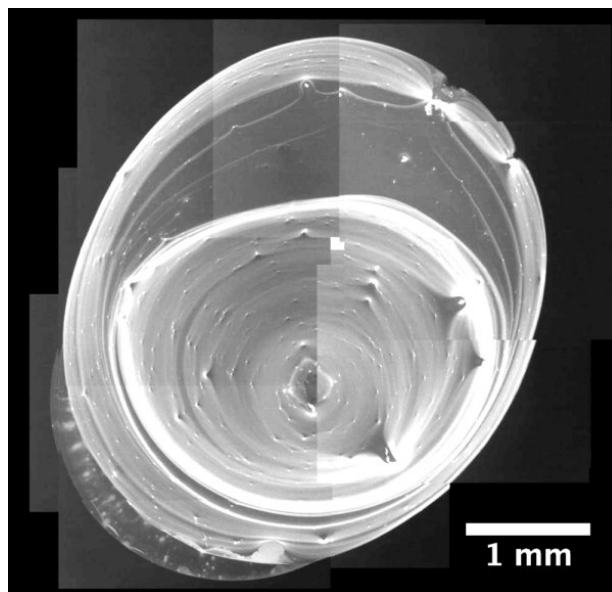


FIGURE 2.11 – Reconstitution de l'empreinte d'une goutte millimétrique contenant des protéines fluorescentes sur une lame de verre silanisée. On distingue aisément le pourtour de la goutte.

La reconstitution de la surface de contact liquide-solide, obtenue par multiples images en microscopie de fluorescence, permet d'observer la présence de protéines adsorbées partout où le liquide a mouillé la surface (Figure 2.11). la différence entre extérieur et intérieur de la goutte indique bien que l'ensemble du solide sous le liquide a été mouillé. Toutefois, l'adsorption de protéines n'est pas homogène. Hormis les points brillants imputables aux résidus liquides après le retrait de la goutte, on observe des bords plus brillants. Cela est caractéristique du dépôt de particules sur une surface solide après observation, observé par Deegan *et al.* [57] pour des solutions colloïdales. Les figures de séchage du liquide sur un substrat mouillant présentent une asymétrie résultant de la dynamique de séchage. L'évaporation étant plus importante le long de la ligne de contact, un écoulement dans le liquide de l'intérieur vers le bord de la goutte s'établit et concentre les particules à cet endroit. Avec nos gouttes chargées en protéines, tout se passe de la même manière, ce qui explique que les bords des empreintes soient plus brillants (en fluorescence). Cette visualisation

est d'autant plus visible quand l'on regarde avec une loupe le bord des empreintes. Sur une surface en PDMS silanisé tout à fait comparable à la surface de verre précédente, le contraste entre la zone non mouillée, le bord de la goutte et l'intérieur de la goutte est excellent (Figure 2.12).

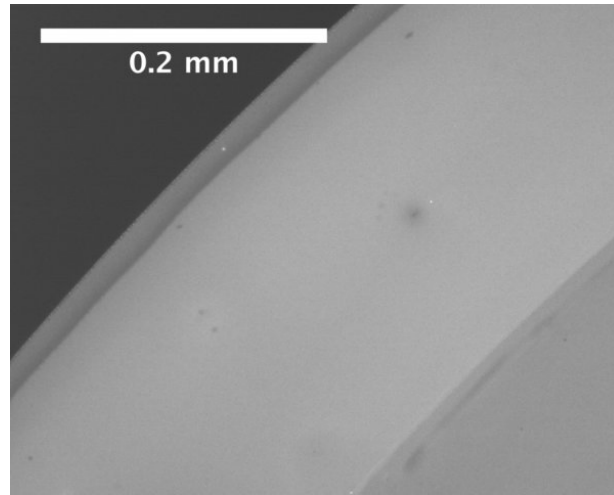


FIGURE 2.12 – Bord de l’empreinte d’une goutte millimétrique sur une surface de PDMS silanisé. L’extérieur de la goutte non mouillée (noir, en haut à gauche) se distingue de l’intérieur de la goutte (gris, en bas à droite). En bord de goutte, une zone brillante témoigne d’une adsorption plus intense, à la manière de l’effet tâche de café [57].

2.3.2 Micropiliers

Prenons maintenant le cas d’une surface hydrophobe pourvue de micro-piliers, obtenue par réplcation d’une surface de silicium micro-texturée par DRIE faite par Mathilde Reyssat [19]. La surface superhydrophobe a ensuite été moulée dans du PDMS. Une résine photoréticulable (NOA81) est coulée sur un tel moule de PDMS puis est réticulée sous UV. On obtient ainsi des forêts de micropiliers en NOA espacés de $10\mu\text{m}$, de hauteur $10\mu\text{m}$ et de diamètre $2.5\mu\text{m}$ (Figure 2.13(a)). Après avoir déposé une goutte chargée en protéines marquées, l’image observée en fluorescence ne fait apparaître des pics que sur des endroits localisés : le haut des piliers (Figure 2.13(b)). Conformément à la description de l’état Cassie, l’adsorption des protéines n’a lieu que sur le haut des textures du solide superhydrophobe, qui seul a été mouillé. L’adsorption de protéines est donc limitée sur ce type de substrat.

Calibration

La tension de surface du liquide est modifiée par la présence de BSA. Niño *et al.* ont étudié l’influence de la concentration de BSA sur la tension de surface d’une solution aqueuse [58]. Ils en ont tiré les données répertoriées dans le tableau 2.1.

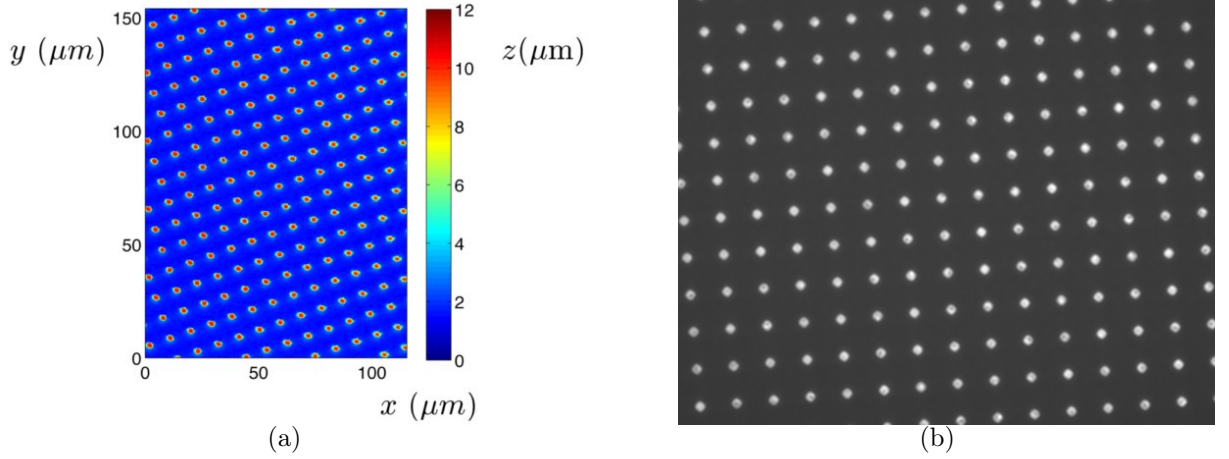


FIGURE 2.13 – (a) Surface munie de micro-piliers en NOA imagée par profilomètre optique. (b) Image en microscopie à fluorescence de l’empreinte d’une goutte chargée en protéines fluorescentes à l’endroit où la goutte était présente. Les spots brillants correspondent au haut des piliers.

[BSA] (g/L)	0	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}
γ (mN/m)	72	61	56	53.5

TABLE 2.1 – Mesures de la tension de surface de solutions de BSA. D’après Niño *et al.* (1998) [58].

Les protéines sont constituées de longues chaînes ayant une partie hydrophile et une partie hydrophobe [50]. Elles ont donc tendance à se placer à l’interface et à réduire la tension de surface. La tension de surface de l’eau est donc abaissée par l’ajout de protéines. Cette réduction est d’autant plus marquée que la concentration en BSA est élevée. Toutefois, la tension superficielle du liquide tend rapidement vers un plateau de l’ordre de 50mN/m. Dans notre étude, nous avons étudié l’influence de [BSA], la concentration en BSA, et de τ , temps d’adsorption pendant lequel le liquide reste en contact avec le solide. Les concentrations étudiées sont : 1, 10, 100 et 1000 mg/L et les temps d’adsorption ont été variés : 5s, 10s, 30s, 1min, 5min, 10min, 1h. Pour chaque concentration, nous imageons l’empreinte de gouttes déposées pour les différents temps τ . Chaque image contient plus de 100 piliers, comme on peut le voir sur la figure 2.13(b). On isole ensuite le profil des spots lumineux en niveaux de gris (NvG) et on fait la moyenne de cette centaine de profils. Une fois retranchée la ligne de base, i.e. le bruit de fond de nos mesures, le profil moyen est tracé pour les différentes concentrations en fonction du temps d’adsorption (Figure 2.14).

A partir de ces profils, on peut noter que l’intensité de fluorescence dépend principalement du temps d’adsorption. La cinétique d’adsorption joue évidemment un rôle sur la quantité de protéines adsorbées, conformément aux résultats de la littérature [59]. De même une concentration plus élevée améliore le contraste des images en augmentant le niveau de gris mesuré. Cependant, quand la concentration et/ou le temps d’adsorption deviennent grands, le maximum d’intensité semble saturer. Il apparaît, en définitive, que

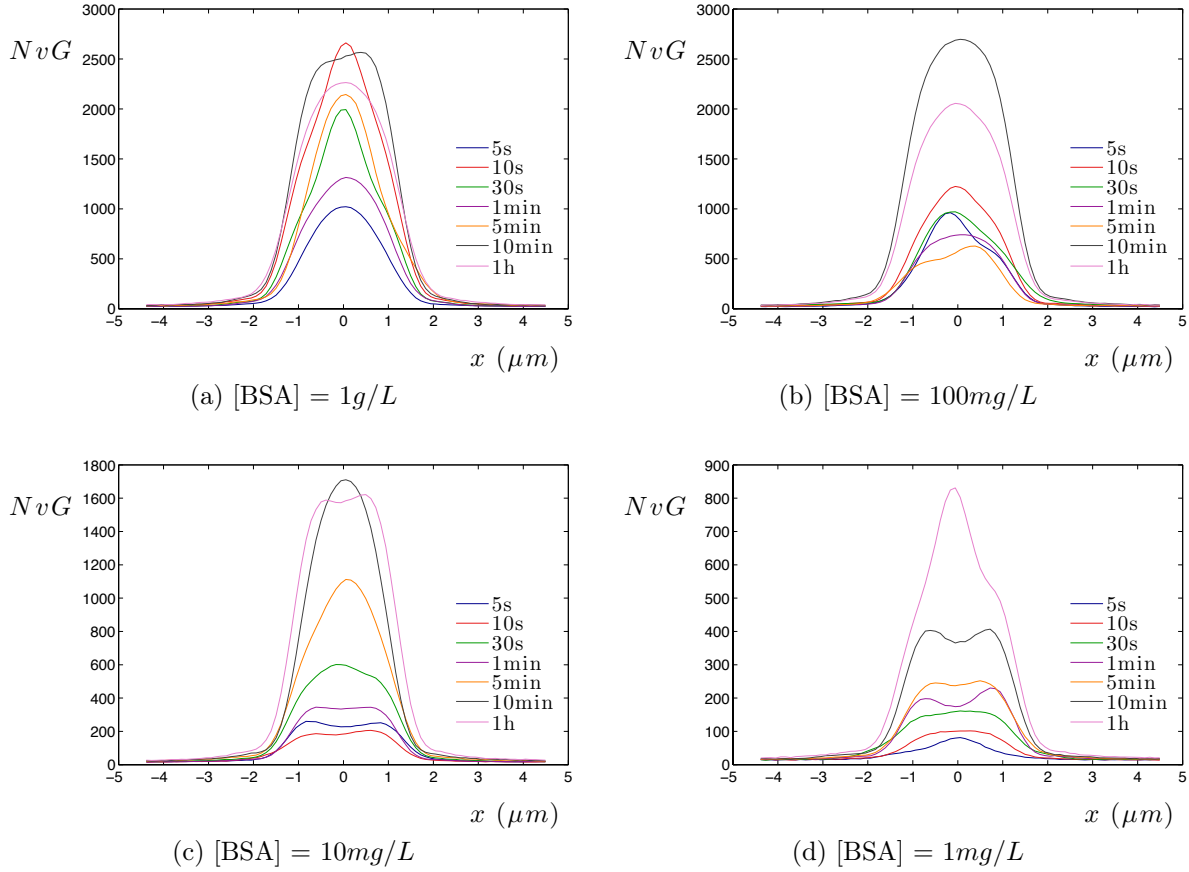


FIGURE 2.14 – Profil (en niveau de gris NvG) d'un spot lumineux moyen représentant un pilier pour différents temps d'adsorption τ . Les courbes sont obtenues pour des concentrations données : (a) [BSA] = 1g/L, (b) [BSA] = 100mg/L, (c) [BSA] = 10mg/L et (d) [BSA] = 1mg/L. Les largeurs des pics sont toujours proches du diamètre des plots $b = 2.5\mu\text{m}$.

pour toutes les combinaisons de [BSA] et de τ testées, le contraste des images est suffisant pour déterminer les zones préalablement mouillées, y compris lorsque le liquide n'a été au contact du solide que quelques secondes. On peut ainsi valider l'état Cassie puisque seul le haut des textures a été mouillé par le liquide. Par ailleurs, à partir de ces motifs, il est possible d'estimer la largeur du pic en prenant la largeur à mi-hauteur des pics lumineux. On obtient ainsi une estimation de la taille des zones mouillées. On trouve alors une largeur de pic proche du diamètre des plots $b = 2.5\mu\text{m}$ (Figure 2.15).

Cette étude permet de rendre quantitative notre technique de visualisation qui ne semble pas dépendre considérablement du temps d'adsorption τ (pour $\tau > 10\text{min}$) et de la concentration en BSA utilisée. Ainsi, cette technique semble un moyen efficace d'estimer la fraction surfacique ϕ_s d'un solide.

Visualisations de défauts

Cette technique permet aussi de révéler des défauts de mouillage. En imageant le bord des gouttes, on voit le contour d'une goutte sur une surface à micropiliers en PDMS (Fi-

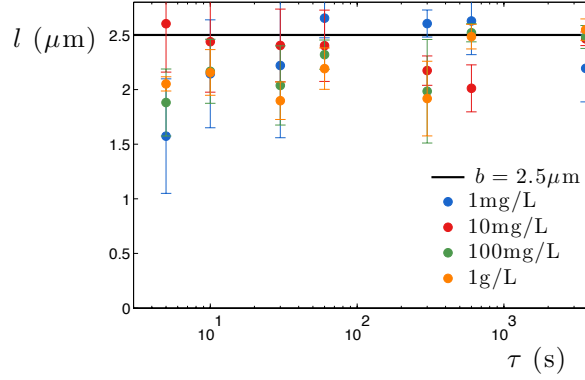


FIGURE 2.15 – Estimation de la largeur des zones mouillées l sur une surface à micropiliers de diamètre $2.5\mu\text{m}$ en fonction du temps τ de résidence du liquide. Chaque point de la courbe représente la moyenne des largeurs à mi-hauteur d’une centaine de profils en niveaux de gris, i.e. d’une centaine de plots. Les barres d’erreur indiquent l’écart-type des mesures. L’influence de la concentration $[\text{BSA}] = 1\text{mg/L}$; 10mg/L ; 100mg/L ; 1g/L n’est pas perceptible. De même, le temps d’adsorption n’a qu’une faible influence sur la détermination de la fraction de surface mouillée.

gure 2.16(a)). Ce contour épouse la forme du réseau et présente donc des arêtes carrées, comme remarqué précédemment dans le cas de surfaces transparentes [60]. Sur cette même image, on note aussi l’existence de nombreux défauts de mouillage. Le réseau est incomplet. Si l’on superpose l’image en fluo et l’image obtenue par transmission (les piliers sont transparents), on comprend que l’ensemble des défauts d’adsorption (en fluorescence) correspond à des défauts des micropiliers (Figure 2.16(b)) : ces surfaces sont parsemées de piliers couchés. Les surfaces en PDMS sont, en effet, sensibles à une étape de démoulage durant laquelle les microplots sont soumis à une contrainte susceptible de les coucher selon le taux de réticulation du PDMS et le soin de l’expérimentateur... A l’aide d’une image de microscope électronique (Figure 2.16(c)), on visualise les piliers ainsi obtenus. Ces piliers sont abîmés, et d’une hauteur effective moindre que celle des piliers restés droits. Posé sur une telle surface, le liquide ne mouille que le haut des piliers verticaux. Comme elle repose sur le haut des textures, la goutte ne voit pas les piliers pliés. Cette technique de visualisation par adsorption de protéines permet donc de déterminer l’ensemble des zones de mouillage et est ainsi capable de révéler les défauts surfaciques. Elle rend donc compte de la fraction surfacique effective. Ainsi, la fraction surfacique mesurée à l’aide de la figure 2.13(b) est de l’ordre de 4% alors que la fraction surfacique attendue, i.e. sans piliers couchés, était d’environ 5%. Comme 20% des piliers sont couchés, la fraction surfacique est réduite d’autant.

2.3.3 Texture aléatoire

Comme on vient de le voir, l’estimation de la fraction surfacique est donc en principe possible sur un substrat hydrophobe à rugosité aléatoire. Nous traitons une lame de verre à

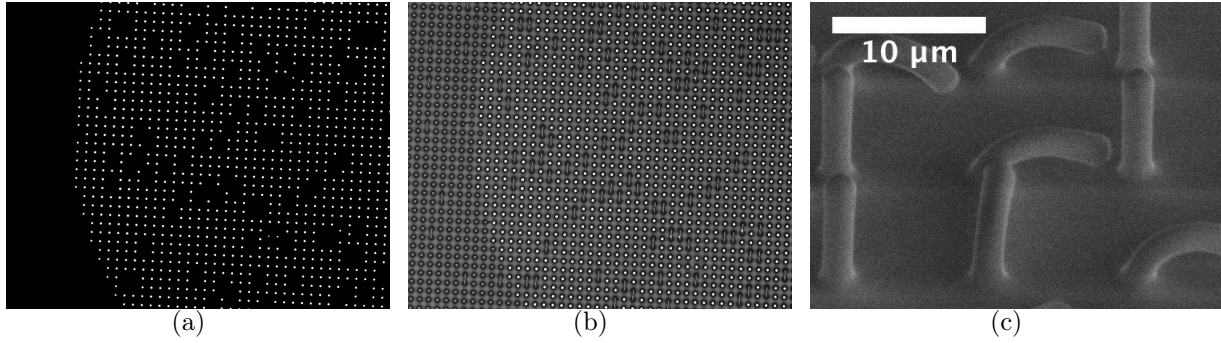


FIGURE 2.16 – (a) Image obtenue en fluorescence (filtre TRITC adapté à la BSA marquée en rhodamine). Les points lumineux sont les zones mouillées par le liquide. L’espacement entre deux points est de $10\mu\text{m}$. (b) Superposition de l’image fluo (cercles blancs) et de l’image de la surface obtenue par microscopie en transparence. Le bord de la goutte est visible sur la gauche de l’image. Les défauts de mouillage sont tous liés à des piliers couchés. (c) Visualisation au microscope électronique à balayage de piliers en PDMS couchés. Image (c) prise par Martin Coux.

l’aide du traitement Glaco décrit dans la partie 2.1.3. Ce traitement présente une rugosité submicronique aléatoire. L’empreinte d’une goutte sur ce substrat conduit à des points brillants désordonnés (Figure 2.17). Ces points sont écartés d’une distance de l’ordre de quelques micromètres et nous renseignent quant à l’absence de zones mouillées étendues. Sur de tels substrats, le liquide est dans l’état Cassie. La faible fraction de solide marquée en fluorescence signale les remarquables propriétés superhydrophobes de ce traitement. Si l’on cherche à estimer une fraction surfacique en binarisant l’image ainsi obtenue, on obtient : $\phi_s \approx 0.5\%$. Si l’on considère que la chimie de surface implique un angle de contact θ_0 d’environ 120° pour une surface lisse, alors, d’après Cassie, l’angle de contact apparent satisfait à l’équation suivante : $\cos\theta = \phi_s \cos\theta_0 - (1 - \phi_s)$. Ainsi, l’estimation de ϕ_s obtenue grâce à l’adsorption de BSA permet de préciser un angle de contact apparent : $\theta \approx 160^\circ$. Cette valeur est comparable aux mesures expérimentales obtenues sur ce solide.

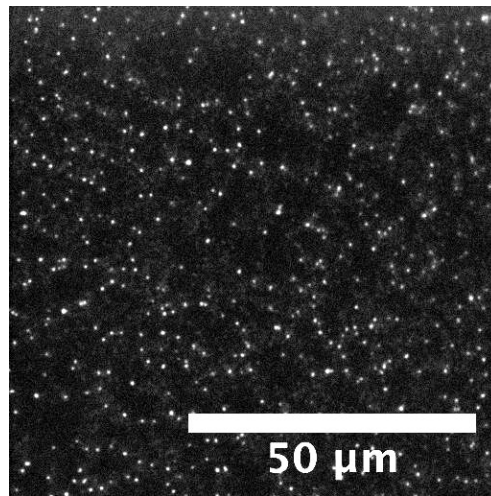


FIGURE 2.17 – Visualisation en fluorescence de l’empreinte d’une goutte marquée à l’aide de BSA rhodaminée ($[BSA] = 1\text{g/L}$) sur un wafer de silicium traité au Glaco.

Par conséquent, la fraction surfacique obtenue sur une surface superhydrophobe aléatoire n'est pas aberrante. Toutefois, il y a une limitation majeure à cette visualisation. La résolution de nos images obtenues par microscopie est largement inférieure à la taille des aspérités du substrat (Figure 2.5). Ainsi, il est délicat d'extraire de la figure 2.17, un aperçu exact des contacts liquide-solide.

2.4 De Cassie à Wenzel : l'empreinte d'une goutte

2.4.1 Décrire la transition

L'étude de la transition Cassie-Wenzel pour une goutte déposée dans l'état Cassie a été la source de nombreux articles. A l'aide de notre technique de visualisation et des différents types de textures dont nous disposons, nous nous proposons de donner un éclairage sur les critères de résistance d'une surface superhydrophobe.

Détermination expérimentale

Le liquide est déposé sur une forêt de micropiliers, il repose sur le haut des textures, tel un fakir. A partir de cette situation, la transition Cassie-Wenzel peut être étudiée en augmentant la pression dans une goutte jusqu'à observer l'empalement. Trois techniques ont été utilisées durant cette thèse :

- la "presse" [27] : la goutte est placée en sandwich entre deux surfaces (Figure 2.18(a)). L'écartement H entre les plaques définit une surpression $\Delta P \sim \gamma(2/H + 1/R)$. Cette technique présente l'avantage de contrôler finement la surpression. Toutefois, H restant de l'ordre du millimètre, les surpressions explorées restent limitées à de faibles valeurs : $\Delta P \lesssim 100\text{Pa}$.
- l'impact [61] : lorsqu'une goutte tombe sur un solide à la vitesse U (Figure 2.18(b)), il s'exerce une surpression inertielle du type $\Delta P \sim \rho U^2$. Cette technique permet d'obtenir des surpressions bien plus élevées. Une goutte millimétrique dans les conditions expérimentales standard a une vitesse terminale d'environ 3m/s [62]. La surpression maximale obtenue lors de l'impact d'une goutte est donc de l'ordre de la dizaine de kPa.
- l'évaporation [19] : en s'évaporant, une goutte diminue de taille (Figure 2.18(c)). La pression de Laplace à l'intérieur d'une goutte augmente lorsque sa taille réduit. En mesurant le rayon R^* pour lequel un volume de liquide passe de l'état Cassie à l'état Wenzel, on peut estimer une surpression critique $\Delta P^* \sim \gamma/R^*$. Cette technique n'induit, a priori, aucune limitation dans les valeurs des surpressions mesurables. Si l'on parvient à observer une goutte suffisamment petite, on peut obtenir des surpressions immenses. Cependant, cette méthode s'avère dépendre énormément des conditions

expérimentales. Les résultats sont, en particulier, très influencés par la présence de poussières sur les surfaces qui ont la fâcheuse tendance à faciliter l'empalement [19]. Ce test expérimental se révèle donc malheureusement peu répétable.

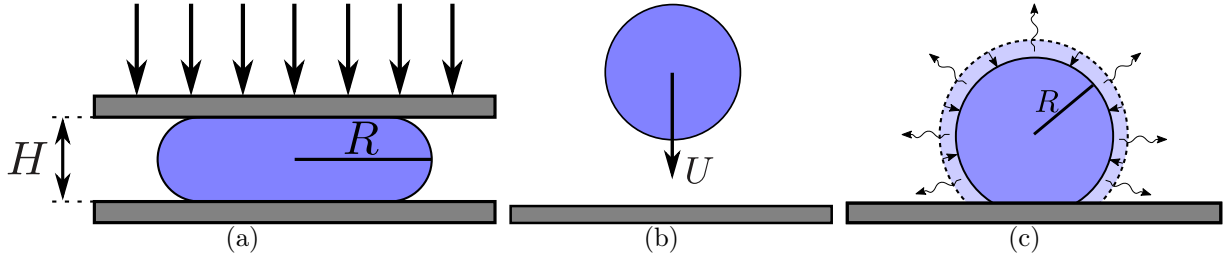


FIGURE 2.18 – Schémas des différentes techniques pour augmenter la pression au sein d'une goutte. (a) Placée en étau entre deux substrats, la goutte subit la surpression $\Delta P \sim \gamma(2/H + 1/R)$. (b) La pression à l'impact d'une goutte sur un solide est d'ordre ρU^2 . (c) L'évaporation du liquide induit la diminution de la taille de la goutte et, par conséquent, l'augmentation de la pression de Laplace γ/R .

Ordres de grandeurs dans la "vraie" vie

La résistance de l'état Cassie est un enjeu essentiel pour les applications industrielles. S'il s'agit d'une surface anti-pluie, l'état Cassie devra supporter l'impact d'une goutte à sa vitesse terminale : la pression critique P^* devra être supérieure à $\rho U^2 \approx 10\text{kPa}$. En ce qui concerne l'application culinaire, les aliments peuvent exercer une force liée au poids qu'ils exercent directement sur le solide. Le cas extrême est celui d'une casserole remplie d'eau. La taille H de la colonne d'eau est alors d'environ 10cm. La pression qui s'exerce sur le solide est donc égale à $\Delta P^* = \rho g H \approx 1\text{kPa}$. De même, lorsqu'une pièce de viande est saisie sur une surface culinaire, il est fréquent d'appuyer à l'aide d'une spatule pour purger l'aliment de sa graisse et favoriser sa cuisson. Une telle force peut être quantifiée en reproduisant la même action sur une balance. On trouve une estimation de la masse qui est comprise entre la centaine de milligrammes et le kilogramme suivant l'intensité et l'identité du cuisinier. La taille d'une spatule étant proche de la dizaine de centimètres, on peut évaluer la surpression comme étant $\Delta P^* = Mg/l^2 \approx 1\text{kPa}$.

2.4.2 Plusieurs modèles

L'aptitude d'une surface superhydrophobe à maintenir un état de Cassie a donné lieu à une profusion d'études. Parmi elles, certaines proposent des modélisations du critère de transition P^* vers l'empalement sur une surface superhydrophobe à plots.

Modèle #1 : Critère de courbure maximale

Soit une goutte d'eau dans l'état Cassie ; considérons que la ligne de contact reste fixée au bord d'un micro-pilier. L'augmentation de la pression dans le liquide induit la courbure

de l'interface liquide, déterminée à l'aide de l'enfoncement δ du liquide entre deux piliers espacés d'une distance l (Figure 2.19). Le rayon de courbure $\mathcal{R}$ de la goutte est tel que : $\mathcal{R}^2 = (\mathcal{R} - \delta)^2 + (l/2)^2$. La courbure de l'interface liquide entre deux plots varie donc comme δ/l^2 . Lorsque la pression augmente, elle croît jusqu'à un point critique : $\delta = h$ pour laquelle le liquide touche le fond des textures et s'empale donc au sein de la porosité du matériau. La surpression critique vaut alors :

$$\Delta P^* \sim \gamma h / l^2 \quad (2.3)$$

Ce modèle, proposé par Reyssat *et al.*, semble pertinent au vu des données expérimentales alors discutées (Figure 2.20(a)). Il suggère que l'empalement est favorisé par de grosses textures.

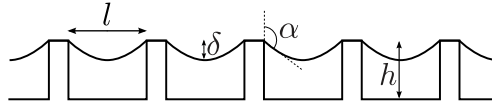


FIGURE 2.19 – Définition des paramètres géométriques l , δ , α et h de l'interface liquide reposant sur des micropiliers.

Modèle #2 : Critère de pression maximale supportée par une forêt de piliers

Bartolo *et al.* décrivent, quant à eux, le critère de résistance d'un réseau de micropiliers. Ils expriment la force de pression s'appliquant sur la forêt de micro-piliers sous la goutte comme étant $F_P = \Delta P \mathcal{A} (1 - \phi)$ avec $\mathcal{A}$ la surface inférieure de la goutte. Ils l'équilibrent à l'aide d'une force capillaire [61]. Cette force capillaire est d'abord calculée pour un pilier unique de diamètre b : $f_c = 2\pi b \gamma \cos \theta$ puis sommée sur l'ensemble des piliers sous la goutte : $F_C = N_p f_c$ pour N_p piliers. En exprimant le nombre de piliers en fonction de la fraction surfacique ϕ , il est alors possible de trouver une surpression critique qui dépend de la fraction surfacique :

$$\Delta P^* \sim b \gamma |\cos \theta| \frac{\phi}{1 - \phi} \quad (2.4)$$

Cette loi semble parfaitement correspondre aux mesures effectuées (Figure 2.20(b)). Ce modèle ne dépend plus d'une courbure locale.

La figure 2.20(b) montre les domaines de validité des deux modèles. Lorsque la hauteur h des plots est petite, la courbure de l'interface est critique. La pression critique la plus petite est celle issue de l'équation 2.3 (modèle #1). Au contraire, quand la hauteur h augmente, l'effet de la courbure devient négligeable. C'est la pression critique prédite par l'équation 2.4 (modèle #2) qui détermine l'empalement.

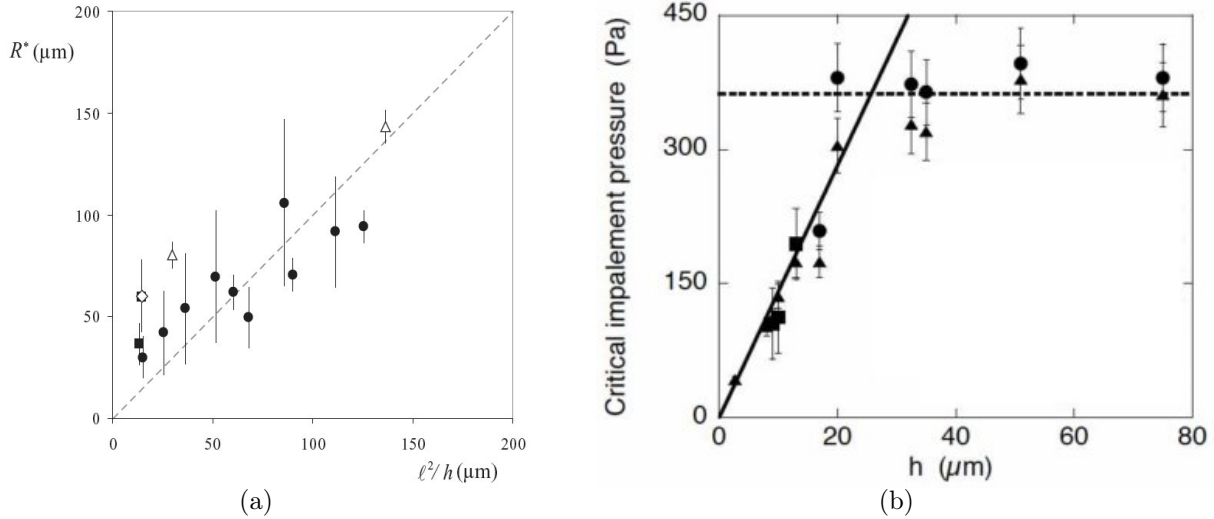


FIGURE 2.20 – Résultats de détermination de la pression critique pour l'état Cassie. (a) Rayons critiques à l'empalement d'une goutte s'évaporant sur des micropiliers. La ligne en pointillés indique une surpression en $\gamma h/\ell^2$ (modèle #1). D'après Reyssat *et al.* (2008) [63]. (b) Pressions d'empalement sur une surface superhydrophobe obtenue lors de l'impact (triangles), de l'évaporation (cercles) et de la compression (carrés) d'une goutte en fonction de la hauteur h des micropiliers. La ligne continue indique une surpression en $\gamma h/\ell^2$ (modèle #1). Les pointillés signalent une surpression en accord avec le modèle #2. D'après Bartolo *et al.* (2006) [61]

2.4.3 Piliers à 2 hauteurs

Pour tester ces deux modèles, nous nous proposons de combiner deux réseaux de plots de hauteurs différentes. Cela devrait nous permettre de juger les deux scénarii discutés dans le paragraphe précédent. En effet, dans le cas du modèle #1, l'empalement se produit entre deux piliers tandis que le scénario #2 prévoit une transition le long des piliers. L'utilisation d'un second réseau de plots permet donc de juger quel mécanisme est le plus crédible. En effet, dans le cas du critère de la courbure maximale avant empalement, le second réseau de plots permettrait d'empêcher le mouillage du bas des textures.

Fabrication

Afin de créer de tels substrats, il suffit de combiner les étapes de lithographie présentées dans la partie 2.1.2. On spincoate une couche de résine SU8 d'épaisseur contrôlée h_1 sur un wafer de silicium (Figure 2.21, étape 1). Puis, à l'aide d'un masque, on insole la résine à quelques endroits particuliers (Figure 2.21, étape 2). Après des étapes de réticulation thermique et de développement, on crée un premier réseau de plots (Figure 2.21, étape 3). On procède alors à la création du second réseau en suivant les mêmes étapes. En premier lieu, un spin-coating noie le premier réseau de micropiliers dans une couche de résine d'épaisseur h_2 (Figure 2.21, étape 4). Il est alors possible d'ajouter au procédé de lithographie une étape d'alignement qui décale le masque au centre de la matrice déjà

réticulée (Figure 2.21, étape 5). Ainsi, l'insolation permet la formation d'un réseau de plots positionnés au centre du réseau précédent.

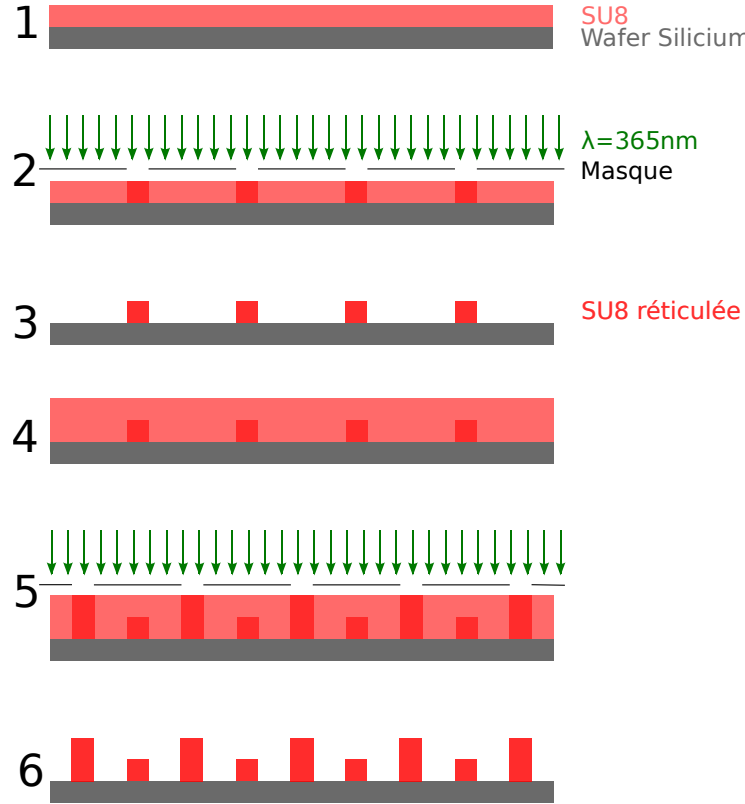


FIGURE 2.21 – Principe d'une lithographie à 2 hauteurs, en enchaînant deux lithographies consécutives. Les étapes 1 et 4 sont des étapes de spin-coating. L'insolation se fait à l'aide d'un masque (2 et 4). La seconde insolation est couplée à l'alignement et le décalage du masque face au motif déjà réticulé. Enfin, la résine est réticulée et développée (3 et 6).

Il est alors possible de définir les paramètres géométriques de la surface, à savoir les hauteurs h_1 et h_2 , les diamètres b_1 et b_2 des piliers ainsi que l'espacement λ_1 et λ_2 de chaque réseau (Figure 2.22). Par ailleurs, une autre dimension peut être introduite, c'est la distance entre piliers les plus proches, notée L .

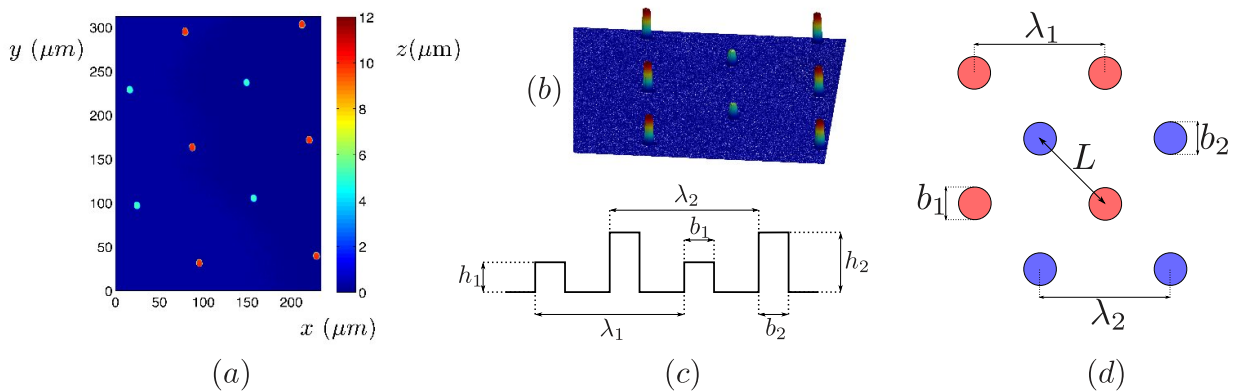


FIGURE 2.22 – Visualisations par interférométrie d'une surface à réseaux doubles de micropiliers. Image 2D (a) et 3D (b). Définition des paramètres géométriques des réseaux de plots (c) et (d).

On obtient ainsi des surfaces en SU8 qu'il s'agit ensuite de répliquer à l'aide d'un moule en PDMS. On peut ainsi créer de multiples copies de cette surface en utilisant la résine photoréticulable NOA81 comme décrit dans la partie 2.1.2. On obtient des surfaces à micropiliers telles que celle imagée dans la figure 2.22.

Empreinte d'une goutte

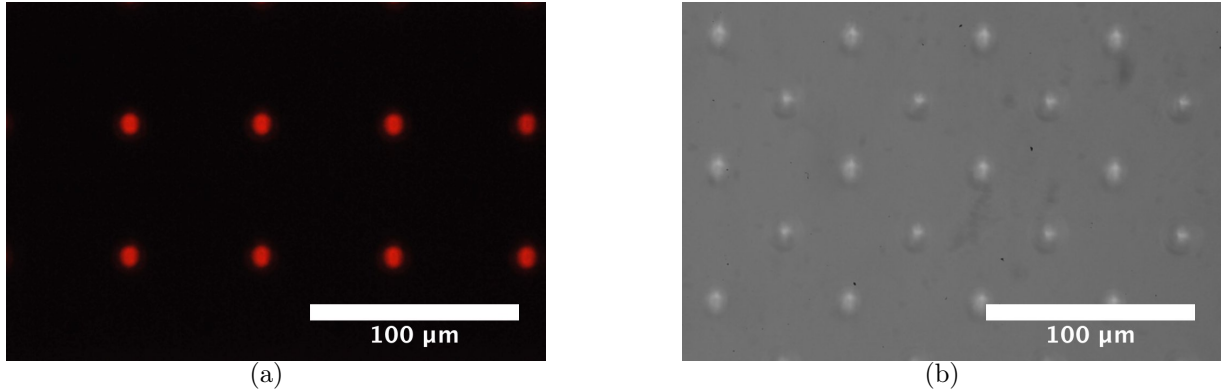


FIGURE 2.23 – (a) Image en fluorescence de l’empreinte d’une goutte sur une surface munie de deux réseaux carrés de plots de hauteurs $5\mu\text{m}$ et $10\mu\text{m}$. (b) Image par transparence de la même zone. Seuls les piliers les plus hauts ont été mouillés par le liquide.

Une goutte posée sur un substrat munie de deux réseaux entremêlés de piliers de hauteurs différentes h_1 et h_2 . On fixe le diamètre des piliers $b = 10\mu\text{m}$, l’espacement $\lambda_1 = \lambda_2 = 63\mu\text{m}$ et la hauteur $h_2 = 10\mu\text{m}$ des plots les plus hauts. Dans le cas d’un écart de hauteur $\Delta h = h_2 - h_1 = 5\mu\text{m}$, une goutte millimétrique est en état Cassie. L’empreinte d’une goutte chargée en protéines révèle que le liquide ne touche que le haut des textures. Lorsqu’on appuie sur le liquide à l’aide d’une presse, la goutte passe dans l’état Wenzel au-delà de 150Pa . Si l’on se place juste avant la transition Cassie-Wenzel, l’empreinte d’une goutte de BSA montre que seul un réseau est mouillé par le liquide (Figure 2.23). Par conséquent, dans cette situation-là, le scénario #2 semble plus crédible que le scénario #1. Une fois la goutte soumise à une pression supérieure à celle nécessaire à franchir le premier réseau de hauteur h_2 , le liquide s’empale. Le second réseau ne permet pas à l’eau de se maintenir dans un état Cassie intermédiaire, comme semblait le suggérer le mécanisme #1.

Toutefois, lorsque la différence de hauteurs entre les deux réseaux de piliers est de moindre importance, l’observation est alors très différente. Pour des piliers de hauteur $h_1 = 8\mu\text{m}$ et $h_2 = 10\mu\text{m}$, la différence de hauteur $\Delta h = 2\mu\text{m}$ n’est pas suffisante pour ne pas mouiller le second réseau lorsque la goutte est déposée sur le substrat. Une telle observation peut être faite sur une surface transparente en regardant l’interface liquide-solide (Figure 2.24). Ici, l’ajout d’un second réseau ne permet pas de protéger la surface superhydrophobe lors des étapes de presse mais modifie l’état Cassie dès le dépôt du liquide.

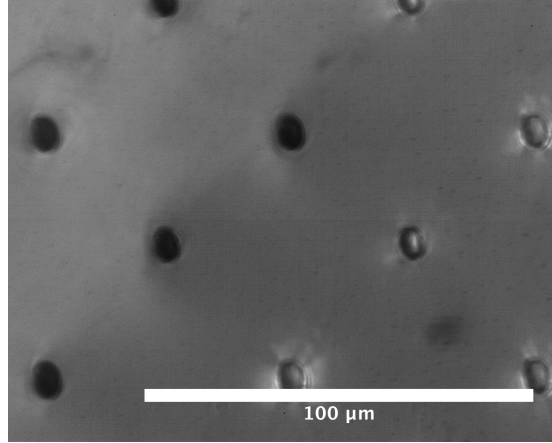


FIGURE 2.24 – Observation par microscopie inversée du bord d'une goutte posée sur un substrat à double réseau de micropiliers de hauteurs respectives 8 et 10 μm . Le bord de la goutte suit la diagonale de l'image. Les points noirs signalent le contact (en haut, à gauche) entre liquide et solide. Le haut des piliers reste clair lorsqu'il est au contact de l'air (en bas, à droite). A gauche, les deux réseaux entremêlés sont donc mouillés.

Transition Cassie-Wenzel

Si l'on varie l'espacement entre piliers, on peut estimer les pressions critiques P^* d'empalement d'une goutte millimétrique sur une surface à l'aide des trois techniques décrites précédemment. Les résultats sont tracés en fonction du modèle #2 (Figure 2.25).

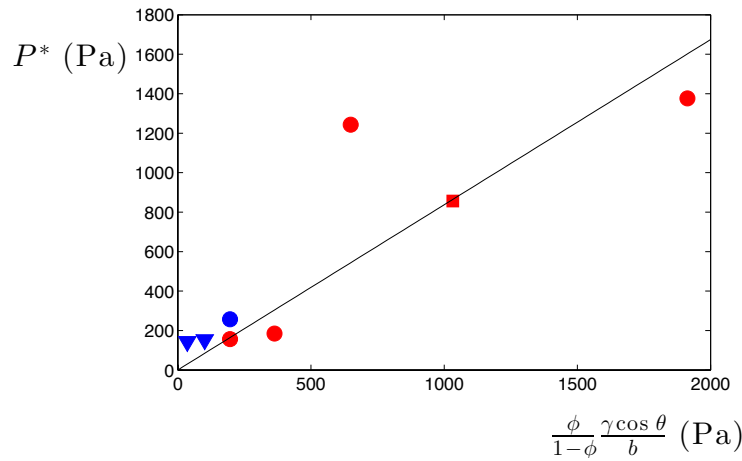


FIGURE 2.25 – Mesures des pressions d'empalement P^* en fonction de l'équation 2.4. Le paramètre numérique est environ égal à 0.84. Les mesures ont été effectuées sous presse (bleu) et lors d'impacts (rouge). Les résultats ont été obtenus sur des solides à simple réseau de micropiliers de diamètre 2.5 μm et de hauteur 10 μm (carré), sur des réseaux doubles de plots de diamètre 2.5 μm et de hauteur 5 μm et 10 μm (cercles) et sur des réseaux doubles de même hauteur mais de diamètre 10 μm (triangles).

Les résultats semblent à peu près suivre le modèle #2. Or, sur la figure 2.25 sont représentés des résultats obtenus à la fois pour des surfaces à double réseau de plots et pour des réseaux simples. Ainsi, les doubles hauteurs ne semblent pas améliorer la résistance de l'état Cassie, conformément aux observations des empreintes de gouttes. Les plots les plus

petits ne sont mouillés par le liquide que quand il s'empale. Cette observation et les mesures correspondantes semblent une preuve supplémentaire, pour les géométries testées, de la validité du modèle #2 qui, contrairement au modèle #1, prédit que le second réseau de plots n'apporte rien. Il nous faudrait diminuer les hauteurs des deux réseaux pour espérer retrouver le domaine de validité du modèle #1.

2.4.4 État Cassie sur une rugosité submicronique

L'étude de la transition Cassie-Wenzel sur des surfaces à micropiliers met en évidence un défaut majeur de ce type de substrat. Pour les paramètres géométriques testés, le liquide s'empale sur une forêt de micropiliers pour des pressions de l'ordre du kPa, i.e. proches de l'usage que l'on souhaite en faire. Consolider un réseau de micropiliers avec une seconde rugosité comparable ne semble pas forcément améliorer la résistance d'une surface superhydrophobe.

L'utilisation de la rugosité submicronique aléatoire fournie par le traitement Glaco permet de s'affranchir de cette potentielle limitation. En effet, une surface traitée au Glaco soumise à l'impact d'une goutte millimétrique ne verra jamais l'empalement. La vitesse terminale d'une goutte millimétrique dans l'air peut être estimée en équilibrant traînée de la goutte $\rho_a U^2 R^2$ et poids de la goutte $\rho g R^3$: U est alors de l'ordre de 3m/s [62]. La pression inertielle qui s'applique sur la surface lorsque le liquide touche le solide est alors de l'ordre de $\rho U^2 \approx 10\text{kPa}$. Par ailleurs, l'évaporation sur un solide traité au Glaco n'a pas clairement montré un empalement de petites gouttes dans l'état Wenzel. L'utilisation d'une rugosité à petite échelle semble donc un remède efficace à l'empalement des gouttes. Cela est principalement dû à la taille des textures du traitement Glaco, qui s'avère donc être un excellent candidat pour les critères de stabilité de l'état fakir d'une surface culinaire.

Chapitre 3

Superhydrophobie en température : du contact à la lévitation

Sommaire

3.1	De la condensation à la lévitation	52
3.1.1	Condensation	52
3.1.2	Évaporation	54
3.1.3	Ébullition	55
3.1.4	Lévitation	56
3.2	Non-adhésion superhydrophobe et température	57
3.2.1	Hystérésis d'une surface superhydrophobe	58
3.2.2	D'autres surfaces superhydrophobes	61
3.2.3	Influence de la température de la goutte	64
3.2.4	Température d'une goutte	65
3.3	Domaines d'adhésion	65
3.3.1	Où l'on reparle de condensation	66
3.3.2	Production de vapeur	68
3.3.3	Où l'on reparle de lévitation	70
3.4	Conclusion : la "caléfaction froide"	70

3.1 De la condensation à la lévitation

Comme nous l’avons décrit au cours du chapitre précédent, les surfaces superhydrophobes possèdent des propriétés remarquables de non-adhésion. Cette caractéristique est due au très faible contact entre le substrat et le liquide en état Cassie. Dans ce chapitre, nous nous proposons d’étudier l’influence de la température sur cette non-adhésion.

3.1.1 Condensation

Buée et rosée

Les effets thermiques peuvent influencer considérablement les phénomènes de mouillage. Un exemple est la condensation de gouttelettes que l’on observe sur une surface froide. Dans des situations de la vie quotidienne, nous pouvons ainsi contempler des figures de souffle sur le couvercle d’une casserole d’eau bouillante ou lorsque notre souffle chaud rencontre une surface à température ambiante. Dans la nature, le même mécanisme est à la source de la rosée. L’air humide du petit matin étant plus chaud que les feuilles rafraîchies par la nuit, des quantités importantes d’eau se condensent sur les plantes et autres surfaces refroidies depuis le soir (Figure 3.1).



FIGURE 3.1 – Image de rosée sur de l’herbe.

La formation de la rosée est un phénomène très étudié. Certains travaux détaillent la formation et la croissance de la condensation sur une surface [64, 65] (Figure 3.2). Si la température de la surface est inférieure au point de rosée, on observe une telle condensation. Cette température critique T_d est définie par l’égalité entre pression partielle de la vapeur et pression de vapeur saturante $p_v(T_{atm}) = p_{sat}(T_d)$. Elle dépend principalement de la température de l’atmosphère et du taux d’humidité. Le point de rosée T_d augmente avec la température atmosphérique T_{atm} (Figure 3.3(a)) et avec l’humidité relative RH généralement exprimée en pourcentage et définie comme le rapport de la pression partielle de la vapeur sur la pression de vapeur saturante (Figure 3.3(b)).

De nombreuses études s’intéressent à la récupération de rosée pour alimenter en eau des zones arides [67]. A cette fin, l’influence du mouillage et de la rugosité de la surface est scrutée avec beaucoup d’attention [68]. En effet, utiliser les propriétés de non-adhésion des

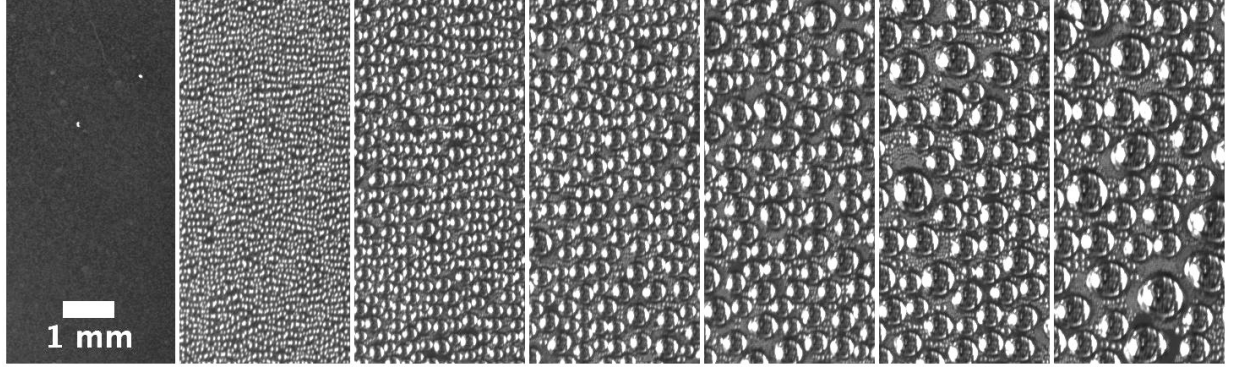


FIGURE 3.2 – Croissance de buée sur un wafer de silicium à 5°C dans une atmosphère à 33°C et 50% d’humidité relative. L’intervalle de temps entre deux images est de 7 minutes et 30 secondes. Photos prises par Pierre-Brice Bintein.

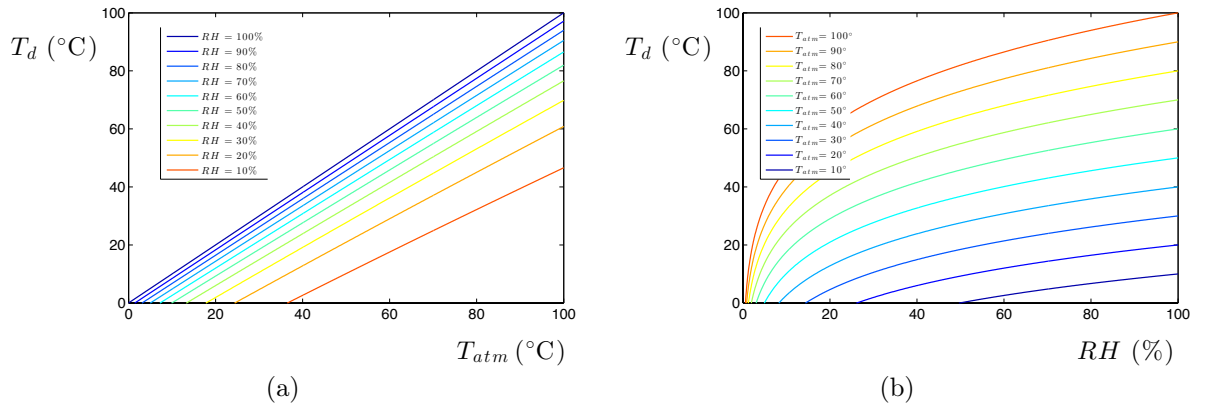


FIGURE 3.3 – A l’aide des lois théoriques formulées dans la littérature [66], il est possible de tracer la température de rosée T_d en fonction de la température atmosphérique T_{atm} à humidité relative fixée (a), ou le point de rosée en fonction de l’humidité relative RH à température atmosphérique constante (b).

surfaces superhydrophobes pour drainer plus rapidement le liquide ainsi collecté est une stratégie de récupération envisagée. Toutefois, la buée formée sur une surface hydrophobe micro-texturée semble quasi-systématiquement dans l’état Wenzel [68,69]. Il apparaît donc qu’une surface superhydrophobe perd ses capacités de non-adhésion lors de la condensation.

Goutte chaude superhydrophobe

De manière similaire, lorsqu’une goutte d’eau chaude est déposée sur une surface superhydrophobe, elle tombe généralement dans l’état Wenzel [70]. Cette perte des propriétés de non-adhésion des surfaces superhydrophobes s’explique par la condensation de la vapeur produite par l’évaporation des gouttes chaudes [71] : en s’approchant de la surface, la vapeur qui entoure le liquide chaud se condense sur le substrat. Cette condensation induit donc un état de type Wenzel sur le solide rugueux et l’adhésion liquide-solide s’en trouve fortement affectée (Figure 3.4). En effet, il est possible de mesurer les angles de contact pour des gouttes posées à température T_g sur un substrat dont la température est

fixée $T_s = 20^\circ\text{C}$ (Figure 3.4(a)). On augmente progressivement T_g ($\Delta T = T_g - T_s$), ce qui engendre une diminution spectaculaire de l'angle de recul θ_R dès que $\Delta T > 0$ tandis que l'angle d'avancée θ_A reste, quant à lui, constant. L'angle de recul passe, par exemple, d'une valeur d'environ 160° à une valeur de 140° pour $\Delta T = 10^\circ\text{C}$. L'hystérésis d'angle de contact (Figure 3.4(b)) subit donc une augmentation conséquente. Une goutte dont la température est supérieure de 10°C à celle de son substrat verra son adhésion croître d'un facteur 40 par rapport au cas isotherme. Pour des ΔT plus élevés, l'hystérésis d'angle de contact continue de progresser. Afin de réduire [72] ou d'annihiler [73] cette augmentation d'adhésion, il est alors nécessaire d'adapter le design des textures hydrophobes. Par exemple, Mousterde *et al.* [73] ont récemment montré que diminuer l'échelle de taille des micropiliers permet de réduire cet effet.

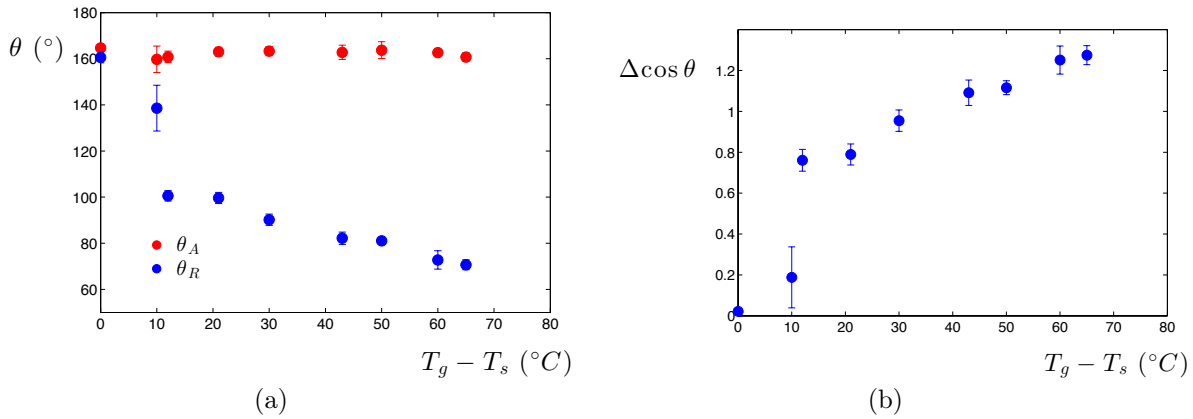


FIGURE 3.4 – (a) Mesures de l'angle d'avancée θ_A (en rouge) et de recul θ_R (en bleu) en fonction de la température T_g d'une goutte d'eau posée sur un substrat traité au Glaco et thermostaté à $T_s = 20^\circ\text{C}$. (b) Estimation de l'hystérésis $\Delta \cos \theta$. Quand le liquide est plus chaud que le substrat, l'adhésion augmente considérablement, autour de $\Delta T \approx 10^\circ\text{C}$.

Ainsi, lorsque la température de la surface est plus faible que la température du liquide déposé, l'adhésion d'une goutte d'eau sur une surface superhydrophobe augmente généralement de manière spectaculaire.

3.1.2 Évaporation

Une goutte d'eau millimétrique posée sur un solide à température ambiante s'évapore lentement, et disparaît après quelques minutes [74]. Lorsque la température est faible devant la température d'ébullition du liquide, l'évaporation est, en effet, limitée par la diffusion des molécules de vapeur à travers l'air ambiant [75], ce qui a pour conséquence de ralentir considérablement l'évaporation. Toutefois, d'autres paramètres influencent ce phénomène tels que, bien évidemment, la température, l'humidité mais aussi la mouillabilité du substrat. Sur une surface superhydrophobe, l'évaporation est ralentie par la faible conductivité thermique d'un matériau qui minimise sa surface de contact avec le liquide et entretient

un film d'air au sein de la porosité de ses textures. Sur ces matériaux, toutefois, les gouttes voient leur taille diminuer jusqu'à atteindre une taille pour laquelle, elles s'empalent sur la surface superhydrophobe dans l'état Wenzel [19]. Ainsi, l'évaporation sur une surface superhydrophobe conduit généralement à un état d'adhésion. Il existe cependant des moyens de contrer cet empalement, au moyen de textures en forme de champignons dont la géométrie ré-entrante assure un comportement superomniphobe [76] : do Nascimento *et al.* ont récemment mis en évidence la grande stabilité de l'état Cassie sur de tels substrats lors de l'évaporation [77].

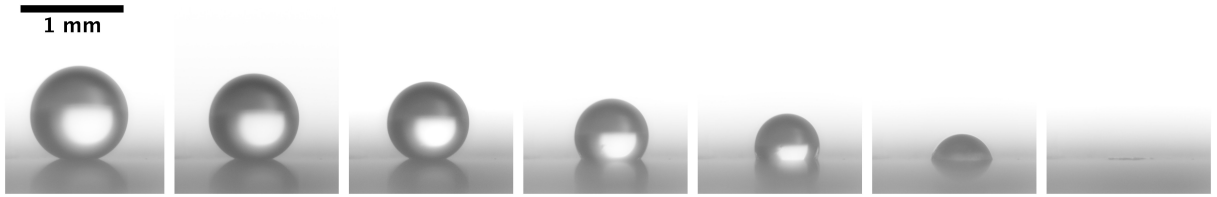


FIGURE 3.5 – Evaporation à température ambiante ($T = 23^\circ\text{C}$) d'une goutte d'eau sur une surface superhydrophobe à micro-piliers. L'intervalle de temps entre deux images est de 2 minutes et 15 secondes. La goutte, originellement sphérique dans l'état Cassie, voit sa taille se réduire jusqu'à son empalement dans les textures (à partir de l'image centrale) : c'est l'état Wenzel.

3.1.3 Ébullition

L'évaporation d'une goutte d'eau posée sur une surface est naturellement accélérée lorsque le solide est chauffé, et plus encore au-delà du point d'ébullition. Une goutte d'eau posée sur une surface hydrophile chauffée à 120°C se met à bouillir comme le montre la figure 3.6.

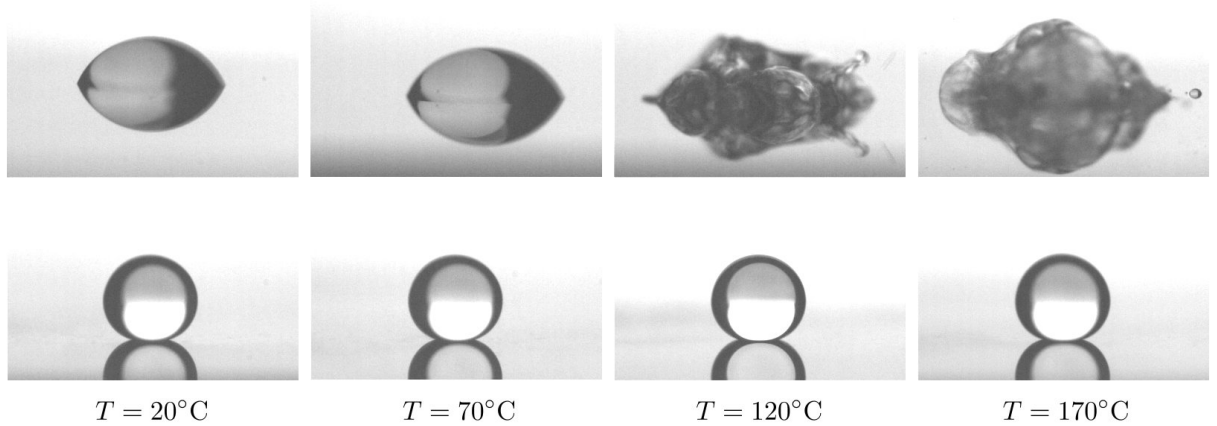


FIGURE 3.6 – Goutte d'eau millimétrique sur une surface hydrophile (wafer de silicium, en haut) et sur une surface superhydrophobe (wafer traité au Glaco, en bas) à différentes températures T . La forme de la goutte dans l'état Cassie ne semble pas varier avec la température. En outre, l'eau, sur un tel substrat, ne bout pas au-dessus de 100°C . Les photos sont prises quelques millisecondes après le dépôt du liquide.

On constate en revanche que l'ébullition disparaît sur une surface superhydrophobe, dans la même gamme de températures (Figure 3.6). Dans ce contexte, on peut s'intéresser au temps de vie τ d'une goutte, i.e. au temps que met une quantité donnée de liquide à s'évaporer totalement (Figure 3.7). En vue de conserver les volumes d'eau sur la surface durant toute leur persistance, nous les piégeons à l'intérieur d'anneaux en laiton eux-mêmes traités superhydrophobes. Ces anneaux retiennent la goutte sans influencer la dynamique d'évaporation de manière perceptible. Nous répétons l'expérience pour un minimum de 5 gouttes. Les mesures reportées sur la figure 3.7 sont les valeurs moyennes ainsi obtenues. Les barres d'erreur sont évaluées à l'aide de l'écart-type de nos mesures expérimentales.

Posée sur une surface hydrophile, une goutte millimétrique verra son temps d'évaporation τ diminuer à mesure que la température T de la plaque croît. En-deçà de 100°C, la durée de vie d'une goutte non-mouillante est largement supérieure à celle d'une goutte mouillante. Cet écart conséquent s'explique par la plus faible surface de contact entre liquide et solide, du fait du non-étalement de l'eau sur un matériau superhydrophobe. Comme expliqué dans le paragraphe précédent, l'évaporation d'une goutte est ralentie par l'usage d'un substrat non-mouillant.

Dans le cas hydrophile, pour une température légèrement supérieure à 100°C, tout le liquide disparaît quasi-immédiatement du fait de l'ébullition. Sur une surface superhydrophobe, le temps de vie d'une goutte décroît continuellement avec la température, sans que τ n'atteigne jamais une valeur presque nulle. A 130°C, par exemple, la durée d'existence d'une goutte de 20 μ L posée sur une surface superhydrophobe est supérieure à 2 minutes alors qu'elle n'est que d'une fraction de seconde dans le cas hydrophile. Ces valeurs élevées de τ sont la signature de l'absence d'ébullition au sein d'une goutte posée sur une surface superhydrophobe.

Par ailleurs, au-dessus de 200°C, on peut observer que les deux courbes de temps de vie convergent vers une valeur supérieure à la minute. Le régime d'évaporation est alors tout à fait différent. Les gouttes d'eau alors caléfiées lévitent sur un film de vapeur, comme nous l'avons décrit dans le chapitre 1, partie 1.2.3. Dès lors, l'évaporation ne dépend plus de la nature du support.

3.1.4 Lévitiation

Sur une surface hydrophile, au-dessus de 200°C, le temps de vie τ d'une goutte redevient conséquent. La goutte est isolée de son substrat chaud par une mince couche de vapeur, c'est l'effet Leidenfrost [29]. Les temps de vie sur une surface hydrophile et sur un substrat superhydrophobe sont alors identiques. Toutefois, si la transition brutale entre régime d'ébullition et régime de caléfaction est brutale dans le cas hydrophile, l'évolution du régime de non-ébullition superhydrophobe à l'état caléfié semble, en revanche, continue. La mesure du temps de vie permet donc de définir une température de Leidenfrost T_L d'en-

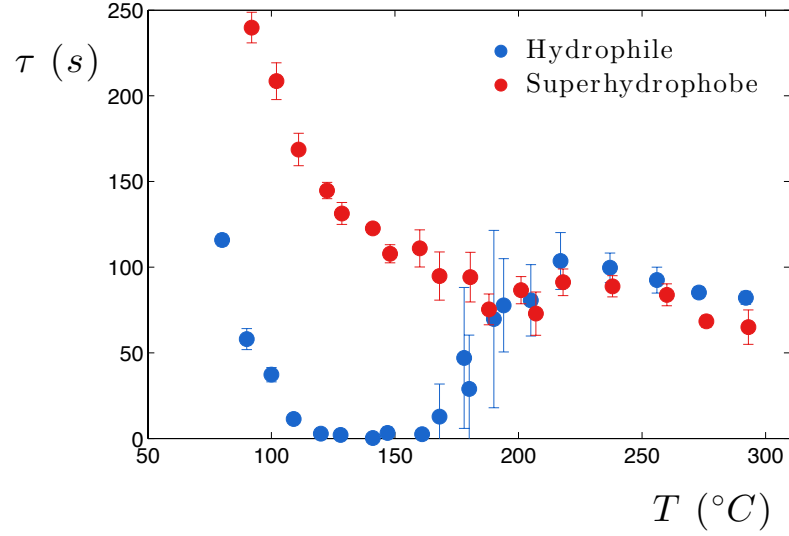


FIGURE 3.7 – Temps de vie d’une goutte d’eau de 20 μL en fonction de la température T du substrat, soit hydrophile (laiton, points bleus), soit superhydrophobe (laiton traité au Glaco, points rouges).

viron 200°C pour une surface hydrophile. Au contraire, sur une surface superhydrophobe, il est difficile d’extraire de ces relevés expérimentaux une température critique de lévitation du liquide.

Vakarelski *et al.* se sont intéressés à l’influence de la mouillabilité sur la température critique T_L [78]. En immergeant dans un bain d’eau thermostaté à 100°C une bille d’acier hydrophile préalablement chauffée à 380°C, ils observent la déstabilisation du film de vapeur pour une température de l’ordre de 200°C. En reproduisant l’expérience pour une bille d’acier traitée superhydrophobe, le film de vapeur se maintient jusqu’à la fin de l’expérience (Figure 3.8). Par conséquent, la température critique pour l’effet Leidenfrost semble être considérablement réduite sur un substrat non-mouillant. Au vu de la stabilisation du film de vapeur pendant toute la durée de l’expérience, Vakarelski *et al.* suggèrent que le traitement superhydrophobe permet d’abaisser la température de Leidenfrost jusqu’à la température d’ébullition de l’eau $T_b = 100^\circ\text{C}$.

3.2 Non-adhésion superhydrophobe et température

En terme d’adhésion, les effets thermiques ont donc des influences variées sur les surfaces superhydrophobes. Si la condensation et l’évaporation peuvent mener à la perte des propriétés inhérentes à l’état Cassie, ces surfaces non-mouillantes permettent aussi de réduire la température critique de lévitation. Au cours de cette sous-partie, nous nous proposons de mesurer l’adhésion d’une goutte d’eau sur une surface superhydrophobe en fonction de la température pour juger de ces différents scénarios.

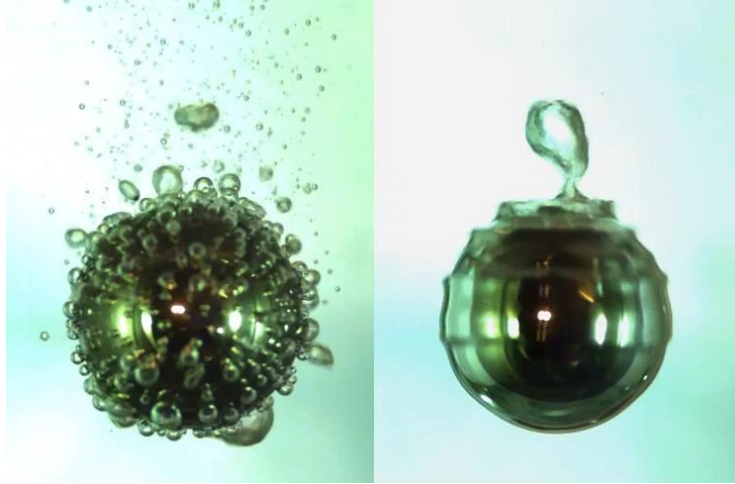


FIGURE 3.8 – Billes d’acier hydrophile (à gauche) et superhydrophobe (à droite) refroidies dans un bain d’eau thermostaté à 100°C. Le film de vapeur présent dans les deux situations se déstabilise au profit du régime d’ébullition dans le cas hydrophile tandis qu’il est stabilisé par le traitement superhydrophobe. Image issue de Vakarelski *et al.*, 2012 [78]

3.2.1 Hystérésis d’une surface superhydrophobe

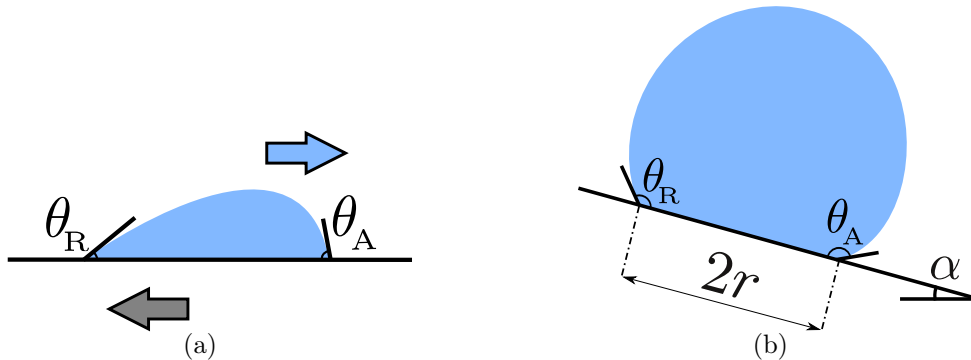


FIGURE 3.9 – Deux techniques de mesures de l’hystérésis d’angle de contact : (a) visualisation directe des angles d’avancée et de recul lors du mouvement d’une goutte sur son substrat et (b) estimation de l’angle critique de dévalement, ou "angle de tilt", pour une goutte de volume donné.

L’adhésion d’une goutte d’eau sur une surface est déterminée par l’hystérésis d’angle de contact $\Delta\cos\theta = \cos\theta_R - \cos\theta_A$ (Chapitre 1, Partie 1.1.1). Cette hystérèse est une propriété intrinsèque au système liquide-solide considéré. Mesurer cette adhésion peut se faire via différentes techniques. Il est notamment possible de mesurer directement les angles de contact θ_A d’avancée et θ_R de recul en déplaçant lentement une goutte sur son substrat (Figure 3.9(a)) [19]. On peut aussi estimer l’inclinaison minimale α , dite de tilt, pour laquelle un volume d’eau donné dévale une pente. Enfin, une dernière technique consiste à utiliser un tensiomètre [79] pour mesurer l’hystérésis. Durant notre étude, nous avons procédé à des mesures d’angles de contact ainsi qu’à des expériences de tilt.

Mesures des angles de contact

Pour évaluer les angles de contact d'avancée et de recul sur un solide superhydrophobe, on déplace à l'aide d'une vis micrométrique la surface non-mouillante sur laquelle est posée une goutte accrochée à une aiguille. La visualisation du déplacement relatif du liquide sur son substrat se fait à l'aide d'un banc Kruss DSA 25 et fait apparaître l'asymétrie de la goutte (Figure 3.10(a)). Toutefois, mesurer des angles de contact sur une surface de laiton traitée au Glaco (Chapitre 2, Figure 2.5) s'avère délicat. Le traitement au Glaco assure à température ambiante des angles de contact très élevés $\theta_A \approx 165 \pm 1^\circ$ et $\theta_R \approx 160 \pm 2^\circ$. L'hystérésis de ce substrat est, par conséquent, remarquablement faible. Lorsque le solide est chauffé, les angles de contact varient peu mais une augmentation de l'angle de recul semble perceptible au-delà de 100°C (Figure 3.10(b)). Toutefois, dans cette gamme d'angle de contact, les erreurs de mesure sont de l'ordre de grandeur des variations discutées. En effet, quand la goutte est excessivement non-mouillante, il est difficile de faire le tri, au niveau de la ligne triple, entre angle de contact local [46] et aplatissement de la goutte sous l'effet de son poids [23]. Par conséquent, une estimation de l'hystérésis d'angle de contact menée via des visualisations directes nous renseigne, certes, quant au caractère anti-adhérent des surfaces superhydrophobes ($\Delta \cos \theta \approx 3.10^{-2}$) mais ne saurait appréhender avec la précision nécessaire l'influence de la température sur cette propriété.

Angles de tilt

Afin de discuter plus quantitativement l'hystérèse de l'angle de contact, on incline la surface et on mesure l'angle de tilt α pour lequel une goutte d'eau de volume Ω donné dévale la pente. Dans cette optique, nous lançons les gouttes dans la direction opposée à la pente avec une vitesse très faible. Cela nous permet de déterminer l'angle critique entre le cas de l'arrêt de la goutte sur le solide et le cas où elle rebrousse chemin et dévale subséquemment. Nous mesurons cet angle critique α à l'aide d'un inclinomètre précis à 0.05° dans la gamme d'angles mesurés. Nous reproduisons cette mesure pour différents volumes de gouttes et pour plusieurs températures du support (Figure 3.11(a)). On remarque que d'infimes inclinaisons sont suffisantes pour détacher du solide de faibles quantités de liquide : le traitement Glaco repousse de l'eau de manière très efficace. Par ailleurs, les plus petites gouttes ont un angle de tilt moindre puisque leur faible masse réduit considérablement la force de gravité à laquelle elles sont soumises. L'allure générale de la variation de l'angle de tilt en fonction de la température est la même pour toutes les tailles de gouttes étudiées. Bien que nous ayons utilisé des gouttes d'eau, nous pouvons mener des mesures à 140°C sans craindre l'ébullition supprimée par la surface superhydrophobe.

L'angle de tilt est directement relié à l'hystérésis d'angle de contact par la formule de Furmidge [9], qui équilibre force gravitaire et adhésion capillaire le long de la ligne de

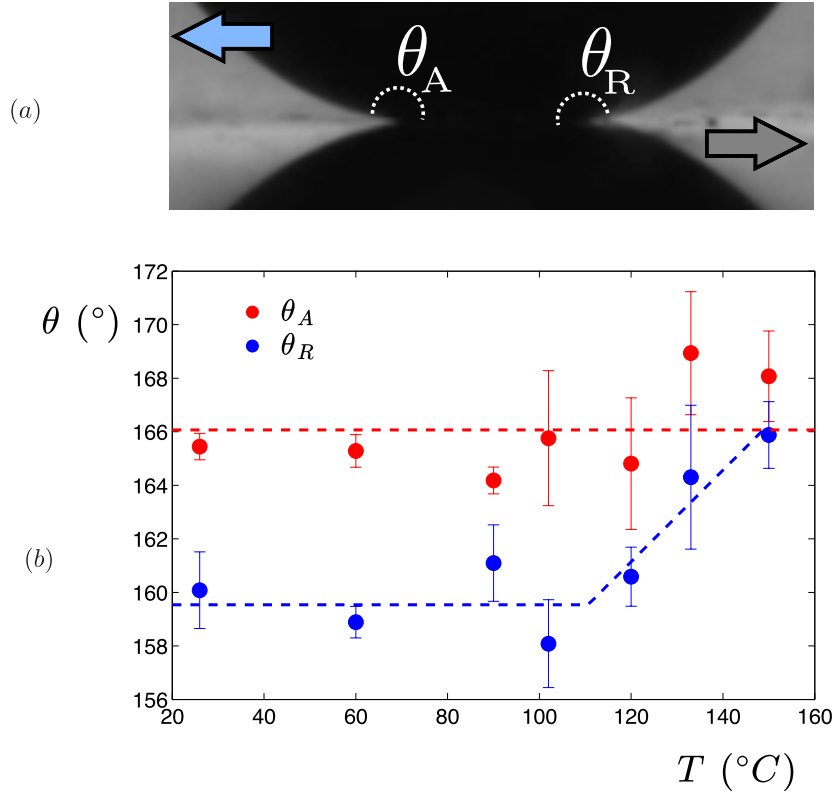


FIGURE 3.10 – (a) Visualisation d'une goutte maintenue au bout d'une aiguille immobile et posée sur un wafer de silicium traité au Glaco et charioté vers la droite : tout se passe comme si la goutte avançait vers la gauche. La légère asymétrie qui en résulte permet de mesurer l'angle d'avancée θ_A (à gauche) et l'angle de recul θ_R (à droite). (b) Mesure des angles d'avancée θ_A (en rouge) et de recul θ_R (en bleu) en fonction de la température T du substrat. Les lignes en pointillés sont indicatives.

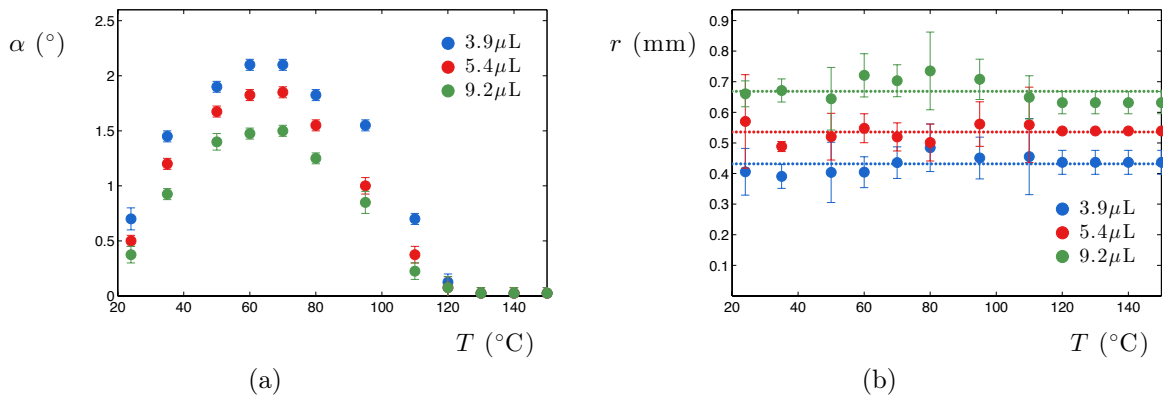


FIGURE 3.11 – Mesures de l'angle de tilt α (a) et du rayon r de contact liquide-solide (b) en fonction de la température T du substrat (laiton traité au Glaco) pour différents volumes d'eau.

contact (voir Chapitre 1, Partie 1.1.1) :

$$\pi r \gamma \Delta \cos \theta = \rho \Omega g \sin \alpha \quad (3.1)$$

où r est le rayon de contact liquide-solide, ρ la masse volumique du liquide, γ sa tension de surface et Ω le volume de la goutte.

À partir de cette équation et connaissant α , il nous suffit de mesurer r (Figure 3.11(b)) pour estimer l'hystérésis d'angle de contact $\Delta\cos\theta$. Le rayon de contact ne varie pas avec la température (Figure 3.11(b)). L'estimation de l'hystérèse d'angle de contact obtenue grâce à l'équation 3.1 est représentée sur la figure 3.12. Il est à noter que cette hystérésis ne dépend alors plus de la taille de la goutte, comme on l'attend de la définition de cette propriété intrinsèque du système liquide-solide considéré. L'hystérésis ainsi mesurée est plus précise que dans les relevés expérimentaux des angles de contact θ_A et θ_R . Sa valeur, très faible à température ambiante $\Delta\cos\theta \approx 0.005$, souligne l'excellente non-adhésivité de notre traitement superhydrophobe. En outre, l'allure de cette courbe est semblable à celles des courbes d'angles de tilt. Elle nous permet de définir trois domaines d'adhésion :

- de 20°C à 60°C, l'adhésion augmente d'un facteur 3 ;
- de 70°C à 120°C, l'adhésion diminue jusqu'à atteindre une valeur non mesurable ;
- pour $T \geq 130^\circ\text{C}$, l'adhésion semble nulle.

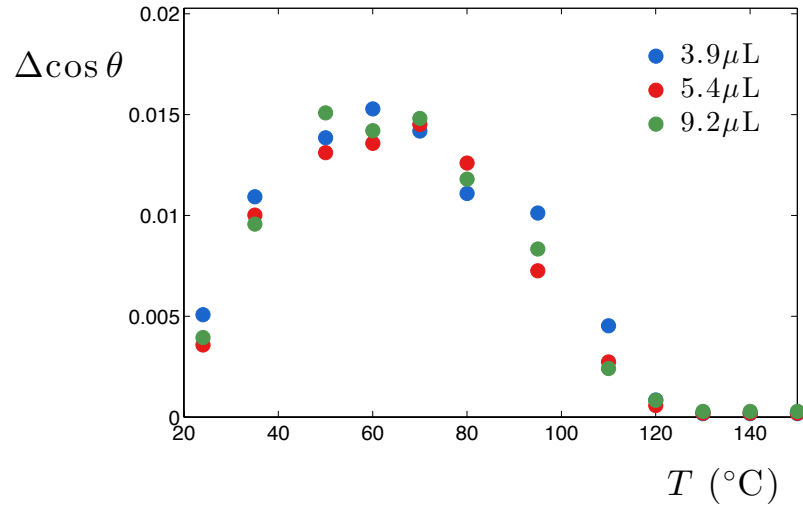


FIGURE 3.12 – Estimation de l'hystérésis $\Delta\cos\theta$ de l'angle de contact en fonction de la température T du substrat superhydrophobe pour différents volumes de liquide.

Bien que l'hystérésis reste faible dans toute la gamme de température considérée, les effets thermiques sur la non-adhésion d'une surface superhydrophobe jouent donc un rôle important et non trivial. Le caractère non-monotone de cette adhésion sera l'objet du paragraphe 3.3. Mais, auparavant, nous allons confronter ces résultats à l'utilisation d'autres surfaces superhydrophobes ainsi qu'à d'autres conditions expérimentales.

3.2.2 D'autres surfaces superhydrophobes

Un autre traitement superhydrophobe : l'UltraEverDry

Les mesures de tilt permettent aussi d'estimer l'adhésion de l'eau sur du laiton traité à l'aide de l'UltraEverDry. Ce dépôt est similaire au traitement Glaco. L'UltraEverDry est lui

aussi constitué de nanobilles de silice de taille comparable à celles du Glaco (Figure 3.13(a)). A la différence du Glaco, les nanobilles sont greffées avec des chaînes fluorées dont la présence est détectée en analyse dispersive en énergie (ou EDX). Le protocole de traitement est identique à celui utilisé pour le Glaco (voir Chapitre 2, Partie 2.1.3).

Sur ce substrat superhydrophobe, les angles de contact $\theta_A \approx 165 \pm 4^\circ$ et $\theta_R \approx 159 \pm 1^\circ$ sont comparables à ceux mesurés dans la partie précédente. L'adhésion qui en résulte est du même ordre de grandeur quoique légèrement plus faible. Lorsque la température du substrat augmente, l'hystérésis d'angle de contact, obtenue via des mesures de tilt, subit une destinée similaire à celle décrite pour du Glaco : elle augmente entre 20 et 60°C, avant de diminuer jusqu'à atteindre une valeur nulle aux alentours de 140°C (Figure 3.13(b)). L'allure générale de l'adhésion est donc conservée bien que l'hystérésis estimée soit plus faible.

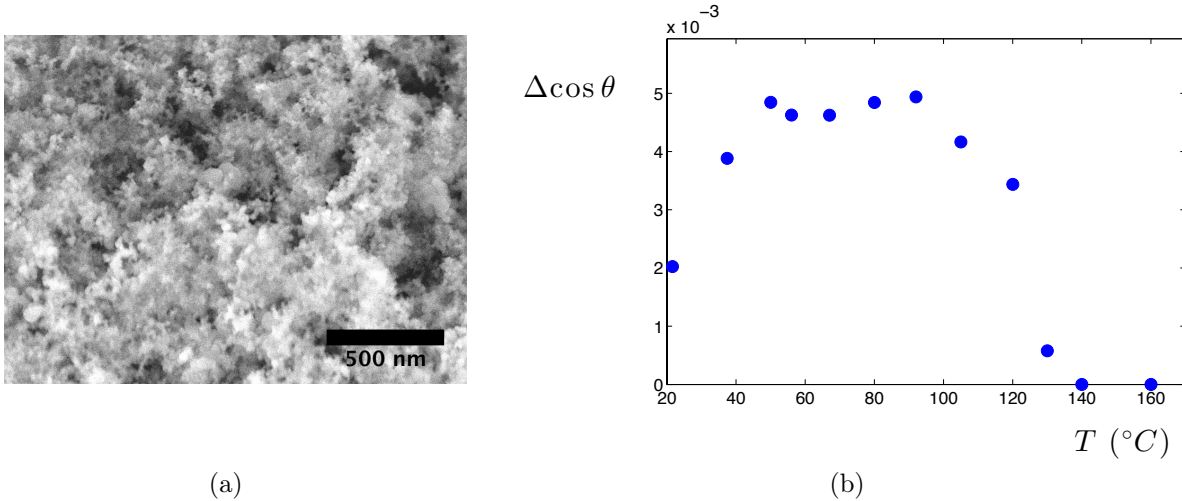


FIGURE 3.13 – (a) Image par microscopie électronique à balayage d'une surface d'aluminium traitée à l'UltraEverDry prise par Anaïs Gauthier [80]. (b) Mesures de l'hystérésis d'angle de contact $\Delta \cos \theta$ en fonction de la température T de cette surface. Les estimations ont été obtenues en évaluant l'angle de tilt.

Surfaces à micro-piliers

Des mesures d'adhésion ont aussi été menées sur des surfaces à piliers, de hauteur h_p comparable à l'épaisseur des traitements superhydrophobes précédemment considérés, afin de réduire l'influence de la rugosité sur les échanges thermiques et de définir au mieux la température T du substrat. Les micro-piliers utilisés sont issus de la thèse de Mathilde Reyssat [19]. Ils ont été formés par DRIE sur du silicium. Ce sont des plots de hauteur 1.2 μm , de diamètre 2.6 μm et espacés de 6.25 μm . La fraction surfacique est donc de 13.5% (Figure 3.14(a)). Sur un substrat de ce type, l'adhésion n'est pas comparable aux surfaces nanotexturées aléatoirement. A température ambiante, l'hystérèse est 30 fois plus grande. La forte asymétrie entre les angles d'avancée $\theta_A \approx 166 \pm 2^\circ$ et de recul $\theta_R \approx 145 \pm 2^\circ$ per-

met d'évaluer l'adhésion à l'aide d'une mesure directe (Figure 3.14). Il apparaît que θ_A reste sensiblement constant pour toutes les températures considérées tandis que l'angle de recul θ_R diminue légèrement dans un premier temps avant d'augmenter pour atteindre une valeur proche de l'angle d'avancée au-dessus de 140°C . Sur une telle surface, l'adhésion (Figure 3.15) semble une nouvelle fois croître avec la température avant de diminuer puis de disparaître à environ 140°C . L'amplitude de l'augmentation est toutefois moins marquée que sur les surfaces du type Glaco : ici, $\Delta\cos\theta$ n'augmente que d'un facteur légèrement inférieur à 2. Cela pourrait s'expliquer par l'imparfaite non-adhésion de ce substrat à température ambiante. Des valeurs de $\Delta\cos\theta$ importantes seraient en effet susceptibles de masquer le surplus d'adhésion dû à la température. Car, si cet effet reste faible en valeur absolue (les substrats restent non-adhérents puisque les gouttes sont maintenues dans l'état Cassie), il revêt une importance particulière dans le cas du Glaco, où l'adhésion caractéristique est excessivement faible.

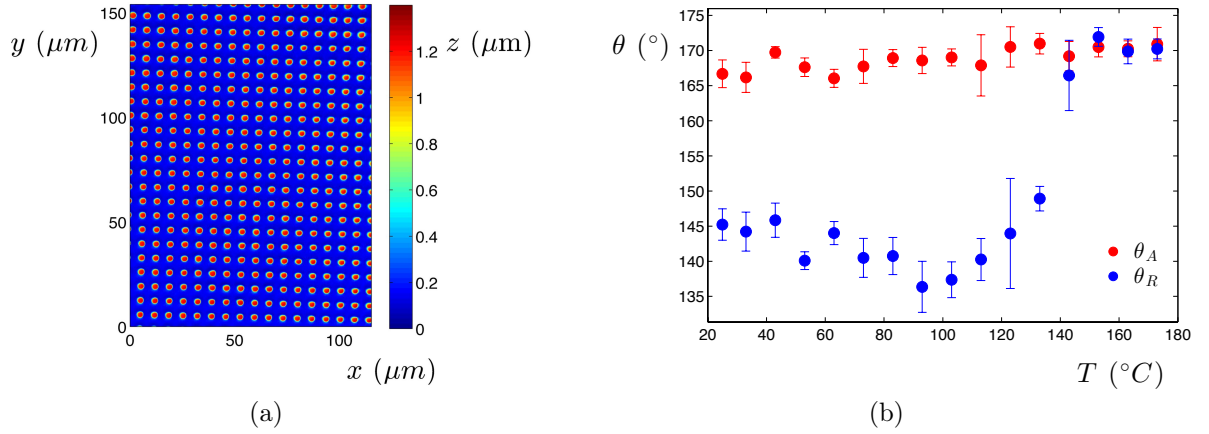


FIGURE 3.14 – (a) Image par profilomètre optique d'une surface de micropiliers. (b) Mesures des angles de contact de l'eau sur cette surface en fonction de la température.

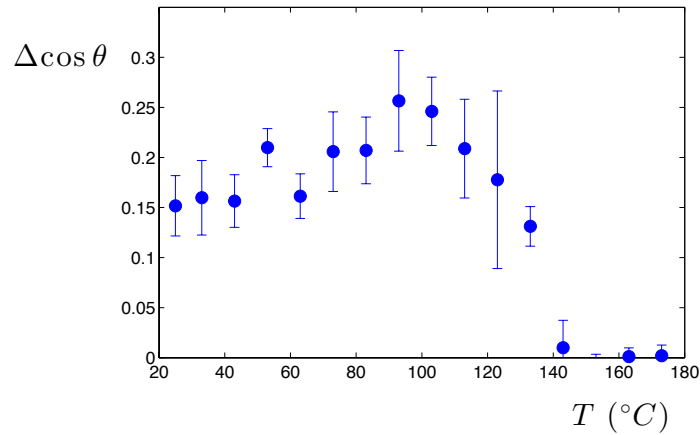


FIGURE 3.15 – Estimation de l'hystérésis $\Delta\cos\theta$ d'une surface à micropiliers (celle de la figure 3.14(a)) en fonction de la température T .

En définitive, nous pouvons noter que, sur les différents substrats superhydrophobes discutés, nous avons remarqué les mêmes comportements pour l'adhésion en température, ce qui tend à suggérer le caractère universel de cette observation.

3.2.3 Influence de la température de la goutte

Les précédentes expériences ont été effectuées pour des gouttes à température ambiante posées sur une surface à la température T . Nous nous proposons désormais de tester la dépendance de nos mesures à la température T_g du liquide déposé. En comparant l'angle de tilt d'une goutte à l'ambiante $T_g = T_{amb} = 20^\circ\text{C}$ et celui d'une goutte à la température $T_g = T$, nous pouvons estimer les hystérésis d'angle sur du Glaco dans ces deux cas (Figure 3.16). Pour chaque température, les deux mesures coïncident de manière tout à fait satisfaisante, ce qui nous rassure quant au caractère robuste de notre mesure, indépendante de la température du liquide déposé.

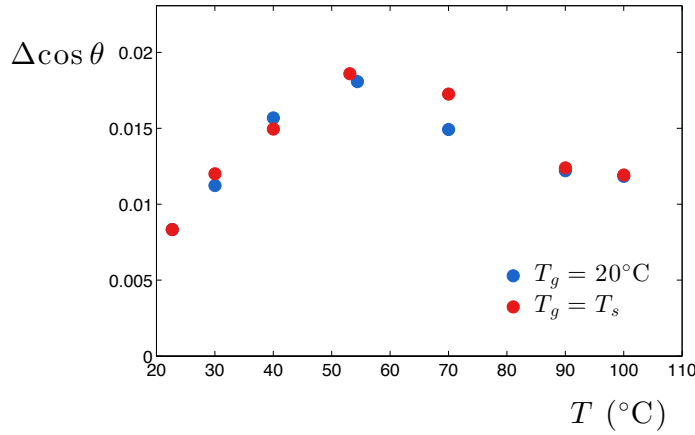


FIGURE 3.16 – Influence de la température de la goutte T_g sur les relevés d'hystérésis d'angle de contact. Les gouttes déposées avec la même température que le substrat (points rouges) ont sensiblement le même comportement que les gouttes à l'ambiante (points bleus).

Il est d'ailleurs possible d'estimer le temps nécessaire à la thermalisation d'une goutte posée à 25°C sur un substrat plus chaud. La puissance $\mathcal{P}$ fournie par le tapis chauffant est un paramètre fixé lors de l'expérience puisqu'on contrôle le voltage et l'ampérage imposé à la résistance thermique. Par ailleurs, l'énergie nécessaire à chauffer un volume Ω de liquide de T_0 à T_f est $Q = \rho_l \Omega c_p (T_f - T_0)$ où ρ_l est la masse volumique de liquide et c_p sa capacité thermique massique. Ainsi, il est possible d'écrire le temps de chauffage τ :

$$\tau \sim \frac{\rho_l \Omega c_p}{\mathcal{P}} (T_f - T_0) \quad (3.2)$$

Une rapide application numérique nous permet d'estimer ce temps pour différentes températures de plaque. Les gouttes déposées ont un volume de $4\mu\text{L}$, la puissance du tapis chauffant est de l'ordre de la dizaine de watts, la capacité thermique massique de l'eau c_p

a une valeur de $4185 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Ainsi, le temps nécessaire au chauffage des gouttes est de l'ordre de la dizaine de millisecondes pour la gamme de température considérée. Dans ces conditions, il n'est donc pas étonnant que la température de la goutte T_g ne modifie pas nos mesures d'adhésion : à peine déposée sur le substrat, la température de la goutte atteint la température du solide.

Toutefois, cette observation ne reste vraie que si la température de la goutte est inférieure ou égale à la température du substrat superhydrophobe. En effet, comme nous l'expliquions dans la partie 3.1.1, lorsqu'une goutte chaude est posée sur une surface superhydrophobe plus froide, son adhésion augmente considérablement (Figure 3.4(b)). Sous l'effet de la condensation, la goutte s'empale alors dans les textures et tombe dans un état Wenzel. Elle perd ainsi ses caractéristiques anti-adhérentes [73].

3.2.4 Température d'une goutte

Les effets thermiques nécessitent aussi de considérer la température de la goutte à l'équilibre. Le liquide est en contact conjointement avec le solide chaud et l'air ambiant. A l'intérieur de la goutte s'installe donc un gradient thermique. Ce gradient peut être quantifié à l'aide d'un thermocouple et d'une sonde adaptée dont la précision est de 0.1°C . Les mesures sont effectuées quelques secondes après le dépôt du liquide. A l'aide d'une vis micrométrique, il est alors possible de mesurer le profil de température en fonction de la position verticale. La figure 3.17(a) représente le profil de température au sein de la goutte pour différentes températures de substrat. On peut se faire une idée du champ de température dans la vapeur adjacente à la goutte en procédant à la même expérience en l'absence de goutte (Figure 3.17(b)). La température à l'intérieur de la goutte n'est pas homogène. Elle augmente avec la température de la plaque. Conformément aux mesures établies par [81], la température moyenne à l'intérieur de la goutte n'atteint pas 100°C (Figure 3.18) y compris pour les températures de plaque les plus élevées. Au sein de la goutte, il existe donc un gradient thermique qui peut être à la source d'un écoulement Marangoni à l'interface (voir Chapitre 4, Partie 4.3.2).

3.3 Domaines d'adhésion

Après avoir mis en évidence le caractère robuste du comportement de la non-adhésion superhydrophobe en température, nous nous proposons maintenant de discuter ses origines. Le reste de l'étude sera mené sur des surfaces traitées au Glaco. La mesure de l'adhésion sur du laiton rendu superhydrophobe (Figure 3.12) nous a permis de faire apparaître 3 domaines :

- entre 20 et 60°C , l'adhésion d'une goutte sur une surface superhydrophobe augmente d'un facteur 3 ;

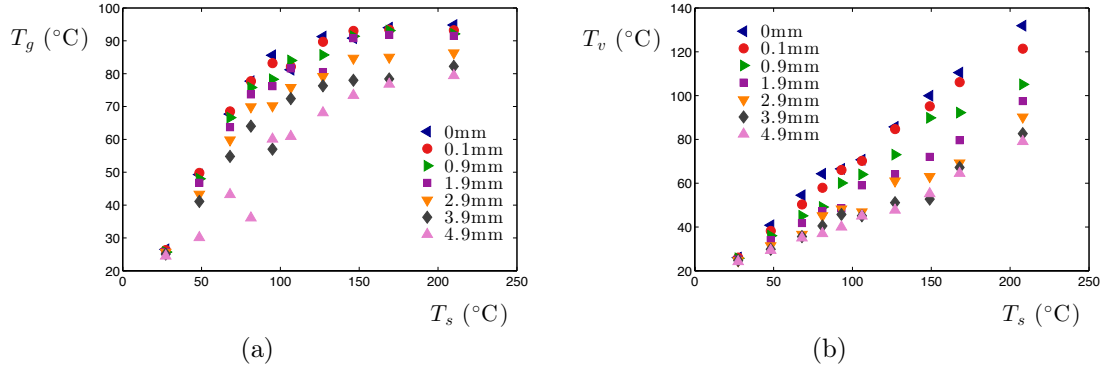


FIGURE 3.17 – (a) La température T_g au sein d'une goutte de volume $100\mu\text{L}$ augmente en fonction de la température du substrat superhydrophobe chaud T_s . Elle est toujours inférieure à T_s et sature à une valeur inférieure à 100°C . La température au sein de la goutte est inhomogène : il s'établit un gradient thermique entre le bas de la goutte ($z = 0$) et son sommet ($z = 4.9\text{mm}$). La même expérience peut être menée en l'absence de goutte (b).

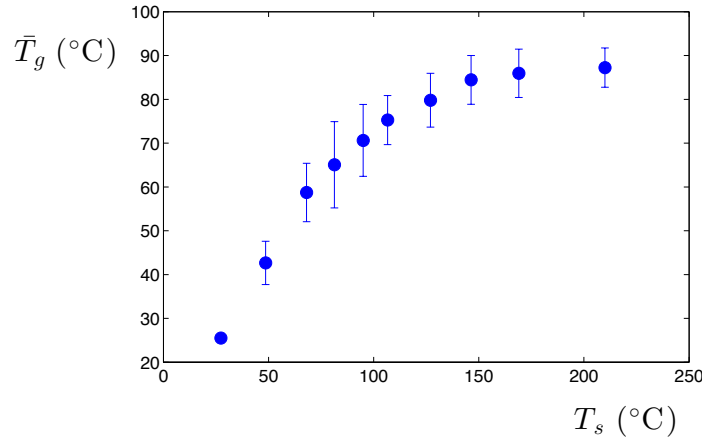


FIGURE 3.18 – Température moyenne $\bar{T}_g$ d'une goutte de $20\mu\text{L}$ en fonction de la température T_s du substrat.

- entre 70 et 120°C , l'adhésion diminue continument jusqu'à atteindre une valeur non mesurable ;
- au-delà de 130°C , l'adhésion est nulle.

3.3.1 Où l'on reparle de condensation

Entre 20 et 60°C , l'hystérésis de l'angle de contact augmente avec la température d'un facteur 3. Un scénario est envisageable. Dans cette gamme de température, une faible quantité de vapeur est produite. Cette vapeur, principalement sous la goutte, peut se condenser au sein de la porosité du substrat nanotexturé. Une telle hypothèse permet d'expliquer l'augmentation de l'adhésion observée. En effet, la condensation induit localement la formation de zones imprégnées. Comme décrit par Mousterde *et al.* [73], si de la vapeur se recondense sur la surface, elle crée localement, entre deux rugosités, des points d'accro-

chage où le liquide est dans l'état Wenzel, ce qui a pour effet d'accroître considérablement l'adhésion de l'eau sur son support. Une faible présence de tels "défauts" suffit donc à expliquer l'augmentation de l'adhésion globale.

Afin de tester cette hypothèse, nous avons réalisé cette même expérience d'adhésion sur un substrat susceptible d'empêcher la condensation dans la texture, une surface anti-buée. Un tel solide est obtenu avec un réseau compact de nanocones dont l'asymétrie permet d'expulser les gouttelettes de la texture [73]. On engendre une telle surface en formant sur un wafer un film mince de copolymères à blocs (PS-b-PMMA) dont on ne conserve qu'un réseau hexagonal de patches circulaires de PMMA de diamètre 25 nanomètres après la dissolution sélective des blocs de polystyrène. La surface est ensuite bombardée par un plasma O_2 et les cylindres de polyméthylméthacrylate laissent alors la place à des domaines oxydés. Ces nanotextures d'oxyde d'aluminium jouent le rôle d'un masque qui protège le silicium d'une gravure au plasma. En choisissant convenablement les conditions expérimentales lors de la gravure, on peut attaquer le silicium de manière anisotrope et produire, in fine, des cônes très étroits espacés d'environ 50 nanomètres (Figure 3.19) [38]. Ces textures de silicium sont ensuite rendues hydrophobes par la silanisation en phase vapeur du 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltrichlorosilane. Ces surfaces ont aussi l'avantage d'avoir des rugosités de la même échelle que les diverses textures hydrophobes étudiées jusqu'ici.

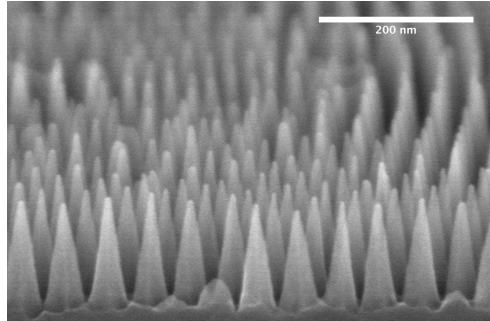


FIGURE 3.19 – Image obtenue par microscopie électronique à balayage d'une surface de nanocones en silicium. Image issue de [38].

Deux substrats à nanocones ont été étudiés. Le premier a une hystérésis d'angle de contact $\Delta\cos\theta \approx 0.004$ tout à fait comparable au traitement Glaco à température ambiante. L'autre, quant à lui, est caractérisé par une adhésion supérieure d'un ordre de grandeur $\Delta\cos\theta \approx 0.03$. Dans les deux cas, l'étude en température, ne fait pas apparaître d'augmentation d'adhésion (Figure 3.20). L'hystérèse d'angle de contact décroît continuellement avec la température. Ces comportements valident le mécanisme envisagé et mettent en évidence l'influence d'un phénomène de recondensation dans la texture sur la hausse d'adhésion qui peut être observée sur des surfaces superhydrophobes entre la température ambiante et 60°C .

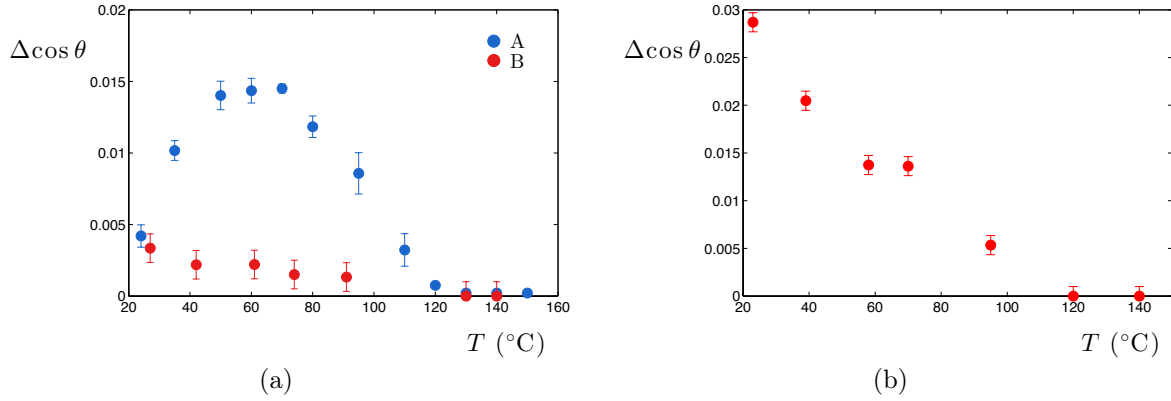


FIGURE 3.20 – Comparaison de l’hystérésis $\Delta \cos \theta$ pour des surfaces à nanocones (en rouge) et le traitement Glaco (en bleu). Deux surfaces de nanocones ont été étudiées (a) et (b).

3.3.2 Production de vapeur

Pour des températures plus élevées, le phénomène de recondensation devrait être atténué. La production de vapeur devient en outre conséquente et pourrait être suffisante pour créer des bulles de vapeur sous la goutte. Afin de juger de telles nucléations, il nous faut sonder la surface inférieure de la goutte. Des gouttes d’un volume de $4\mu\text{L}$ sont déposées sur un saphir, dont la bonne conductivité thermique et la transparence en font un matériau idéal pour cette expérience. À l’aide d’un microscope et d’un objectif X4, on vient observer la totalité de la surface de contact liquide-solide (Figure 3.21(a)). La visualisation se fait par réflexion sur l’interface liquide à l’aide d’une lampe de longueur d’onde $\lambda = 475 \pm 15 \text{ nm}$. Le saphir est préalablement rendu superhydrophobe par un traitement Glaco. Les gouttes posées sur le saphir sont maintenues au centre du champ de la caméra à l’aide d’un anneau superhydrophobe.

Les images ainsi obtenues ne permettent bien évidemment pas de caractériser l’état Cassie sur ce substrat puisque notre montage reste aveugle à l’échelle des textures. De même, l’effet du phénomène de recondensation décrit dans le paragraphe précédent reste malheureusement imperceptible parce que trop local pour le microscope. À température ambiante, la visualisation ainsi réalisée est semblable à celle obtenue pour une température de 53°C (Figure 3.22). Lorsque la température augmente, nous pouvons voir apparaître sous la goutte des bulles de vapeur. La vapeur produite s’étale sur le solide superhydrophobe et on observe alors la présence de larges bulles qui atteignent après quelques secondes un état stationnaire où elles recouvrent une fraction non nulle de la surface de contact liquide-solide (75% de la surface recouverte par la vapeur à 85°C après 10 secondes). Il est possible d’estimer la proportion de vapeur ϕ_v sous la goutte (Figure 3.21(b)). Cette quantité de vapeur est considérée comme étant nulle à température ambiante. Pour estimer le contact liquide-solide, il est donc nécessaire, pour une goutte dans l’état Cassie, de considérer le produit de la fraction surfacique solide ϕ_s et de cette fraction de vapeur ϕ_v . Cette quantité

de vapeur sous la goutte reste nulle de 20 à 60°C mais elle croît rapidement au-dessus de 70°C. Cette croissance s'effectue en quelques secondes.

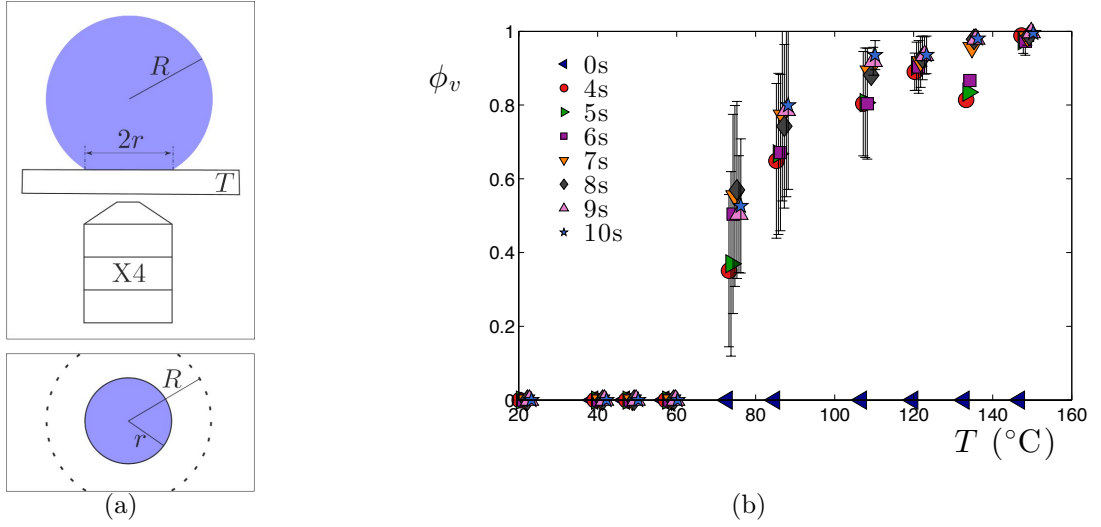


FIGURE 3.21 – (a) Schéma de l'observation de l'interface liquide-solide à l'aide d'un microscope venant imager la surface sous un saphir superhydrophobe. (b) Mesures de la fraction de vapeur ϕ_v en fonction de la température T du substrat. Après quelques secondes, ϕ_v atteint une valeur stable. Chaque point est la moyenne de l'observation d'au moins 3 gouttes. Les barres d'erreur représentent les écart-types obtenus.

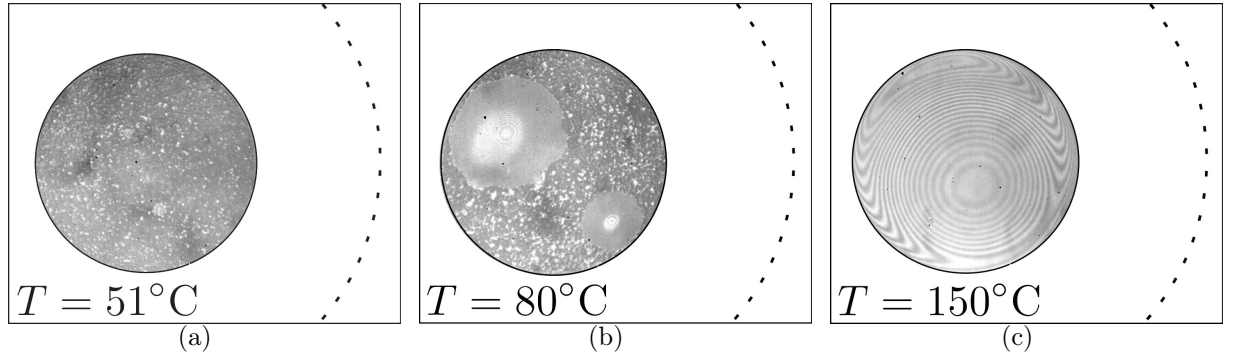


FIGURE 3.22 – Imagerie par microscopie de l'interface liquide-solide d'une goutte de 4μL pour différentes températures T . La ligne en pointillés représente le rayon maximal R de la goutte. Le disque bordé d'une ligne continue représente la surface de contact liquide-solide. (a) A faible température, la résolution du microscope ne permet pas de distinguer les zones mouillées des régions où la vapeur est au contact du solide. (b) Quand la température augmente, on voit l'apparition de bulles de vapeur. Enfin, à 150°C, un film de vapeur continu isole la goutte de son substrat (c).

L'augmentation de la fraction de vapeur permet d'expliquer qualitativement les mesures d'adhésion. En effet, en diminuant considérablement la surface de contact liquide-solide, ces poches de vapeur ont pour effet de réduire l'adhésion liquide-solide. Les bulles de vapeur créent un état intermédiaire entre l'état Cassie où le liquide repose sur l'ensemble des textures supérieures et l'état caléfié où la goutte d'eau lévite sur un film de vapeur continu.

3.3.3 Où l'on parle de lévitation

Pour une température supérieure à 130°C, la vapeur recouvre l'ensemble de l'interface liquide-solide. La fraction de vapeur atteint alors une valeur égale à 1. L'observation par microscopie permet d'observer des franges d'interférences sur la surface inférieure de la goutte (Figure 3.22(c)). Ces franges d'interférences sont caractéristiques d'un état de lévitation comme nous pouvons le voir dans la littérature [82–84].

3.4 Conclusion : la "caléfaction froide"

L'estimation de ϕ_v met en évidence trois domaines de température (Figure 3.23(a)) compatibles avec ceux définis par la courbe d'adhésion (Figure 3.23(b)). Nous nous proposons de dresser un bilan sur ces observations afin de mettre en avant les régimes d'adhésion d'une goutte sur un substrat non-mouillant en température. Ces résultats, décrits dans les parties précédentes essentiellement dans le cas du traitement Glaco, peuvent être généralisés sur l'ensemble des surfaces superhydrophobes utilisées dans le cadre de cette thèse.

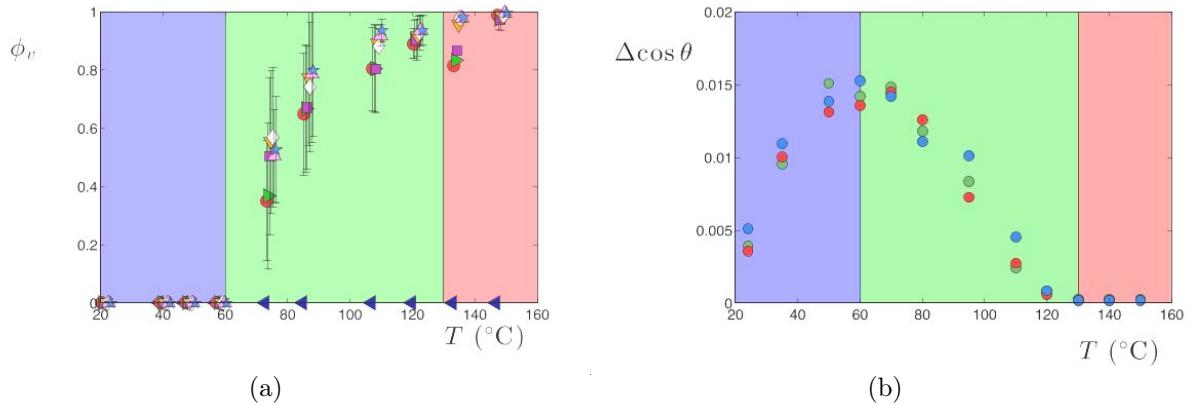


FIGURE 3.23 – Les domaines de production de vapeur (a) et d'adhésion (b) coïncident parfaitement.

Entre 20 et 60°C L'hystérésis d'angle de contact augmente sur le substrat lorsqu'il est chauffé. L'observation de l'interface liquide-solide à l'échelle de la dizaine de microns ne permet pas de déceler de différences avec l'état Cassie à température ambiante. Pourtant, une faible quantité de vapeur est tout de même produite. Elle peut se recondenser localement au sein de la porosité du substrat superhydrophobe. Cette recondensation induit un surplus de contact qui explique la hausse de l'adhésion dans cette gamme de température. L'état alors obtenu est un état Cassie mixte pour lequel le liquide est aussi très localement dans un état Wenzel. Une stratégie pour éviter cette adhésion est d'utiliser des surfaces anti-buée, telles que nanostructurées avec une géométrie conique, susceptibles de lutter efficacement contre la condensation.

De 70 à 120°C L'hystérésis d'angle de contact diminue continument. L'observation de l'interface liquide-solide fait apparaître des bulles de vapeur sous la goutte. Ces bulles réduisent le contact liquide-solide et, par suite, l'adhésion. A mesure que la température augmente, la vapeur occupe de plus en plus de surface jusqu'à isoler complètement le liquide de son substrat. Entre 70 et 120°C, la goutte est donc dans un état intermédiaire entre l'état Cassie et l'état Leidenfrost. Ce nouveau régime de non-adhésion peut être défini comme un état de "caléfaction froide".

Au-dessus de 130°C L'hystérésis d'angle de contact est nulle. La fraction de vapeur est égale à 1. Dans ce régime, le liquide est isolé de son substrat chaud par un film de vapeur continu. Nos gouttes d'eau sont alors dans l'état caléfié. La température T_L , dite de Leidenfrost, est, par conséquent, très sensiblement réduite par l'utilisation d'un solide superhydrophobe. Le domaine de caléfaction est ainsi étendu entre 130°C et 200°C par rapport au cas hydrophile. Nous discuterons des propriétés de cette extension de l'état Leidenfrost dans le prochain chapitre.

Chapitre 4

Caléfaction : de la lévitation à la propulsion

Sommaire

4.1	De la température de Leidenfrost	74
4.1.1	Détermination de la température de Leidenfrost	74
4.1.2	Influence du liquide	75
4.1.3	Influence du solide	76
4.1.4	Aux origines de la température de Leidenfrost	77
4.2	Épaisseur du film de vapeur	79
4.2.1	Morphologie du film de vapeur	79
4.2.2	Différentes techniques	81
4.2.3	Caléfaction classique	82
4.2.4	Caléfaction superhydrophobe	88
4.3	Dynamiques d'évaporation	89
4.3.1	Taux d'évaporation	90
4.3.2	Écoulements dans la goutte	92
4.4	Propulsion de gouttes caléfiées	94
4.4.1	Autopropulsion	95
4.4.2	Le ratchet	96
4.4.3	Le ratchet superhydrophobe	99

Cette étude a été réalisée en collaboration avec Guillaume Dupeux et Quentin Magdelaine.

Comme nous l'avons discuté précédemment, une goutte caléfiée possède de remarquables propriétés de non-adhésion. Dans cette partie, nous nous proposons de décrire en détail ce régime en considérant la description de la température critique, la morphologie du film de vapeur et la dynamique d'évaporation du liquide. Nous concluons ce chapitre par une application potentielle du régime de Leidenfrost : la manipulation et le contrôle du mouvement de gouttes pouvant s'auto-propulser. Cette description sera faite à l'aune de l'abaissement de la température de Leidenfrost sur une surface superhydrophobe discuté dans le chapitre précédent.

4.1 De la température de Leidenfrost

La température de Leidenfrost T_L , au-delà de laquelle un liquide lévite sur un substrat chaud, est une caractéristique du système liquide-solide considéré. Nous nous proposons de brièvement décrire l'influence du liquide et des caractéristiques de la surface considérée (rugosité et mouillabilité) sur ce paramètre. Enfin, au regard de ces influences, nous discuterons des potentielles origines de cette température critique.

4.1.1 Détermination de la température de Leidenfrost

Afin de déterminer la température de Leidenfrost, il est possible de mesurer le temps de vie d'une goutte sur une surface chaude en fonction de la température. Comme discuté

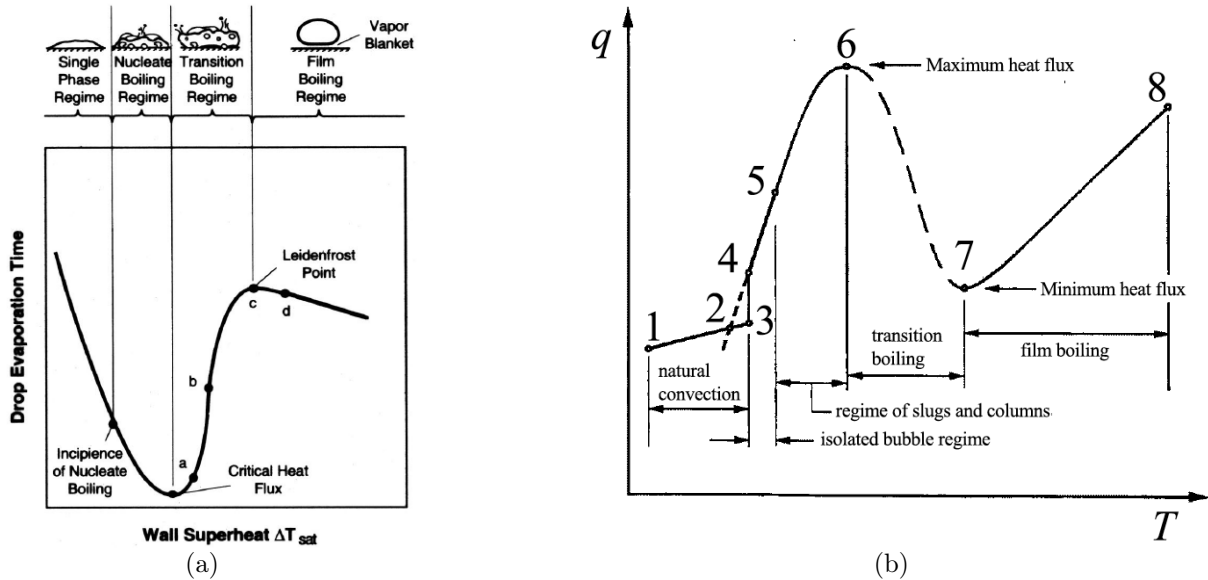


FIGURE 4.1 – Estimation de la température de Leidenfrost. (a) Mesurer le temps de vie permet de séparer le domaine de caléfaction du régime d'ébullition, à partir du point c. (b) Mesurer le flux de chaleur q fourni au liquide en fonction de la température du substrat T permet aussi de distinguer l'état d'ébullition de l'effet Leidenfrost à partir du point 7 (film boiling). Images issues de Bernardin *et al.* (1999) [85] et de Kreith (2000) [86].

dans la partie 3.1.3, le temps de vie permet de distinguer les différents régimes d'évaporation. A faible température, la goutte s'évapore. Puis, à mesure qu'on chauffe la surface, on voit apparaître le régime d'ébullition et, après une zone de transition, l'état de caléfaction. La température critique est alors définie comme la température du maximum local de la courbe de temps de vie (le point c de la figure 4.1(a)). La même description peut être menée en mesurant les échanges thermiques entre un bain liquide et un solide à une température donnée. Ces échanges thermiques permettent eux aussi de distinguer les domaines d'évaporation à basse température du domaine d'ébullition. A haute température, la quantité de chaleur diminue et atteint un minimum local lors de l'établissement du film de vapeur (point 7 sur la figure 4.1(b) [86]). Dans ces deux situations, la température de Leidenfrost est donc déterminée via l'isolation thermique engendrée par le film de vapeur. Expérimentalement, ces techniques permettent d'estimer T_L avec une précision de l'ordre de la dizaine de degrés.

4.1.2 Influence du liquide

La température de Leidenfrost T_L dépend fortement des propriétés thermodynamiques du fluide considéré. Toujours supérieure à la température d'ébullition T_{sat} du liquide volatil, sa variation avec les constantes thermodynamiques telles que la chaleur latente L ou la conductivité thermique k_l du liquide est peu évidente. Le tableau 4.1 référence les données pour différents liquides.

Liquide	T_{sat} (°C)	T_L (°C)	Solide	Références
N ₂	-195.79	-182	Al	Keshock <i>et al.</i> (1995) [87]
O ₂	-182.96	-143	Cu	Chatain <i>et al.</i> (2013) [88]
FC-72	56	89	Al	Bernardin <i>et al.</i> (1999) [85]
Acetone	56.05	132	Al	Bernardin <i>et al.</i> (1999) [85]
Ethanol	79	155	Al	Baumeister <i>et al.</i> (1973) [89]
Eau	100	153	Al	Baumeister <i>et al.</i> (1973) [89]

TABLE 4.1 – Températures d'ébullition et de Leidenfrost de différents liquides volatils.

Ces données, issues de différentes études, sont toutefois à nuancer. En effet, comme nous le verrons plus tard, l'état des surfaces influence grandement la valeur de T_L . Par ailleurs, la conductivité thermique du substrat semble aussi jouer un rôle [89]. Les données du tableau 4.1 n'ont donc qu'une valeur indicative. Dans le reste de notre étude, nous nous concentrons sur le cas d'une goutte d'eau caléfiée.

4.1.3 Influence du solide

Rugosité

L'état du solide est un élément-clé dans la détermination de la température de Leidenfrost. Il est fait état dans la littérature de l'importance de la rugosité du substrat. Maquet *et al.* ont récemment mis en évidence que l'absence de rugosité pouvait abaisser considérablement la température de Leidenfrost [90]. En déposant des gouttes d'éthanol sur des bains d'huile silicone chauffée, ils se sont en effet aperçus que l'état caléfié apparaît juste au-dessus de la température d'ébullition. Kruse *et al.* indiquent notamment le décalage de la température de Leidenfrost d'une goutte d'eau suite à la texturation d'un solide [91] (Figure 4.2). Ils utilisent une surface d'acier inoxydable initialement polie. Les rugosités sont formées par une technique d'ablation par laser femtoseconde (FLSP). L'ensemble des solides ainsi obtenus est hydrophile. À partir d'une température critique de l'ordre de 280°C sur une surface polie, ils observent des augmentations de l'ordre de 170°C pour T_L après l'ajout de rugosité. Toutefois, si la texturation mène systématiquement à une augmentation de la température critique, cette élévation ne semble pas se produire de manière monotone avec la rugosité du substrat [91]. L'interprétation de ces résultats ne paraît donc pas tout à fait satisfaisante. Comme nous l'avons discuté dans le chapitre 1 (paragraphe 1.2.2), une modification de la rugosité d'un solide hydrophile induit aussi une hydrophilie accrue. Un solide texturé offre, en outre, une plus grande surface de contact au liquide qui l'imprègne. Par conséquent, il faut aussi considérer les effets conjoints d'une augmentation de la surface effective et de l'hydrophilie du matériau du fait des textures.

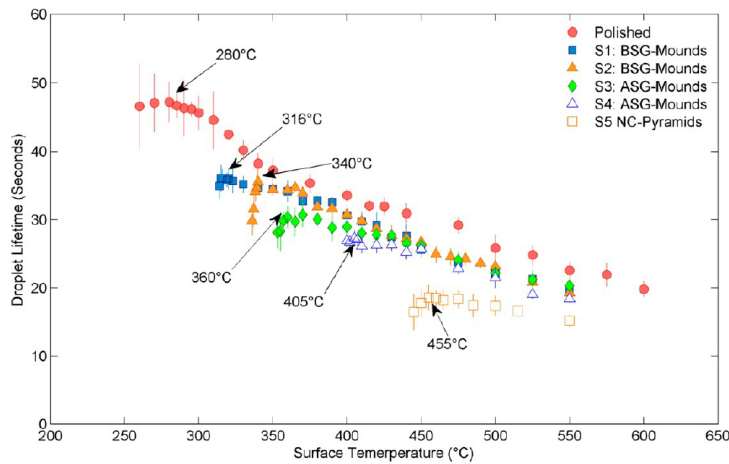


FIGURE 4.2 – Augmentation de la température de Leidenfrost pour des surfaces texturées par ablation laser (S1, S2, S3, S4, S5). Les textures ont une hauteur d'environ 10µm. La rugosité r_{rms} est à peu près identique sur les différents substrats. Seule la forme des textures est modifiée. Sur un solide lisse, la température de Leidenfrost est de 280°C, elle est décalée jusqu'à 450°C pour une surface rugueuse du type S5. Figure issue de Kruse *et al.* (2013) [91].

Mouillabilité

Dans le cas d'un solide hydrophile rugueux, la rugosité du substrat décale donc la température de Leidenfrost vers les hautes températures. Dans le cas hydrophobe, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la présence de textures favorise la diminution de T_L . La mouillabilité est donc un paramètre clé. Nous discuterons plus en détail de cet aspect dans le chapitre 5 mais la figure 4.3 montre bien l'influence du mouillage. Plus l'angle de contact est élevé à température ambiante, plus la température de Leidenfrost semble réduite. En effet, si les textures superhydrophobes du Glaco permettent la lévitation au-dessus de 130°C (chapitre 3), un traitement chimique hydrophobe suffit à caléfier une goutte d'eau à compter de 160°C (chapitre 5) tandis que $T_L = 200^\circ\text{C}$ pour un solide hydrophile lisse.

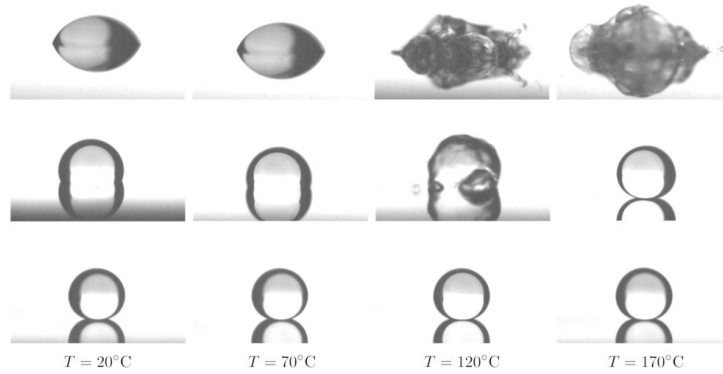


FIGURE 4.3 – Gouttes d'eau millimétriques sur un solide hydrophile (en haut), hydrophobe (au centre) et superhydrophobe (en bas). L'ébullition existe sur un solide hydrophile jusqu'à 200°C tandis qu'un traitement de surface hydrophobe permet d'observer une goutte caléfiée à 170°C et qu'un traitement superhydrophobe annihile complètement l'ébullition.

4.1.4 Aux origines de la température de Leidenfrost

L'origine de la température de Leidenfrost a été amplement discutée. Des effets thermodynamiques ont été testés, mettant en jeu la surcondensation [92]. Ce phénomène a été testé expérimentalement pour un résultat peu concluant hormis pour les liquides cryogéniques [89].

Comme nous l'avons discuté précédemment, la conductivité thermique du matériau et sa rugosité influencent cette température critique. Cependant, si la rugosité d'un matériau hydrophile décale la caléfaction vers les hautes températures, on peut abaisser la température de Leidenfrost au moyen de textures hydrophobes (chapitre 3, paragraphe 3.3.3). Nous percevons donc la complexité des dépendances de la température de Leidenfrost.

L'abaissement de la température de Leidenfrost pour une surface superhydrophobe nous permet de répondre à cette question et à préciser l'origine de la température de Leidenfrost.

Lorsqu'une goutte est posée sur un wafer en silicium traité superhydrophobe au Glaco, nous pouvons observer l'interface liquide-vapeur à l'aide d'un objectif de microscope grâce au dispositif décrit par la figure 4.10. Nous sommes alors capables de mesurer l'épaisseur du film de vapeur. Quand la température du solide est élevée, i.e. lorsqu'elle est supérieure à la température de Leidenfrost sur un substrat hydrophile ($T = 215^\circ\text{C}$), le film de vapeur est stable : son épaisseur est constante dans le temps (Figure 4.4(a)). Si l'on abaisse quelque peu la température ($T = 179^\circ\text{C}$), on peut noter des fluctuations de surface. Le film de vapeur s'affine et s'épaissit au cours du temps (Figure 4.4(b)). Tout se passe comme si une onde de surface se propageait à l'interface liquide-vapeur à une vitesse de l'ordre de quelques mm/s. L'amplitude de cette onde est du même ordre de grandeur que l'épaisseur du film de vapeur. Si l'on diminue à nouveau la température ($T = 151^\circ\text{C}$), les fluctuations de l'interface sont d'autant plus spectaculaires que des contacts liquide-solide peuvent être aperçus (Figure 4.4(c)). En effet, des zones grises dans le film de vapeur semblent indiquer que le liquide touche par endroit le solide. Ces contacts sont brefs et localisés.

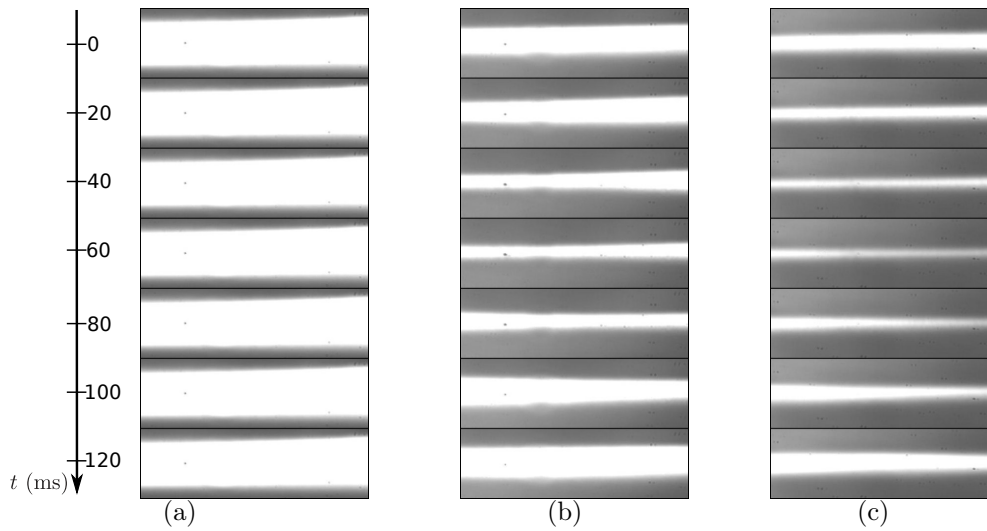


FIGURE 4.4 – Succession d'images du film de vapeur (zone claire) sous une goutte caléfiée sur un wafer traité superhydrophobe (apparaissant tous deux sombres) et chauffé à 215°C (a), 179°C (b) et 151°C (c). Chaque image est un rectangle de $150\ \mu\text{m}$ de largeur et de $50\ \mu\text{m}$ de haut. L'intervalle de temps entre deux images est de 20 ms. À 215°C (a), l'épaisseur du film de vapeur semble constante. Quand la température se réduit, à 179°C (b), le film de vapeur est perturbé par des fluctuations. La taille de ces fluctuations devient de l'ordre de grandeur de l'épaisseur h du film de vapeur à 151°C (c).

Ces ondes de surface peuvent justifier à elles seules l'existence de la température de Leidenfrost. En effet, si l'on se place dans le cas d'un solide chauffé à une température suffisante pour que le liquide volatil soit caléfié, l'épaisseur de vapeur est alors grande devant les fluctuations de la surface. Quand la température s'abaisse, l'épaisseur h du film de vapeur décroît comme nous le verrons dans le paragraphe 4.2.4. Lorsque l'amplitude δ des ondes de surface atteint des valeurs comparables à h , le liquide peut rentrer en contact du solide chaud (Figure 4.5). Dans le cas d'un solide hydrophile, ce contact induit étale

et rapide ébullition, l'état caléfié disparaît au profit d'un régime d'ébullition, nous sommes à la température de Leidenfrost. Si le solide est superhydrophobe, la situation est tout à fait différente, car le liquide touchant le solide s'évapore rapidement, sans s'étaler et sans ébullition : l'état caléfié est maintenu jusqu'à des températures plus basses (chapitre 3, paragraphe 3.3.3).



FIGURE 4.5 – Onde de surface à l'interface liquide-vapeur sous la goutte, quand l'amplitude δ de l'onde est comparable à l'épaisseur h du film de vapeur.

Les effets des rugosités hydrophiles décrits par [91] peuvent être expliqués avec le même argument. Lorsque la température du substrat diminue, le critère de maintien de l'état caléfié n'indique pas seulement la comparaison de h et de δ . Il est nécessaire d'épaissir le film de vapeur pour contre-balancer la hauteur des rugosités h_p : $h > \delta + h_p$.

Toutefois, cette température de Leidenfrost ne peut être abaissée indéfiniment. L'état caléfié nécessite aussi la capacité de créer le film de vapeur. Un solide bon conducteur thermique est nécessaire. Il faut, en outre, que le temps de mise en place du film de vapeur soit supérieur au temps de vie d'une goutte. C'est encore un des avantages du solide superhydrophobe qui, en évitant l'ébullition, s'offre le temps nécessaire de former un coussin de vapeur continu à basse température.

4.2 Épaisseur du film de vapeur

Une goutte caléfiée se caractérise par la présence d'un film de vapeur qui l'isole de son substrat. Une description de ce film est donc nécessaire pour appréhender les propriétés de ce régime de non-mouillage : non-adhésion, absence de friction et d'ébullition. Dans cette partie, nous allons nous intéresser à ce qui se passe dans ce film de vapeur.

4.2.1 Morphologie du film de vapeur

Le film de vapeur peut être caractérisé via une visualisation directe de goutte caléfiée (Figure 4.6(a)). Son épaisseur caractéristique est de l'ordre de la dizaine de microns [29], ce qui rend la visualisation difficile.

Par ailleurs, l'interface liquide-vapeur est généralement supposée plane pour des petites gouttes. Toutefois, lorsque la taille de la goutte dépasse la longueur capillaire κ^{-1} , le film de vapeur n'est pas homogène sous la goutte. En effet, la vapeur sous-jacente est alors sensible à la poussée d'Archimède et forme une bulle qui creuse l'interface inférieure. En 2009, Snoeijer *et al.* ont prédit une telle déformation (Figure 4.6(b)). Une goutte de taille

inférieure à κ^{-1} ne voit son interface se creuser que faiblement. Pour des volumes plus importants, la bulle de vapeur sous-jacente grandit. Une goutte de rayon $3\kappa^{-1}$ verra son interface se creuser sur une hauteur d'environ κ^{-1} (Figure 4.6(c)). Enfin, lorsque la taille de la goutte dépasse $4\kappa^{-1}$, la goutte adopte une forme non-stationnaire. La poche de vapeur centrale perce à intervalle régulier le volume de liquide en formant une cheminée (Figure 4.7(a,b,c)), phénomène observé par Biançe *et al.* [29]. Lorsque la goutte grandit encore, on voit apparaître des cheminées multiples (Figure 4.7(d)).

Biançe *et al.* ont déterminé le rayon critique R^* pour lequel une flaque caléfiée de hauteur H voit l'apparition d'une cheminée, en interprétant cette instabilité comme une variante de l'instabilité de Rayleigh-Taylor :

$$R^* \approx 1.92H \quad (4.1)$$

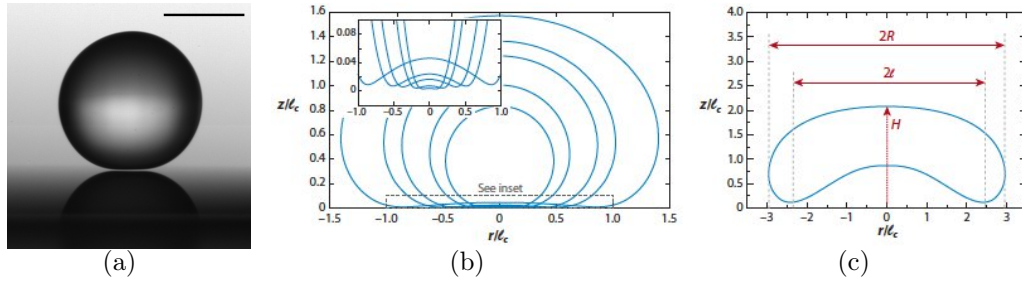


FIGURE 4.6 – Conformations du film de vapeur/ (a) Goutte d'eau caléfiée sur un wafer à 300°C. (b) Creusement de l'interface liquide-vapeur par une bulle sous-jacente. (c) Pour une grande goutte, l'interface n'est plus du tout plate. Figure (a) d'après Dan Soto et Raphaële Thévenin. Figures (b) et (c) issues de Quéré (2012) [28], d'après les simulations numériques de Snoeijer *et al.* (2009) [93].

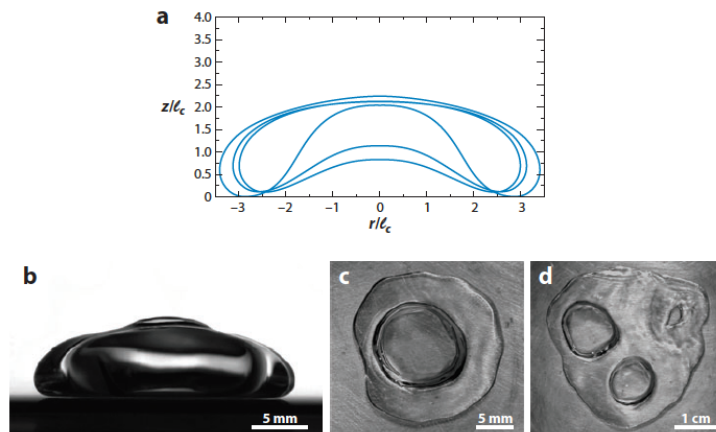


FIGURE 4.7 – Cheminées d'une grosse goutte caléfiée. (a) Prédiction théorique d'une cheminée par Snoeijer *et al.* (2009) [93]. (b) Image d'une cheminée vue de côté. La bulle centrale perce à travers la hauteur de la flaque. Photographie prise par Dan Soto et Raphaële Thévenin. (c,d) Observation de dessus de cheminées simple (c) ou multiples (d) par Anne-Laure Biançe [29]. Figure issue de Quéré *et al.* (2012) [28].

4.2.2 Différentes techniques

Sonder le film de vapeur est une nécessité pour la compréhension de l'état de caléfaction. Estimer son épaisseur et son profil permet de comprendre la formation et les propriétés des gouttes de Leidenfrost. Les premiers relevés expérimentaux ont été menés en assimilant le film de vapeur à une fente entre deux matériaux opaques. Entre le solide chaud et le liquide, le coussin de vapeur est alors suffisant pour diffracter un faisceau laser. Biance *et al.* ont ainsi réussi à observer une figure de diffraction et d'extraire de cette figure une interfrange apte à conduire à l'épaisseur de vapeur (Figure 4.8) [29].

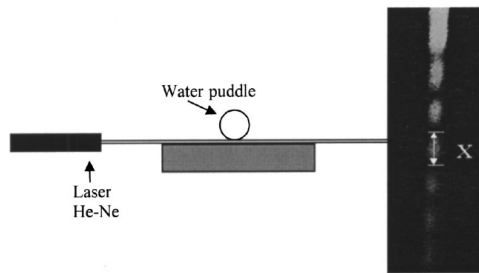


FIGURE 4.8 – Mesure de l'épaisseur h du film de vapeur par diffraction. Image extraite de Biance *et al.* (2003) [29].

Afin d'obtenir une visualisation plus complète de la morphologie du film de vapeur, plusieurs expérimentateurs sont parvenus à obtenir des interférences et à en extraire la forme de l'interface liquide-vapeur. Il s'agit alors d'observer la goutte à travers un solide chaud transparent. Une surface de saphir, bon conducteur thermique et transparent, est généralement utilisée. Lorsqu'un rayonnement monochromatique est réfléchi sur l'interface liquide-vapeur, les figures d'interférences alors obtenues (Figures 4.9(a,b,c,d)) nous renseignent quant à la forme du film de vapeur, indiquant en particulier la non-planéité de l'interface [94,95]. Pour mesurer l'épaisseur du coussin de vapeur par cette même technique, il suffit de troquer le faisceau laser pour de la lumière blanche [96]. Les interférences nous renseignent alors sur l'interstice entre solide et interface liquide. Toutefois, le spectre de la lumière blanche étant étendu, le recouvrement des différentes franges se produit pour des épaisseurs tout juste supérieures à quelques microns. Par conséquent, cette technique ne peut sonder des épaisseurs de l'ordre de la dizaine de microns. Ainsi, cette méthode n'a été utilisée que dans le cas de fines épaisseurs, par exemple, à l'occasion d'impacts de gouttes caléfiées (Figure 4.9(e,f)).

Au cours de cette thèse, nous avons mis en œuvre les deux techniques décrites ci-dessus. Nous avons tout d'abord observé le bas de la goutte par le côté à l'aide d'un microscope dont l'objectif présente une distance de travail de 2cm. Cette distance centimétrique permet d'approcher une goutte caléfiée et d'imager le film de vapeur sous-jacent (Figure 4.10(a)). Les images obtenues s'apparentent à une bande blanche cernée par deux bandes sombres (Figure 4.10(b)) : il s'agit de la goutte (en haut) et de sa réflexion sur la surface (en bas). Le

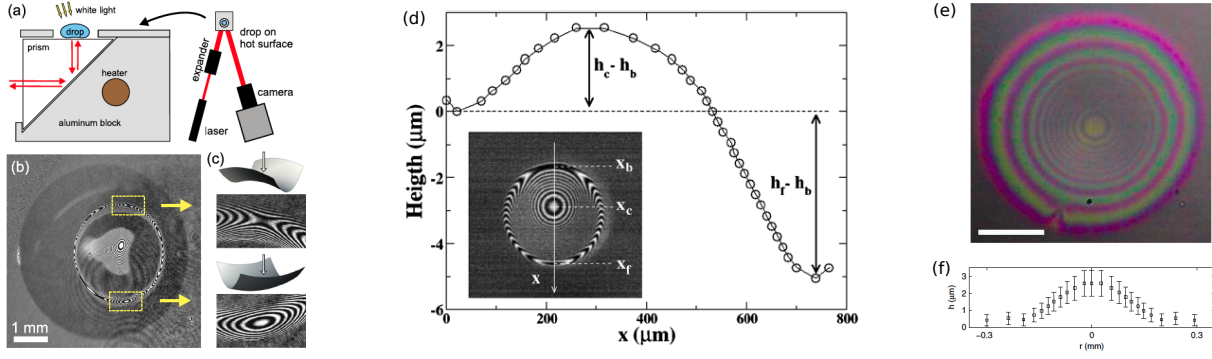


FIGURE 4.9 – Techniques de visualisation du film de vapeur par interférences : (a) schéma expérimental, (b) visualisation et (c) récupération des données. (d) Le profil de l'interface liquide-vapeur peut être fait à partir des différentes franges. Il laisse apparaître une bulle centrale et une asymétrie des bords de goutte. Lors de l'impact d'une goutte sur une surface caléfiée (e), des interférences en lumière blanche sont produites entre liquide et le solide. (f) Leur étude permet de mesurer l'épaisseur du coussin de vapeur. Images (a,b,c) extraites de Burton *et al.* (2012) [94]. Figure (d) issue de Celestini *et al.* (2012) [95]. Images (e,f) d'après Tran *et al.* (2012) [96]

solide utilisé est un wafer qui garantit une bonne réflexion et, ainsi, une bonne luminosité. L'épaisseur de la bande blanche est donc le double de celle du film de vapeur. Avant de placer une goutte caléfiée, nous avons vérifié que les mesures d'épaisseur d'une fente par cette technique étaient pertinentes. En présence de température, nous n'avons pas observé non plus de phénomènes parasites. Ainsi, cette technique permet l'observation du film de vapeur et la mesure de son épaisseur h .



FIGURE 4.10 – Visualisation directe du film de vapeur d'épaisseur h . (a) Un objectif de microscope est approché du bord d'une goutte caléfiée rétroéclairée. (b) On est donc capable d'observer le film de vapeur de côté. L'épaisseur de la bande blanche est égale à $2h$ puisque l'on voit sur cette image à la fois le bas de la goutte (en haut) et sa réflexion (en bas).

4.2.3 Caléfaction classique

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à l'épaisseur du film de vapeur pour une goutte caléfiée dans les domaines des hautes températures : $T > 250^\circ\text{C}$. Biance *et al.* ont mesuré cette épaisseur par diffraction pour des gouttes d'eau sur un substrat chauffé à 300°C [29]. Les épaisseurs mesurées sont de l'ordre de plusieurs dizaines de microns : elles varient entre 30 et $100\mu\text{m}$ pour des rayons compris entre 1.5 et 8mm (Figure 4.11). L'influence du rayon R des gouttes permet de définir deux régimes. Lorsque la taille est

inférieure à la longueur capillaire κ^{-1} , l'épaisseur h du film de vapeur semble varier comme $R^{4/3}$ (ou $R^{5/4}$, nous y reviendrons). Pour des gouttes plus larges, délaissant la forme sphérique pour l'allure plus aplatie d'une flaque, l'épaisseur h varie comme $R^{1/2}$. Biance *et al.* proposent un modèle pour chacun de ces deux régimes.

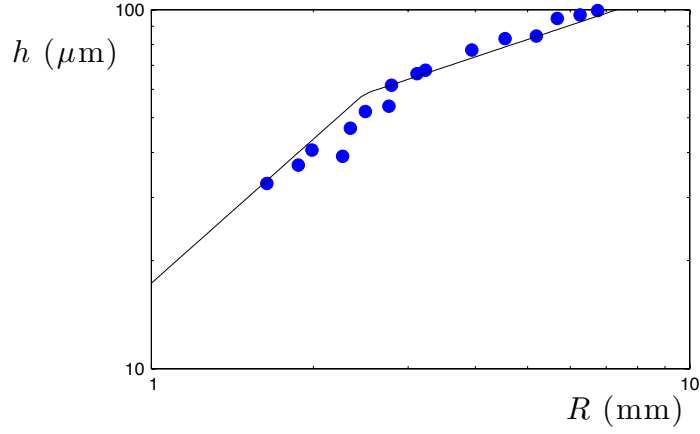


FIGURE 4.11 – Epaisseur h du film de vapeur en fonction du rayon R d'une goutte sur un substrat à 300°C. Les lignes noires ont pour pente $4/3$ et $1/2$. D'après Biance *et al.* (2003) [29].

Echanges thermiques

Afin d'estimer les échanges thermiques à travers le film de vapeur, il nous faut estimer la part de la conduction et de la convection à l'aide des nombres de Péclet Pe et de Rayleigh Ra . Lorsque la plaque chaude est chauffée à une température de 300°C, le film de vapeur est soumis à un fort gradient thermique entre la surface du solide et l'interface liquide à environ 100°C. Une première hypothèse est de considérer les propriétés de la vapeur à une température moyenne de 200°C. Ces propriétés thermodynamiques sont répertoriées dans le tableau 4.2.

Grandeurs	Valeurs
Masse volumique ρ_v	0.45 kg.m ⁻³
Viscosité η_v	1.6 10 ⁻⁵ Pa.s
Conductivité thermique k_v	3.3 10 ⁻² W.K ⁻¹ .m ⁻¹
Capacité thermique massique c_{pv}	2000 J.K ⁻¹ .kg ⁻¹

TABLE 4.2 – Grandeurs thermodynamiques de la vapeur à 200°C. D'après [97–100].

Le temps de conduction thermique à travers le film de vapeur d'épaisseur h peut s'exprimer en fonction de la diffusivité thermique D_{th} : $\tau_1 \sim h^2/D_{th}$. Or, la diffusivité thermique s'écrit en fonction de la conductivité thermique $D_{th} \sim \frac{k_v}{\rho_v c_{pv}}$. Par ailleurs, les échanges thermiques peuvent aussi se faire via la convection naturelle liée aux différences de densité

issues du gradient thermique dans le film de vapeur. La poussée d'Archimède ainsi induite peut s'exprimer comme $\rho_v g \beta \Delta T h^3$ avec β le coefficient de dilatation thermique et ΔT la différence de température de part et d'autre du film de vapeur. L'écoulement de vapeur étant freiné par la force visqueuse $\eta_v V h$, la vitesse V ainsi obtenue permet de définir un temps caractéristique $\tau_2 h/V$. Si l'on compare ce temps au temps de conduction thermique τ_1 , on peut exprimer le nombre de Rayleigh Ra :

$$Ra = \frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{\rho_v g \beta \Delta T h^3 \rho_v c_{p_v}}{\eta_v k_v} \approx 10^{-5} \quad (4.2)$$

Dans l'hypothèse d'un gaz parfait, le coefficient de dilatation thermique $\beta = \frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial T})_p$ est égal à $1/T$. Par conséquent, le nombre de Rayleigh ainsi obtenu est très faible ce qui indique que le transfert thermique se fait par conduction.

On définit un nombre de Péclet Pe qui compare les effets de la conduction thermique à la dissipation thermique forcée par l'écoulement du fluide. Le temps caractéristique de la convection forcée dépend de manière évidente de la vitesse U de l'écoulement : $\tau_3 \sim R/U$. Ainsi, le nombre de Péclet est tel que :

$$Pe = \frac{\tau_1}{\tau_3} = \frac{\rho_v c_{p_v} U h^2}{k_v R} \approx 10^{-4} \quad (4.3)$$

En considérant une épaisseur pour le film de vapeur de l'ordre de la dizaine de microns et une vitesse caractéristique d'environ 10cm/s pour l'échappement de vapeur, on obtient un Péclet très faible. C'est bien la conduction à travers le film de vapeur qui est responsable du transfert thermique.

On peut alors exprimer le taux d'évaporation $\dot{m}$ d'une goutte résultant des échanges par conduction thermique :

$$L dm = k_v \frac{\Delta T}{h} \mathcal{A} dt \quad (4.4)$$

où L est la chaleur latente du liquide et $\mathcal{A}$ la surface d'échange.

Par ailleurs, il est possible de dresser le bilan de quantité de vapeur. Pendant une durée infinitésimale dt , la vapeur produite sous la goutte dm est égale à la quantité éjectée en bord de goutte : $\rho_v 2\pi \mathcal{R} h U dt$ en notant $\mathcal{R}$ le rayon de l'aire de contact liquide-solide. Ainsi, on obtient une seconde détermination de $\dot{m}$:

$$\dot{m} = \rho_v 2\pi \mathcal{R} h U \quad (4.5)$$

Les deux équations 4.4 et 4.5 permettent de déterminer l'épaisseur du film de vapeur en fonction de la géométrie de la goutte et de l'écoulement de vapeur sous-jacent. Il nous faut désormais considérer la vitesse d'échappement U dans les deux géométries de gouttes et préciser les expressions de $\mathcal{R}$ et de $\mathcal{A}$ dans chacune de ces situations.

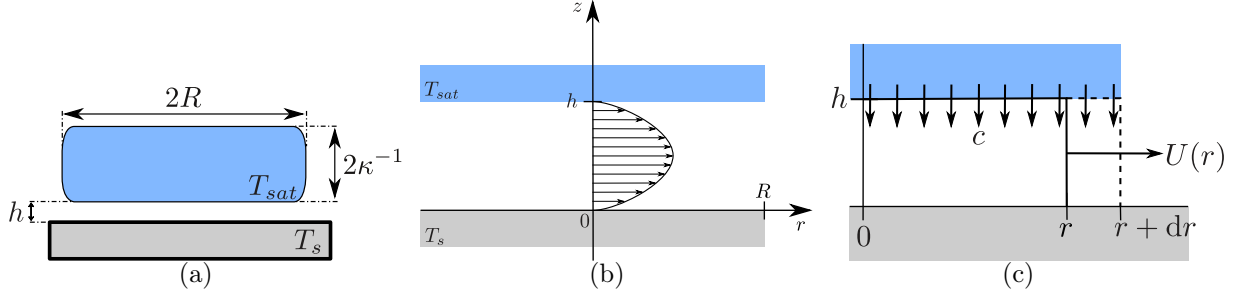


FIGURE 4.12 – (a) Géométrie d'une flaque caléfiée. (b) Écoulement de Poiseuille dans le film de vapeur. (c) Bilan de matière dans le film de vapeur.

Flaques liquides : $R > \kappa^{-1}$

Considérons dans un premier temps, le cas d'une goutte aplatie par la gravité. La surface de contact est alors aisément estimable : $\mathcal{A} \approx \pi R^2$ avec R le rayon de la flaque liquide. Il ne nous reste plus qu'à déterminer la vitesse moyenne d'échappement de la vapeur. Le nombre de Reynolds de l'écoulement, qui compare les effets inertiels $\rho_v U^2 R h$ et la dissipation visqueuse $\eta_v \frac{U}{h^2} h R^2$, définit un régime laminaire :

$$Re = \frac{\rho_v U h^2}{\eta_v R} \approx 10^{-4} \quad (4.6)$$

Les symétries de l'écoulement suivant l'axe de rotation (z) permettent de définir un champ de vitesse du type : $\vec{U} = u_r(r, z) \vec{e}_r + u_z(r, z) \vec{e}_z$. Par ailleurs, les propriétés géométriques du film $h \ll R$ nous autorisent à utiliser l'approximation de lubrification [101], ce qui simplifie l'expression de la vitesse : $U = u_r(r, z)$ et l'équation de Navier-Stokes :

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 u_r}{\partial z^2} = \frac{1}{\eta_v} \frac{\partial P}{\partial r} \\ \frac{\partial P}{\partial z} = 0 \end{cases}$$

Pour résoudre cette équation, il ne reste qu'à exprimer les conditions aux limites. Il semble raisonnable de considérer la vitesse de la vapeur nulle à l'interface liquide-solide. À l'interface liquide-vapeur, Biance *et al.* considèrent une condition de vitesse nulle. Nous reviendrons sur cette hypothèse dans la partie 4.2.4. L'écoulement est alors de type Poiseuille, induit par un gradient de pression, et satisfait à l'équation suivante :

$$u_r(r, z) = \frac{1}{2\eta_v} \left(\frac{\partial P(r)}{\partial r} \right) (z - h)z \quad (4.7)$$

On peut calculer la vitesse moyenne d'échappement de vapeur :

$$\overline{U(r)} = \frac{1}{h} \int_0^h \frac{1}{2\eta_v} \left(\frac{\partial P(r)}{\partial r} \right) (z^2 - hz) dz = \frac{-h^2}{12\eta_v} \left(\frac{\partial P(r)}{\partial r} \right) \quad (4.8)$$

Pour déterminer le champ de pression sous la goutte, on peut établir un bilan de matière. Le flux étant conservé sous la goutte, on égalise la différence entre le flux de vapeur éjecté et

produit : $2\pi r h_{(r+dr)} U_{(r+dr)} - 2\pi r h_{(r)} U_{(r)} = 2\pi r dr c$ où c est la vitesse de la vapeur injectée à l'interface (Figure 4.12(c)). En faisant l'hypothèse d'un film de vapeur homogène (h constant) et après adimensionnement, il s'agit alors de résoudre l'équation :

$$\Delta [P(r)] = \frac{-1}{h^4} \quad (4.9)$$

dont la solution est de la forme :

$$P(r) = \frac{3\eta_v k_v \Delta T}{\rho_v L} \frac{R^2 - r^2}{h^4} \quad (4.10)$$

Or, la pression supportée par le film de vapeur est égale à la pression exercée par le poids de la flaque caléfiée : $\int_0^R P(r) 2\pi r dr = 2\rho g \kappa^{-1} \pi R^2$. En définitive, on obtient l'expression suivante pour l'épaisseur du film de vapeur

$$h = \left(\frac{3}{4} \frac{\eta_v k_v \Delta T}{\rho_v L \rho g \kappa^{-1}} \right)^{1/4} R^{1/2} \quad (4.11)$$

Gouttes sphériques : $R < \kappa^{-1}$

Pour une goutte de taille inférieure à la longueur capillaire, un calcul semblable peut être mené. La seule différence réside dans le champ de pression. La géométrie de la goutte indique en fait que la surpression est nulle pour $r > R_c$ avec R_c le rayon de contact de la goutte. Par ailleurs, la pression exercée par la goutte est désormais d'origine capillaire : $\int_0^{R_c} P(r) 2\pi r dr = \frac{\gamma}{R} \pi R_c^2$. Il nous faut donc exprimer le rayon de contact R_c en fonction du rayon de courbure R des petites gouttes. La formule issue du modèle de Mahadevan-Pomeau établie dans le chapitre 1 (paragraphe 1.3.1, équation 1.10) nous donne le rayon de contact R_c d'une goutte sphérique comme variant en $\frac{R^2}{\kappa^{-1}}$. Par conséquent, on peut proposer l'équation suivante pour les petites gouttes [102] :

$$h = \left(\frac{3\eta_v k_v \Delta T}{\rho_v L \gamma \kappa^{-2}} \right)^{1/4} R^{5/4} \quad (4.12)$$

Résultats expérimentaux

Sur un wafer à 250°C, nous mesurons simultanément la taille des gouttes à l'aide d'une caméra et d'un objectif macro ainsi que l'épaisseur du film de vapeur en utilisant l'objectif de microscope connecté à une caméra rapide (Figure 4.10(a)). Les gouttes imagées ont un rayon compris entre 400µm et 1cm. Les épaisseurs mesurées s'étalent, quant à elles, entre 3µm et 50µm ; elles croissent avec la taille des gouttes. Les résultats obtenus montrent deux comportements suivant la taille de la goutte (Figure 4.13).

Pour les gouttes les plus petites, donc sphériques, l'épaisseur du film de vapeur semble croître en $R^{5/4}$ conformément à l'équation 4.12. Pour les flaques liquides, h croît toujours avec la taille de la goutte mais seulement avec un exposant 1/2, comme prévu par l'équation 4.11. La dépendance en taille est en bon accord avec les modèles : cela rend nos

mesures tout à fait comparables avec celles obtenues par Biance *et al.* [29]. Toutefois, deux différences sont à noter. Tout d'abord, l'exposant $5/4$ n'est pas exactement le même que dans les relevés de Biance *et al.* (Figure 4.11). Cependant, sur la gamme des rayons considérés, la différence entre les exposants $5/4$ et $4/3$ reste imperceptible. Enfin, nos mesures décrivent un film de vapeur plus mince par rapport aux estimations décrites précédemment (un coefficient de l'ordre de 0.4 est trouvé pour les régressions de la figure 4.13). De même, les épaisseurs mesurées sont inférieures à celles de la figure 4.11. Nous proposons quelques explications pour justifier ces écarts au modèle théorique.

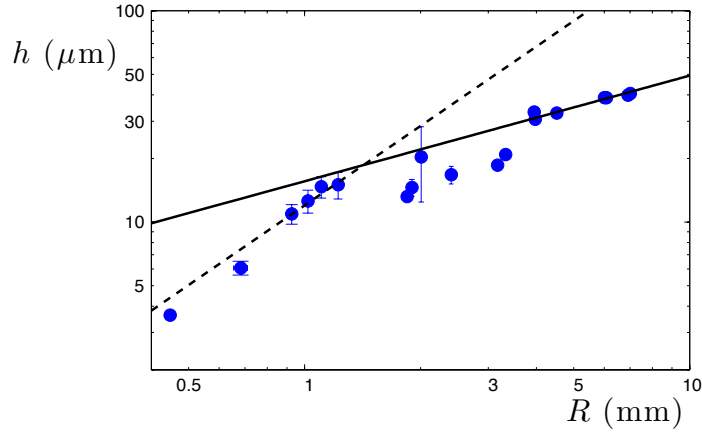


FIGURE 4.13 – Epaisseur h du film de vapeur en fonction du rayon R d'une goutte sur son support à 250°C . Les mesures sont effectuées à l'aide du dispositif de la figure 4.10. La droite en pointillés trace l'équation 4.12 avec un coefficient 0.4. La ligne pleine représente l'équation 4.11 avec un coefficient 0.4.

Quelques commentaires

De l'homogénéité du film de vapeur Comme nous l'avons détaillé dans la partie 4.2.1, l'hypothèse d'une interface liquide-vapeur homogène n'est pas tout à fait correcte. En effet, comme l'ont montré Snoeijer *et al.* [93], la poussée d'Archimède induit la formation d'une bulle centrale sous la goutte. Cette bulle est d'autant plus importante que la taille de la goutte augmente. Par conséquent, le régime des flaques liquides devrait s'en trouver modifié.

De la vitesse à l'interface liquide-vapeur Le modèle fait l'hypothèse d'une vitesse de la vapeur nulle à l'interface de la goutte. En considérant l'interface liquide-vapeur comme une surface libre, il pourrait être légitime de considérer la continuité des contraintes tangentielles :

$$\left. \frac{\partial u_r}{\partial z} \right)_{z=h} = 0 \quad (4.13)$$

Avec cette condition aux limites, le champ de vitesse devient alors égal à :

$$u_r(z) = \frac{1}{2\eta_v} \left(\frac{\partial P(r)}{\partial r} \right) (z^2 - 2hz) \quad (4.14)$$

La forme des équations ne change donc pas. Seul le facteur numérique se retrouve modifié. Cela a pour conséquence de diviser l'épaisseur h d'un facteur $\sqrt{2}$. Ainsi, les expressions de l'épaisseur du film de vapeur d'une flaque caléfiée de rayon R s'écrivent pour une flaque :

$$h = \left(\frac{3}{16} \frac{\eta_v k_v \Delta T}{\rho_v L \rho g \kappa^{-1}} \right)^{1/4} R^{1/2} \quad (4.15)$$

et pour une petite goutte :

$$h = \left(\frac{3\eta_v k_v \Delta T}{4\rho_v L \gamma \kappa^{-2}} \right)^{1/4} R^{5/4} \quad (4.16)$$

Ainsi, les épaisseurs estimées sont plus faibles que celles prédites par Biance *et al.* [102]. Cependant, le facteur $1/\sqrt{2} \approx 0.7$ reste toujours inférieur au paramètre 0.4 estimé par le fit des données expérimentales (Figure 4.13). La détermination de la vitesse à l'interface pourrait être intéressante. En effet, des écoulements à l'intérieur de la goutte vont entraîner la vapeur à l'interface et augmenter sa vitesse d'échappement. L'épaisseur du film de vapeur s'en trouve alors modifiée, à la baisse.

4.2.4 Caléfaction superhydrophobe

Les modèles établis précédemment font apparaître l'influence de la température sur l'épaisseur du film de vapeur. Cette influence se trouve incluse à la fois dans le paramètre ΔT et dans la variation des propriétés thermodynamiques que sont la masse volumique, la conductivité thermique et la viscosité de la vapeur (ρ_v , k_v et η_v). En estimant les variations de ces caractéristiques de la vapeur à l'aide de la littérature [97–100], on peut tracer l'épaisseur du film de vapeur en fonction de la température (Figure 4.14).

Ces courbes théoriques ne sont valables qu'au-dessus de la température de caléfaction, égale à 200°C ($\Delta T = 100^\circ\text{C}$) pour une surface hydrophile lisse. Par ailleurs, comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, paragraphe 3.3.3, l'utilisation d'un substrat superhydrophobe augmente considérablement la gamme de températures pour la caléfaction d'une goutte d'eau. Nous pouvons ainsi abaisser la température critique à 130°C. A l'aide du microscope, le film de vapeur peut être imagé. Son épaisseur est croissante avec la température du substrat (Figure 4.15).

On reproduit ces expériences pour de nombreuses gouttes dont on enregistre le rayon. Dans la gamme des petites gouttes, pour un rayon donné ($\pm 100\mu\text{m}$), on mesure l'épaisseur h du coussin de vapeur pour une dizaine de gouttes. La moyenne des mesures est tracée sur la figure 4.16. Les barres d'erreur représentent l'écart-type des mesures. Si la précision de nos relevés expérimentaux est toute relative (certaines barres d'erreur sont importantes),

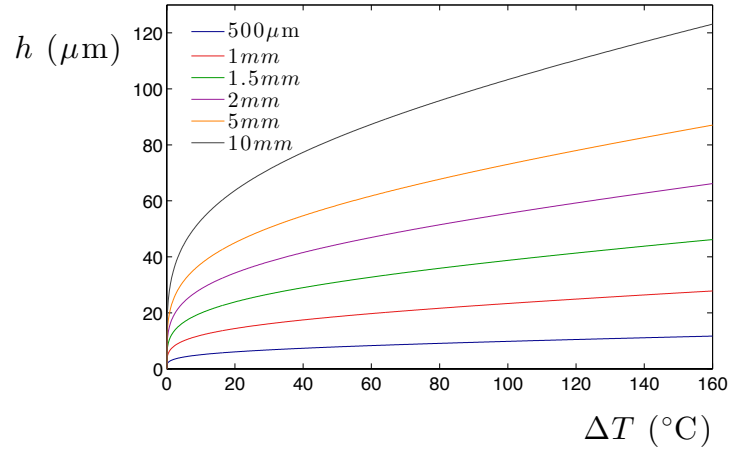


FIGURE 4.14 – Calcul de l'épaisseur h du film de vapeur en fonction de la température T du substrat pour différentes tailles de goutte. ΔT représente l'écart entre température du substrat et température d'ébullition du liquide. La température de la vapeur est considérée comme étant la médiane entre ces deux températures. Tracés d'après les équations 4.12 et 4.11.

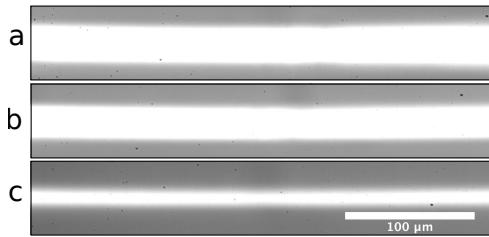


FIGURE 4.15 – Epaisseur h du film de vapeur à différentes températures du substrat : 215°C (a), 200°C (b) et 172°C (c). Le solide est un wafer traité au Glaco.

la croissance de h avec le rayon des gouttes R apparaît de manière très convaincante. Si l'on essaye d'apposer sur les points expérimentaux les courbes théoriques, on trouve un facteur de l'ordre de 0.4 (proche du facteur expérimental de la figure 4.13). Cependant, la gamme de températures balayée, quoique plus grande qu'en caléfaction dite "classique" (i.e. sur substrat hydrophile lisse), reste réduite et n'offre guère la possibilité de juger quantitativement de la variation de h en fonction de T . En effet, les faibles valeurs de ΔT ne sont pas atteignables puisqu'en-dessous de 130°C, l'état de caléfaction n'est pas observé sur nos surfaces (voir Chapitre 3).

4.3 Dynamiques d'évaporation

En plus de la non-adhésion du liquide sur le solide, la caléfaction se caractérise par une réduction des échanges thermiques du fait de la présence d'une mince couche isolante de vapeur. Dans cette partie, nous nous intéresserons d'abord à l'estimation des taux d'évaporation avant de décrire les écoulements à l'intérieur d'une goutte caléfiée.

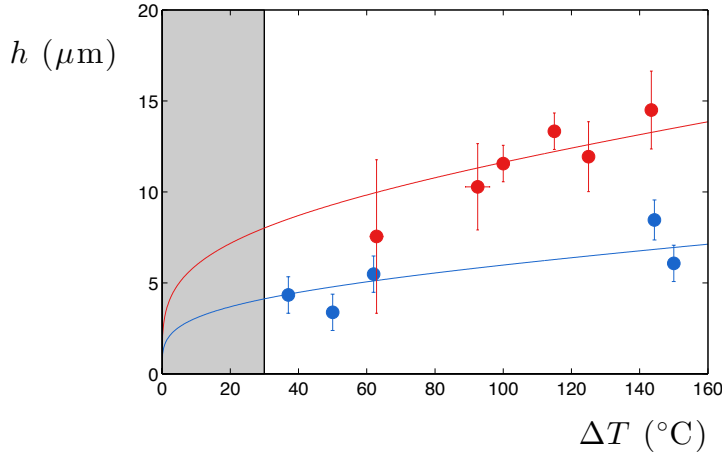


FIGURE 4.16 – Mesure de l'épaisseur h du film de vapeur en fonction de $\Delta T = T - T_{sat}$ avec T température du substrat. Les mesures ont été effectuées à l'aide du dispositif de la figure 4.10 pour des gouttes de rayon $700 \pm 100 \mu\text{m}$ (en bleu) et $1.5 \pm 0.1 \text{mm}$ (en rouge). Les courbes représentent le fit de l'équation 4.12 en $\Delta T^{1/4}$ avec des coefficients numériques de 0.4 et 0.3, respectivement.

4.3.1 Taux d'évaporation

Le taux d'évaporation d'une goutte caléfiée peut être estimé à l'aide d'une expérience simple. En nourrissant un volume d'eau à l'aide d'un pousse-seringue injectant un débit D constant, nous pouvons observer la croissance de la taille de la goutte et sa saturation à un rayon d'équilibre R_{eq} . Le liquide est placé sur une plaque en laiton traitée superhydrophobe au Glaco. Le solide est à la température T , de façon à amener le liquide dans l'état superhydrophobe chaud ($T < 130^\circ\text{C}$) ou dans l'état de caléfaction ($T > 130^\circ\text{C}$). Notre étude se concentre sur les gouttes de grande taille : les flaques liquides pour lesquelles on a $R > \kappa^{-1}$.

Un rapide bilan de quantité de matière permet de lier rayon de la goutte $R(t)$ et débit volumique injecté D . La masse d'eau ajoutée pendant la durée dt par le pousse-seringue $dm_a = \rho D dt$ est égale à la somme du taux d'évaporation $dm_e = \frac{k_v \Delta T}{L h} \pi R^2 dt$ et du taux de croissance de la goutte $dm_c = \rho 2\kappa^{-1} 2\pi R dR$. Cet équilibre permet d'obtenir l'équation différentielle suivante :

$$\rho D = \frac{k_v \Delta T}{L h} \pi R^2 + 4\pi \rho \kappa^{-1} R \dot{R} \quad (4.17)$$

Si l'on fait l'hypothèse que h est indépendant de t ce qui est, certes, en contradiction avec le modèle présenté dans la partie précédente mais qui est acceptable dans la limite de faibles variations de R et d'une étude des flaques liquides ($h \sim R^{1/2}$), alors l'équation différentielle donne une taille de goutte $R(t)$ telle que :

$$R(t) = \sqrt{\frac{C}{A} + \alpha \exp\left(\frac{-2A}{B}t\right)} \quad (4.18)$$

avec $A = \frac{k_v \Delta T}{L h}$, $B = 4\pi \rho \kappa^{-1}$, $C = \rho D$ et α une constante d'intégration. Quand $t \gg \frac{B}{2A}$, le rayon de la flaque liquide tend vers un rayon d'équilibre : un régime stationnaire

est atteint. La quantité de liquide injectée via le pousse-seringue est alors la même que la quantité de liquide évaporée par la plaque chaude. Ainsi, il est possible de mesurer le taux d'évaporation pour cette taille de goutte : $\dot{m}(R_{eq}) = \rho D(R_{eq})$.

Pour différents débits D , on enregistre donc, à l'aide d'un appareil photo, l'évolution de la taille de la goutte, d'une minute l'autre. Après un temps de l'ordre de l'heure, le rayon sature et nous pouvons mesurer le rayon R des gouttes (Figure 4.17(b)).

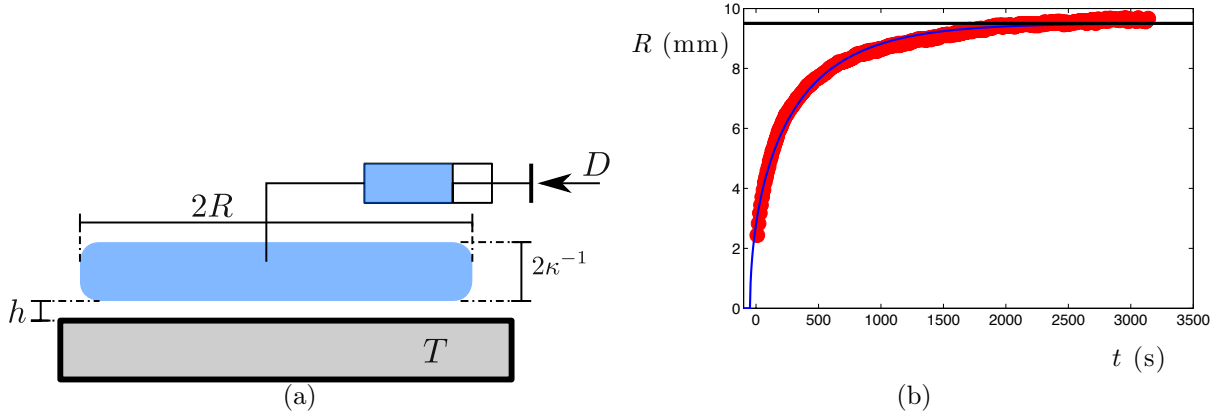


FIGURE 4.17 – (a) Schéma d'une flaque nourrie à un débit D . (b) Variation temporelle du rayon d'une flaque caléfiée à 135°C nourrie à $D = 15\text{mL/h}$. Les cercles rouges représentent les mesures expérimentales. La ligne noire indique le rayon d'équilibre. La courbe bleue montre l'équation 4.18.

On répète cette expérience pour différents débits D compris entre 5 et 40mL/h et différentes températures T , allant de 110 à 250°C . Le rayon des gouttes est croissant avec le débit d'injection. De même, à débit fixé, on observe l'augmentation de la taille des gouttes quand on abaisse la température. Pour toutes les températures étudiées, le taux d'évaporation $\dot{m}$ varie comme $R^{3/2}$ (Figure 4.18).

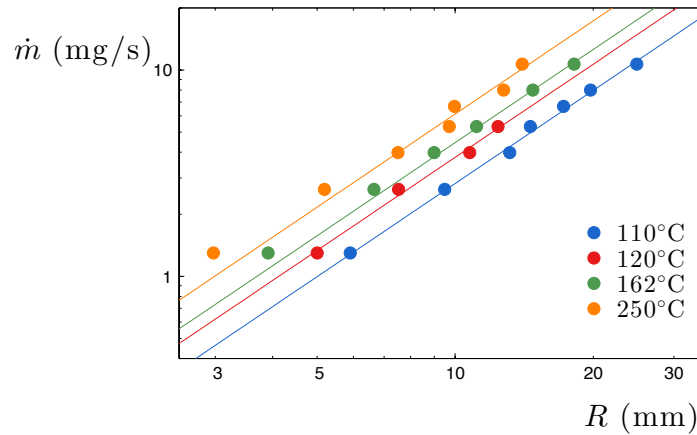


FIGURE 4.18 – Taux d'évaporation $\dot{m}$ en fonction du rayon d'une flaque caléfiée pour différentes températures. Les droites ont toutes une pente $3/2$.

Cette dépendance est en bon accord avec le modèle présenté dans la partie précédente.

En effet, les échanges thermiques à travers le film de vapeur permettent d'estimer $\dot{m}$:

$$\dot{m} = \frac{k_v}{L} \frac{\Delta T}{h} \pi R^2 \quad (4.19)$$

Par conséquent, le taux d'évaporation varie comme R^2/h . Or, dans le régime des flaques caléfiées, l'équation 4.11 nous indique que $h \sim R^{1/2}$. Ainsi, on retrouve bien la dépendance du taux d'évaporation : $\dot{m} \sim R^{3/2}$.

4.3.2 Écoulements dans la goutte

Évaporation

La dynamique d'évaporation du liquide induit des mouvements internes au sein de la goutte, dont la géométrie induit une asymétrie du taux d'évaporation. Le bas de la goutte, à proximité du solide chaud, est le lieu principal de l'évaporation du liquide. Pour des températures inférieures au point d'ébullition du liquide, les écoulements issus de cette vaporisation inhomogène ont été étudiés dans le cas d'une goutte mouillante. Deegan *et al.* ont, en effet, montré que l'évaporation se produisait principalement au niveau de la ligne triple [57]. Il résulte d'un tel mécanisme d'évaporation, l'établissement d'un écoulement du centre de la goutte vers ses bords. En présence de particules, cet écoulement induit un dépôt inhomogène, car favorisé le long du bord de goutte : c'est l'effet tâche de café (voir chapitre 2, partie 2.3). Dans le cas d'une géométrie non-mouillante, Dash *et al.* ont étudié les écoulements observés lors de l'évaporation d'une goutte posée sur une surface superhydrophobe. Leur étude montre l'importance de la convection de type Rayleigh due au gradient thermique dans le liquide [103]. Cet écart de température induit un gradient de densité pour le liquide. En bas de la goutte, le liquide chaud est alors soumis à la poussée d'Archimède et remonte vers le haut de la goutte. Selon la nature du substrat, deux types d'écoulements sont observés. Une goutte s'évaporant sur une surface hydrophobe verra un écoulement toroïdal se mettre en place autour de l'axe de symétrie de la goutte. Sur un solide superhydrophobe, l'écoulement imagé par Dash *et al.* est totalement asymétrique : c'est un mouvement en bloc comme si la goutte roulait sur elle-même.

Caléfaction

Pour une goutte caléfiée, nous pouvons imager les écoulements internes à l'aide de particules isopycniques de taille micrométrique. Ces particules creuses de silice diffusent la lumière et suivent l'écoulement dans le liquide. On éclaire la goutte en son milieu à l'aide d'une nappe laser qui permet de n'en observer qu'une coupe centrale (Figure 4.19).

On enregistre l'image de la goutte à l'aide d'une caméra rapide (4000fps) placée perpendiculairement au plan illuminé. La superposition d'une séquence d'images permet d'imprimer sur une goutte les lignes de courant. Le liquide est parcouru par un écoulement en

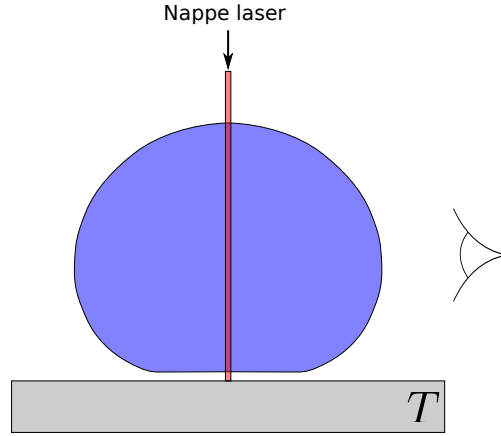


FIGURE 4.19 – Schéma de l'observation des écoulements dans une goutte caléfiée. Une nappe laser permet de dresser le profil des écoulements dans le liquide.

bloc : tout se passe comme si la goutte roulait dans une direction (Figure 4.20(a)). A l'aide d'un algorithme de PIV (PIVlab), on peut extraire le champ de vitesses. Dans le cas d'une petite goutte, les vitesses en bord de goutte sont de l'ordre de la dizaine de centimètres par seconde (Figure 4.20(b)), soit deux ordres de grandeur plus grandes que celles estimées dans le cas d'évaporation sur surface non-mouillante [103].

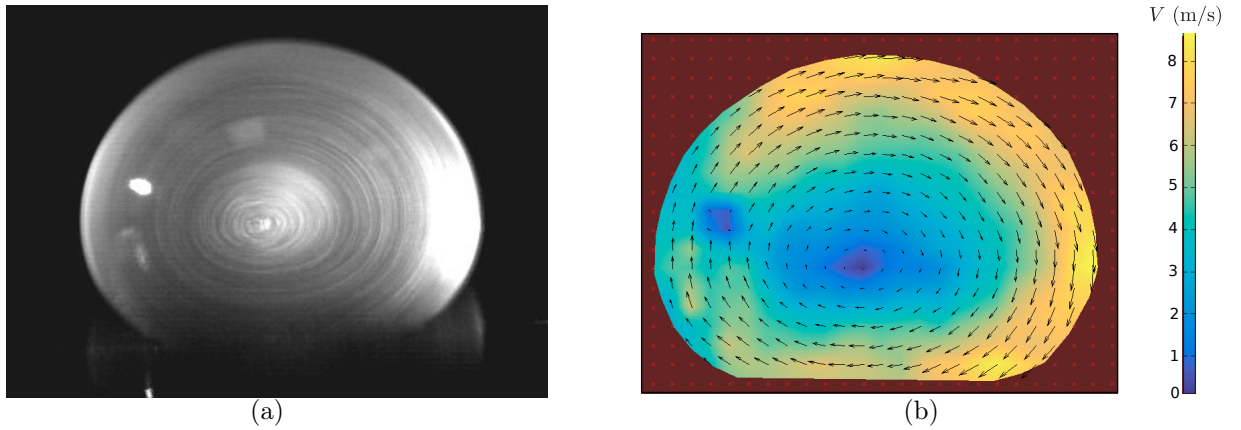


FIGURE 4.20 – Mouvement de rotation en bloc dans une goutte de rayon 1.6mm caléfiée sur un solide chauffé à 263°C. (a) Superposition d'images prises par Antoine Lagarde. (b) Estimation de l'écoulement interne à l'aide de PIVLab.

Origines de l'écoulement : conjectures

Comme nous l'avons vu dans la partie 3.2.4, notre goutte en caléfaction est soumise à un gradient thermique entre la plaque chaude et l'atmosphère ambiante. Ce gradient se traduit au sein de la goutte par une température inhomogène comme en attestent les mesures effectuées [81] (Figure 3.17(a)). L'écart ΔT entre la température du bas de la goutte et celle du haut de la goutte est de l'ordre de quelques Kelvins. Il peut avoir pour conséquence l'installation d'un écoulement au sein de la goutte. Soit par la convection de

type Rayleigh, comme décrit par Dash *et al.* [103], soit par la formation d'un écoulement de type Marangoni le long de l'interface liquide.

Convection Rayleigh La poussée d'Archimède, à laquelle le liquide chaud et moins dense du bas de la goutte est soumis, dépend de la dilatation thermique de l'eau β : $\rho g \beta \Delta T R^3$. Les forces visqueuses au sein de la goutte $\eta U R$ s'opposent à la mise en mouvement du liquide. On en déduit une vitesse typique d'écoulement de l'ordre de la dizaine de centimètres par seconde pour une goutte millimétrique soumise à un ΔT de 10°C. L'ordre de grandeur semble pertinent.

Écoulement Marangoni Un écoulement Marangoni est un mouvement de liquide le long de l'interface induit par un gradient de tension de surface [104]. Une telle situation se rencontre généralement soit par excès localisé de tensio-actifs [105], soit par différence de température [106] ou bien encore par l'évaporation d'un mélange eau-éthanol [107]. Le liquide soumis à un tiraillement entre une zone de faible tension de surface et une région de γ élevée se met donc en mouvement vers les zones de grande tension de surface. La tension de surface d'un liquide décroît généralement avec la température : $\frac{\partial \gamma}{\partial T} < 0$. Ainsi, en présence d'un gradient de température, l'écoulement à l'interface s'établit vers les régions les plus froides, i.e. du bas vers le haut de la goutte. La vitesse de l'écoulement peut être grossièrement estimée en comparant le gradient de tension de surface $\Delta \gamma / R$ à la dissipation visqueuse $\eta V / R$. La vitesse à l'interface est alors d'environ 1m/s, pour $\Delta \gamma = 1\text{mN/m}$. Elle est donc légèrement surévaluée par rapport aux mesures expérimentales.

Entraînement par la vapeur La vapeur formée sous la goutte s'échappe à une vitesse conséquente. En reprenant l'équation 4.8, on peut estimer cette vitesse dans le cas d'une grosse goutte :

$$U \sim \frac{h^2}{\eta_v} \frac{\rho g \kappa^{-1}}{R} \approx 0.1\text{m/s} \quad (4.20)$$

La vitesse d'échappement de la vapeur est donc du même ordre de grandeur que la vitesse mesurée en bord de goutte. On peut ainsi imaginer que la vapeur, en s'échappant, entraîne avec elle le liquide adjacent par viscosité. L'égalité des contraintes à l'interfaces $\eta_v U / h = \eta V / R$ donne, en effet, une vitesse en bord de goutte du bon ordre de grandeur : $V \approx 0.1\text{m/s}$.

4.4 Propulsion de gouttes caléfiées

Les gouttes caléfiées, nous l'avons vu, n'adhèrent pas à leur substrat. Posées sur un coussin de vapeur, elles sont du reste très mobiles. Dans cette partie, nous nous poserons

la question du contrôle de leur mouvement et de la possibilité de les propulser dans une direction donnée.

4.4.1 Autopropulsion

Comme nous l'avons décrit dans la partie précédente, une petite goutte caléfiée voit apparaître en son sein un mouvement de rotation en bloc, comme si elle tournait sur elle-même. Cet écoulement asymétrique pourrait avoir comme conséquence la mobilité de la goutte. Pour tester cette idée, une goutte d'eau est placée sur un wafer lisse, dont on s'est préalablement assuré de l'horizontalité. La goutte est tenue par une aiguille. On image le mouvement interne à l'aide d'une nappe laser comme indiqué dans la figure 4.19. Au fur et à mesure que le liquide s'évapore, son volume diminue, si bien que la goutte finit par se détacher de l'aiguille. Or, lors du détachement, le volume d'eau se met en mouvement dans la direction indiquée par le plan de rotation. Tout se passe comme si la goutte roulait sur la surface, dans le sens opposé à l'écoulement interne à l'interface liquide-vapeur (Figure 4.21(a)). Cette observation est confirmée pour la même surface dans de multiples directions, i.e. pour de multiples orientations du plan de rotation interne de la goutte.

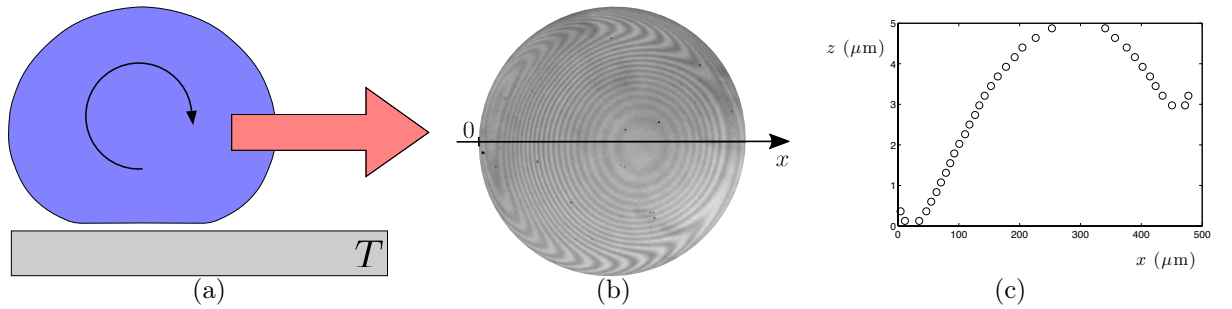


FIGURE 4.21 – L'asymétrie de l'écoulement interne est corrélée à la propulsion d'une goutte (a) et à l'asymétrie du film de vapeur sous-jacent (b,c).

Un scénario pourrait permettre d'expliquer cette étude préliminaire menée par Antoine Lagarde en stage au LadHyX, en collaboration avec Timothée Mouterde. L'asymétrie de l'écoulement dans la goutte pourrait sculpter l'interface liquide-vapeur. En effet, si l'on observe le profil d'une goutte caléfiée décrit par Celestini *et al.* [84] (Figure 4.9(d)), il semble que l'interface liquide-vapeur est non seulement creusée en son cœur par une bulle de vapeur ascendante mais qu'elle est aussi asymétrique. Si l'on reproduit cette expérience en observant les interférences entre le substrat et l'interface liquide-vapeur à travers un saphir chaud, on observe un profil z en fonction de x qui révèle un écart de quelques microns entre les deux bords de goutte. La figure 4.21(b) a été obtenue à l'aide d'un microscope inversé muni d'un éclairage fluo filtré à une longueur d'onde $\lambda = 475 \pm 15 \text{ nm}$. Le signal réfléchi est directement observé à l'aide d'une caméra rapide. La goutte est posée sur le saphir traité

superhydrophobe. Elle est maintenue dans le champ d'observation du microscope par un anneau de laiton superhydrophobe dont l'épaisseur de 500 μm suffit à piéger le liquide. Des franges sont alors visualisées, où l'interfrange représente une distance de $\lambda/2$. À l'aide de cette observation expérimentale, il est possible de remonter au profil de l'interface liquide-vapeur en discrétisant les franges. On obtient le relevé de la figure 4.21(c), sur lequel on estime un écart δh entre les hauteurs à gauche et à droite d'environ 3 μm . La goutte millimétrique possède donc une interface sous-jacente inclinée d'un angle $\theta \sim \frac{\delta h}{2R} \approx 0.5^\circ$. Or, il s'exerce sur l'interface liquide-vapeur une force verticale qui s'oppose au poids de la goutte $F_v \sim Mg$. Comme l'interface est inclinée, cette force de portance a une composante horizontale $F \sim Mg \sin \theta$ susceptible de mettre en mouvement la goutte vers les zones les plus confinées du film. Ce scénario est inspiré du travail de Guillaume Dupeux [108] dans le cas d'un palet de carboglace en caléfaction sur une surface chaude. En lestant un côté du palet de carboglace, Dupeux *et al.* parviennent à induire une asymétrie dans le film de vapeur et à voir apparaître une inclinaison de l'ordre de 0.5° sous le palet. L'estimation de la force de portance et sa projection dans la direction horizontale valide un tel mécanisme dans le cas du palet de carboglace asymétrique. Notre cas, lui, ne nécessite aucun ajout de masse pour rendre le film de vapeur asymétrique. Seuls les mouvements internes du liquide suffisent à déstabiliser l'interface et à guider la goutte dans une direction dictée par ces écoulements internes. Par conséquent, les petites gouttes caléfiées s'auto-propulsent naturellement. Non seulement, leur non-friction les rend difficilement contrôlables car sensibles à toutes les perturbations, mais leur nature même induit un mouvement qui suffit à les diriger.

4.4.2 Le ratchet

Il peut être appréciable de diriger les gouttes caléfiées dans la direction de notre choix, indépendamment des propriétés inhérentes du liquide et des conditions initiales. Pour ce faire, une stratégie a été développée dans les dix dernières années : la texturation du substrat à l'échelle millimétrique.

Goutte sur toit d'usine

En 2006, Linke *et al.* ont posé une goutte sur une surface métallique structurée à l'échelle millimétrique. Une rugosité du type toit d'usine (ou ratchet) est formée sur le solide (Figure 4.23(a)). Le solide est positionné de manière à être parfaitement horizontal. En chauffant le substrat, le volume de liquide volatil déposé lévite sur sa propre vapeur. Une fois placée sur le solide texturé, la goutte se dirige systématiquement dans le sens des dents du toit d'usine (Figure 4.22).

De nombreuses études ont été menées pour déterminer l'origine de cette propulsion.

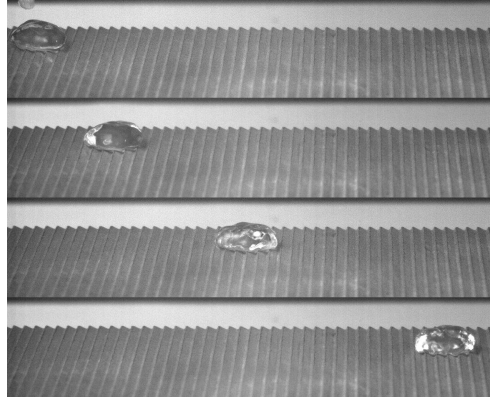


FIGURE 4.22 – Propulsion d’une goutte caléfiée sur une surface à toits d’usine. Figure d’après Linke *et al.* (2006) [109].

Lagubeau *et al.* ont mis en avant l’existence d’une rectification de l’écoulement de vapeur sous-jacent [110]. En déposant sur le solide des billes de verre micrométriques, Dupeux *et al.* sont parvenus à visualiser l’écoulement de vapeur en imageant le système goutte-ratchet à la fois par le côté de la goutte et par dessus [111]. A l’aide de cette double vue, ils sont parvenus à mettre en avant un mouvement des particules de la crête des toits d’usine vers ses creux. Une fois dans les creux, la vapeur peut alors s’écouler dans la direction transverse au mouvement de la goutte. La vapeur est alors chassée vers l’extérieur de la goutte. Le liquide en appuyant sur la vapeur sous-jacente la pousse à s’échapper. La géométrie du toit d’usine favorise cette échappement dans les creux des textures où l’épaisseur du coussin de vapeur est la plus grande. Cette redirection s’accompagne dans un premier temps d’un écoulement de la vapeur le long de la pente des dents du toit d’usine. Par conséquent, la vapeur redirigée par la structuration du solide suit la même direction que la goutte auto-propulsée. Le liquide est entraîné par viscosité, par le mouvement du coussin de vapeur (Figure 4.23(b)).



FIGURE 4.23 – (a) Schéma d’une surface en toit d’usine. (b) L’écoulement de vapeur sous la goutte est rectifié par l’asymétrie du substrat et entraîne par viscosité la goutte conformément aux visualisations établies [111].

Modélisation

Modéliser la force de propulsion revient donc à décrypter l’entraînement visqueux par la vapeur. Plusieurs modèles ont été envisagés [112–114]. Dans un premier temps, la vapeur descend le long de la pente (Figure 4.23(b)) à une vitesse moyenne U qui peut être calculée

en considérant un écoulement de type Poiseuille dans un canal de longueur λ , le pas du ratchet, et d'épaisseur h , l'épaisseur moyenne du film de vapeur sous la goutte. La vapeur étant redirigée sur une distance λ , son expression n'est que l'adaptation de l'équation 4.8 : $U \sim \frac{h^2}{\eta_v} \frac{\Delta P}{\lambda}$. La force de propulsion F_p dépend des contraintes visqueuses à l'interface liquide-solide $F_p \sim \eta \frac{U}{h^2} h R^2$, et peut être exprimée à l'aide du gradient de pression :

$$F_p \sim \frac{\Delta P}{\lambda} h R^2 \quad (4.21)$$

Afin d'estimer la vitesse terminale d'une goutte propulsée, il faut considérer la force de friction d'une goutte caléfiée avançant sur un toit d'usine. Dupeux *et al.* proposent une force de friction inertielle F_f qui dépend quadratiquement de la vitesse de la goutte V [115] :

$$F_f \sim \rho V^2 R^2 \frac{\epsilon}{\lambda} \quad (4.22)$$

Cette expression est obtenue pour des créneaux de profondeur ϵ espacés de λ . Lorsque la goutte avance, elle bute sur les marches du ratchet. Chacun de ces chocs inertiels contribue à une friction du type $\rho V^2 R \epsilon$. Sous la goutte, il y a N_d dents avec $N_d \sim R/\lambda$. Dans le cas du toit d'usine, les paramètres géométriques ϵ et λ n'ont pas été variés. Le modèle reste donc à confirmer. Toutefois, il fournit une vitesse terminale V en égalant forces de propulsion et de friction :

$$V \sim \sqrt{\frac{\Delta P}{\rho} \frac{h}{\epsilon}} \quad (4.23)$$

Géométries multiples

Pour s'assurer d'un tel modèle, il nous faudrait modifier les valeurs des paramètres géométriques des toits d'usine. Or, sur un tel substrat, modifier le pas du motif sans en changer la profondeur revient à toucher à l'inclinaison des dents du ratchet. Par conséquent, aucun des paramètres géométriques n'est libre. Pour conduire une étude quantitative, il est nécessaire de se placer dans un autre type de géométrie. Dan Soto *et al.* ont utilisé des chevrons, constitués de créneaux usinés asymétriquement par rapport au centre de la surface (Figure 4.24(a)) [116]. Une goutte placée au centre de ces chevrons voit sa vapeur redirigée dans les créneaux. Il en résulte un mouvement dans le sens inverse de la flèche dessinée par les chevrons. Ce substrat présente l'avantage d'un meilleur contrôle des paramètres géométriques des textures. Il est alors possible de faire varier indépendamment profondeur et pas des créneaux et de modéliser proprement l'auto-propulsion d'une goutte caléfiée.

La géométrie du toit d'usine a, par ailleurs, été récemment adaptée par Wells *et al.* pour induire la rotation d'un bloc de carboglace [117] (Figure 4.24(b)). En imprimant sur le solide des dents asymétriques concentriques, il est possible de rediriger la vapeur suivant

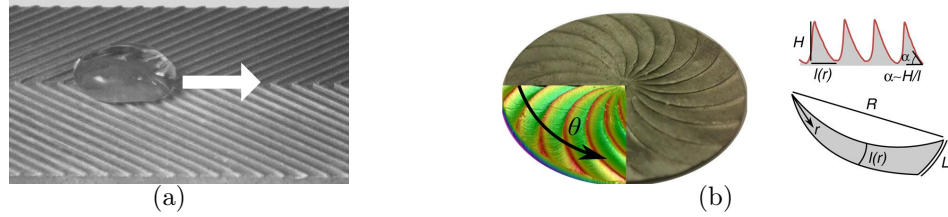


FIGURE 4.24 – (a) Une goutte placée sur une surface crénelée dont les sillons sont disposés en chevrons s’auto-propulse. De même, un palet de carboglace déposé sur des sillons asymétriques peut tourner sur lui-même (b). Figure (a) issue de Soto (2014) [116]. Figure (b) d’après Wells *et al.* (2015) [117]

un mouvement de rotation. Ainsi, un bloc de carboglace posé sur ce solide chaud se met à tourner.

En adaptant la géométrie des texturations à la surface du solide, il est donc possible d’accéder à toute une gamme de mouvements pour un objet caléfié. Cela permet le contrôle du mouvement de ces systèmes ultra-mobiles, d’ordinaire difficilement maîtrisables. Toutefois, pour l’ensemble de ces systèmes, il est nécessaire de travailler à température élevée afin de s’assurer une lévitation confortable.

4.4.3 Le ratchet superhydrophobe

Afin de réduire la température de lévitation, nous nous plaçons désormais dans le cas d’un solide superhydrophobe texturé à l’échelle millimétrique. Comme nous l’avons décrit dans le chapitre 3 (paragraphe 3.3.3), l’utilisation d’un solide superhydrophobe permet de diminuer la température critique pour le régime de caléfaction. La question à laquelle nous souhaitons désormais répondre est celle de la propulsion à plus basse température.

Pour ce faire, nous utilisons un ratchet en laiton dont les propriétés géométriques sont gardées constantes : le pas du motif λ est de 1.5mm et la profondeur des dents est de 250 μ m. Le solide est ensuite traité superhydrophobe à l’aide du Glaco : une rugosité hydrophobe submicronique le rend ainsi non-mouillant à température ambiante. Les angles de contact à température ambiante sont importants et déterminent une hystérésis d’angle de contact $\Delta \cos \theta$ remarquablement faible : $\theta_A = 171 \pm 2^\circ$ et $\theta_R = 165 \pm 2^\circ$, où θ_A et θ_R sont, respectivement, les angles d’avancée et de recul de la ligne de contact. La température du substrat est mesurée à l’aide d’un thermocouple. On s’assure de la planéité du solide à l’aide d’un niveau à bulle de précision.

Pour les hautes températures, la goutte d’eau est en caléfaction et s’auto-propulse comme indiqué par Linke *et al.* (Figure 4.25(a)). Lorsque la température se réduit, grâce au traitement superhydrophobe, nous n’observons pas d’ébullition comme c’est le cas sur une surface métallique conventionnelle. Par ailleurs, la température de Leidenfrost critique est alors égale à 130°C. Ainsi, lorsqu’on se place au voisinage de cette température (ici, 125°C), la goutte s’auto-propulse à une vitesse comparable au cas décrit par Linke (Figure 4.25(b)).

Enfin, à plus basse température, en-deçà même de la température d'ébullition $T = 85^\circ\text{C}$, de manière très surprenante, le liquide avance encore et toujours (Figure 4.25(c)). Dans cette situation, la goutte ne produit plus un film de vapeur continu. De surcroît, l'adhésion liquide-solide, certes faible, n'est pas nulle. Toutefois, en dépit de ce reliquat d'adhésion, le liquide avance. Ce mouvement est rendu possible par l'évaporation consécutive dans les microtextures. En effet, à ces températures, l'adhésion commence à diminuer puisque la vapeur occupe une partie importante sous la goutte (voir chapitre 3, partie 3.3.2).

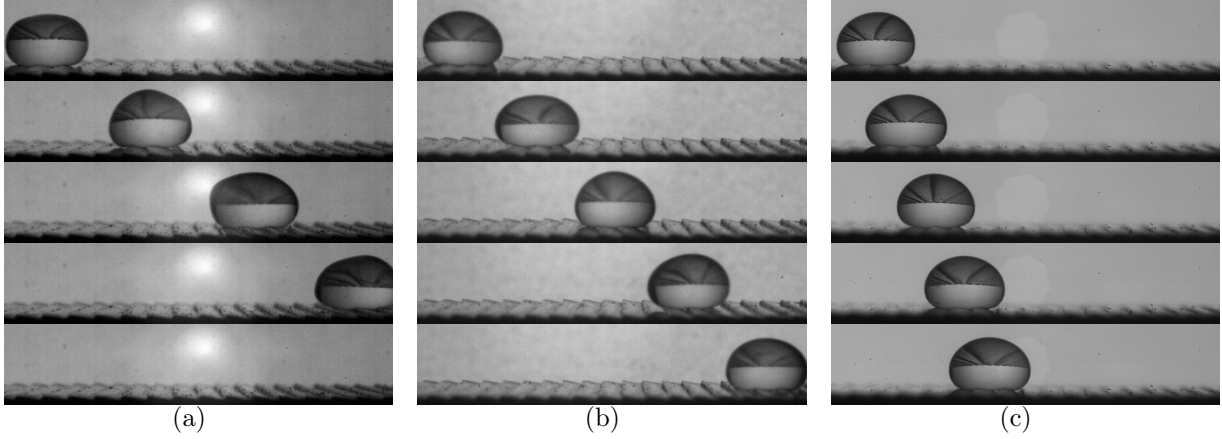


FIGURE 4.25 – Gouttes d'eau de $70\mu\text{L}$ propulsées sur un ratchet superhydrophobe à des températures de 250°C (a), 125°C (b) et 85°C (c). L'intervalle de temps entre deux images est de 80ms. Images prises par Guillaume Dupeux [118].

Nous nous proposons d'extraire des images précédemment décrites les vitesses terminales et d'étudier l'influence de la taille des gouttes et de la température sur cette vitesse terminale. Les films enregistrés permettent de vérifier que la vitesse terminale V est atteinte. La figure 4.26 donne cette vitesse V en fonction du rayon R de la goutte pour différentes températures comprises entre 85°C et 243°C . Chaque point est la moyenne d'au moins quatre mesures et la barre d'erreur indique l'écart-type. Pour les hautes températures $T > 150^\circ\text{C}$, la vitesse terminale augmente avec la taille de la goutte jusqu'à rapidement atteindre une vitesse indépendante de R , proche de 10 cm/s . Ce comportement est en tout point fidèle à la description d'une goutte caléfiée par Lagubeau *et al.* [110]. Pour le domaine de température élargi par l'utilisation d'un substrat superhydrophobe, le comportement est légèrement différent. La vitesse terminale croît faiblement avec la taille de la goutte.

La figure 4.27 trace la vitesse terminale en fonction de la température T du substrat pour différentes tailles de goutte : 3mm , 4mm , 5mm . Comme indiqué précédemment, la vitesse de propulsion dépend faiblement de la taille des gouttes. En revanche, l'influence de la température permet de détacher deux régimes. Pour des températures supérieures à 150°C , la vitesse terminale ne dépend pas de la température et reste constante autour de 10cm/s . Cette saturation de la vitesse critique est d'ailleurs en bon accord avec l'équation 4.23, où ni l'influence de la taille de la goutte, ni l'influence de la température n'apparaissent pour

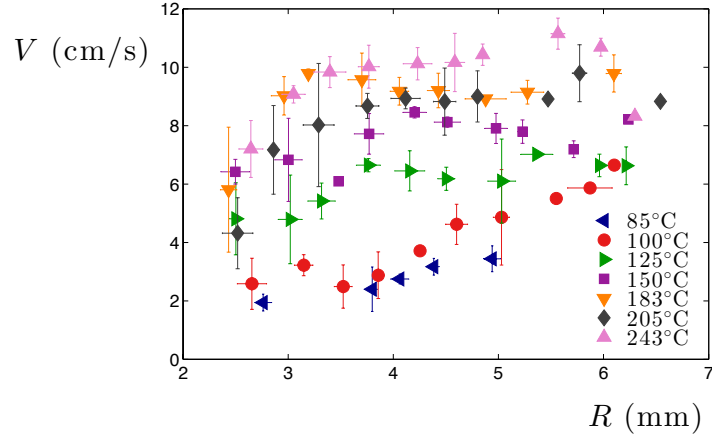


FIGURE 4.26 – Vitesse terminale V en fonction des rayons R des gouttes propulsées. Les mesures ont été faites pour différentes températures.

une grosse goutte telle que celles étudiés dans cette partie ($\Delta P \sim \rho g \kappa^{-1}$).

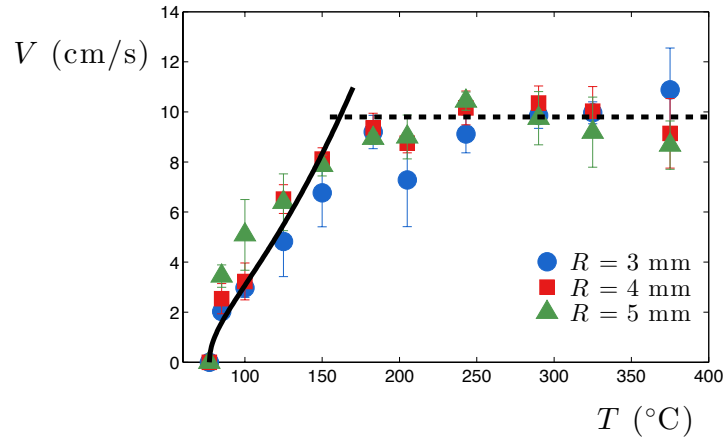


FIGURE 4.27 – Vitesse terminale V en fonction de la température du ratchet superhydrophobe T pour différentes tailles de goutte.

Toutefois, dans la gamme de température caractéristique du régime superhydrophobe, la vitesse croît avec T . Cette croissance débute pour une température légèrement inférieure à 80°C , en-dessous de laquelle il n'y a pas de propulsion. A basse température, le liquide est en contact avec le solide. La vapeur ne peut s'écouler qu'au sein de la texture micrométrique. L'épaisseur sur laquelle se fait cet écoulement est la hauteur δ des rugosités, de l'ordre du micron. La vitesse d'échappement de la vapeur peut alors s'exprimer conformément à l'équation 4.8 comme :

$$U \sim \frac{\delta^2 \Delta P}{\eta \lambda} \quad (4.24)$$

Il reste à estimer la différence de pression entre le dessous et l'extérieur de la goutte. Nous supposons que le film d'air dans les textures hydrophobes est saturé de vapeur. Ainsi, la pression au sein du film de vapeur est égale à la pression de vapeur saturante $P_{sat}(T)$. Il

semble, par conséquent, raisonnable d'exprimer la force de propulsion sous la forme :

$$F_p \sim \eta \frac{U}{\delta} R^2 \sim \frac{\delta R^2}{\lambda} P_{sat}(T) \quad (4.25)$$

Cette force de propulsion suffit à mettre en mouvement la goutte à condition qu'elle soit supérieure à l'adhésion d'une goutte sur le ratchet superhydrophobe. La force d'adhésion F_a à vaincre est liée à l'hystérésis d'angle de contact $\Delta \cos \theta$ via la relation :

$$F_a \approx \pi R \gamma \Delta \cos \theta \quad (4.26)$$

A 80°C, la force d'adhésion mesurée dans le chapitre 3 (Paragraphe 3.12) est de l'ordre de quelques micronewtons. Ainsi, l'équilibre des forces d'adhésion et de propulsion fait apparaître une température critique T_c pour la propulsion telle que : $P_{sat}(T_c) \sim \pi R \Delta \cos \theta \frac{\lambda}{\delta R^2}$. Cette température critique est déterminée expérimentalement comme égale à 77°C. Ainsi, la force de propulsion effective F_{eff} agissant sur la goutte peut s'exprimer comme :

$$F_{eff} = \frac{\delta R^2}{\lambda} [P_{sat}(T) - P_{sat}(T_c)] \quad (4.27)$$

Une fois lancée, la goutte est freinée par une force de friction. Dans le cas d'une surface non-mouillante, la friction est principalement d'origine inertielle. Comme on l'a vu, elle est causée par les chocs successifs du liquide sur les textures millimétriques du substrat. Pour chaque dent du ratchet, la force de friction varie comme $\rho V^2 R \epsilon$. Comme la force s'exerce sur N_d dents du toit d'usine avec $N_d = R/\lambda$, on en déduit la même friction qu'à haute température :

$$F_f = \rho V^2 R^2 \frac{\epsilon}{\lambda} \quad (4.28)$$

Ainsi, dans le régime stationnaire, la vitesse terminale s'écrit en compensant force effective F_{eff} et force de friction F_f :

$$V \sim \sqrt{\frac{P_{sat}(T) - P_{sat}(T_c)}{\rho} \frac{\delta}{\epsilon}} \quad (4.29)$$

Cette équation, tracée dans le domaine des basses températures sur la figure 4.27 avec un coefficient numérique de 0.4, décrit de manière satisfaisante les données expérimentales.

Chapitre 5

Hydrophobie et température

Sommaire

5.1	Différents angles de contact	104
5.1.1	Silanisations multiples	104
5.1.2	Une gamme d'angle de contact	106
5.2	Mouillabilité et température	108
5.2.1	Dynamique d'évaporation et mouillabilité	108
5.2.2	Comportement en température	110
5.2.3	Adhésion en température	112
5.3	Détachement d'une bulle suivant le mouillage	113
5.3.1	Dispositif	113
5.3.2	Détachement d'une bulle	114
5.3.3	Ebullition et filmification	117

Cette étude a été réalisée en collaboration avec Cunjing Lv, Midori Isobe et Hélène de Maleprade.

À la lumière de la réduction de la température critique de caléfaction obtenue à l'aide d'une surface rugueuse non-mouillante (chapitre 3), nous désirons mener dans cette partie une étude similaire dans le cas d'un solide hydrophobe lisse.

5.1 Différents angles de contact

Afin de varier la mouillabilité d'un substrat, plusieurs techniques sont possibles. La formation de rugosité, comme décrit au chapitre 1 (paragraphe 1.2.2), permet d'exacerber le comportement hydrophile ou hydrophobe d'un matériau. Dans le présent chapitre, nous souhaitons nous affranchir de ce paramètre et désirons comparer les effets d'une chimie de surface différente.

Modifier ainsi la surface nécessite de déposer sur un substrat de référence une couche dont la chimie varie. La volonté de conserver un matériau dont la conductivité thermique permette d'étudier les effets de cette chimie en température nous pousse à considérer un greffage chimique d'une couche très mince. Deux chimies simples nous sont apparues pour obtenir des surfaces de mouillabilité différente : la chimie des thiolènes, employée notamment par Larmour *et al.* pour rendre hydrophobe des textures de cuivre oxydées [42], et la chimie des silanes, largement utilisée en microfabrication [31] sur des matériaux à base de silicium tels que le PDMS, le verre ou le silicium. Or la liaison thiolène se dégrade à des températures de l'ordre de la centaine de degrés Celsius. Dans ces conditions, il devient naturel de procéder au traitement de wafers de silicium par silanisation.

5.1.1 Silanisations multiples

Le principe de la silanisation repose sur la grande réactivité des silanes [44]. Deux voies peuvent être utilisées : la silanisation en phase vapeur et en phase liquide. Pour la majorité des silanes utilisés, nous avons procédé au dépôt en présence de vapeur. Il s'agit alors d'activer le wafer sous un plasma à oxygène qui rend réactif les oxygènes en surface ($\text{Si-O-H} \rightarrow \text{Si-O}^\bullet$). En se plaçant ensuite dans une atmosphère anhydre pour éviter la reformation des liaisons O-H, on peut alors créer une liaison covalente avec le silicium du silane ($\text{Si-O}^\bullet + \text{R-Si} \dots \rightarrow \text{Si-O-Si-R} + \dots$) et ainsi lier les chaînes carbonées au substrat. Cette liaison s'accompagne généralement du relargage de HCl (ou de méthanol) issu des atomes de chlore (ou des groupements méthoxy) liés au silicium du silane. Le mécanisme d'une silanisation reste toutefois toujours discuté et d'autres variantes du mécanisme sont possibles [44]. Cette étape peut se conduire en phase vapeur à la condition que le silane soit volatil. Dans ce cas, le wafer activé est mis en présence de quelques microlitres de silane dans une boîte hermétique et sèche pendant un temps de l'ordre d'1h. Le cas échéant, il peut être utile d'augmenter la pression partielle de l'organosilane en chauffant ou en abaissant la pression au sein de l'enceinte de réaction. On peut aussi procéder à une silanisation par phase liquide

en préparant une solution de silane dans un solvant tel que l'hexadécane. Cette méthode exige, là encore, de travailler dans un milieu parfaitement sec. La moindre présence d'eau dans la solution risque d'annihiler la réactivité du silane. Ainsi, on dispose facilement de substrats de mouillabilité variable selon le choix du silane. Les silanisations restent toutefois soumises à quelques aléas expérimentaux et ne sont pas tout à fait reproductibles [119]. Par conséquent, après chaque silanisation, nous contrôlons la mouillabilité du substrat en mesurant les angles d'avancée θ_A et de recul θ_R du substrat (Figure 5.1).

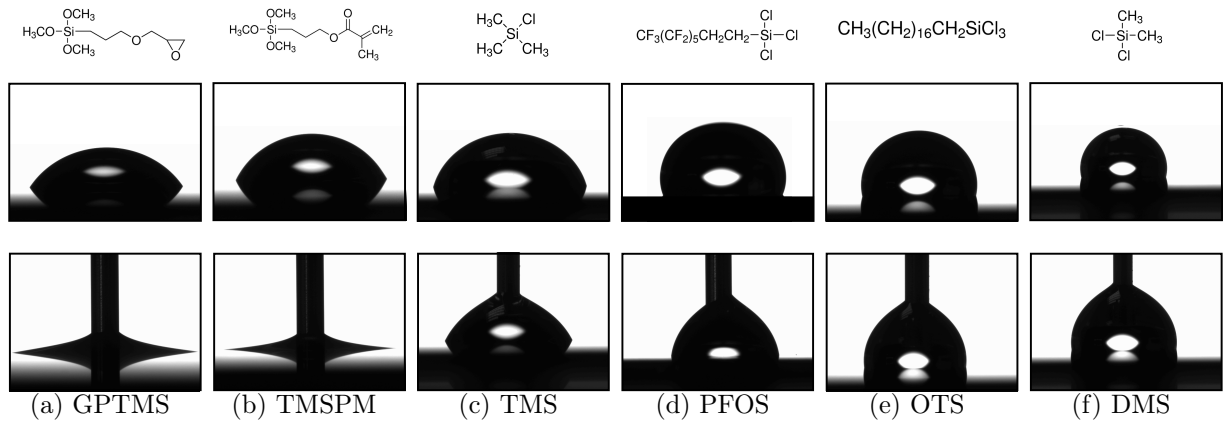


FIGURE 5.1 – Formules semi-développées des silanes utilisés (en haut) et images de l'avancée (au milieu) et du recul (en bas) de l'eau pour différents traitements chimiques, d'hydrophobie croissante, sur un wafer de silicium. Les abréviations utilisées en sous-titre correspondent à la dénomination précisée dans le tableau 5.1.

Les silanes utilisés se caractérisent par la variété des chaînes carbonées. Ils balayent des domaines de mouillabilité allant d'une surface très clairement hydrophile (Figure 5.1(a)) jusqu'à une surface ostensiblement hydrophobe (Figure 5.1(f)). Les chaînes carbonées les plus hydrophiles possèdent des atomes d'oxygène (Figures 5.1(a) et 5.1(b)). Rendant possible les liaisons hydrogène avec les molécules d'eau, l'oxygène améliore l'affinité du substrat avec l'eau et favorise ainsi le mouillage. En l'absence d'oxygène, une chaîne carbonée induit une répulsion avec l'eau. Lorsque cette chaîne est excessivement courte, la répulsion est de moindre importance (Figure 5.1(c)). Au contraire, lorsque la longueur de la chaîne carbonée devient grande, le substrat est très clairement hydrophobe (Figures 5.1(d) et 5.1(e)). Toutefois, des chaînes carbonées courtes peuvent suffire à engendrer une surface hydrophobe. C'est le cas du silane de la figure 5.1(f). Il est envisageable que la présence de deux sites de réaction (les deux Cl) permet de répéter la silanisation une fois le silane greffé à la surface. On peut alors obtenir une réticulation dans le plan telle que celle décrite par Brzoska *et al.* [119] ou des réarrangements de silanes qui permettent d'obtenir de longues chaînes carbonées. Ceci explique la différence entre le silane de la figure 5.1(c), hydrophile, et celui de la figure 5.1(f) hydrophobe : pour deux formules développées très similaires, les mouillabilités obtenues sont différentes. Par ailleurs, la présence d'une chaîne fluorée améliore l'hydrophobicité du matériau. Une justification de cet effet réside dans le fait qu'une

chaîne fluorocarbonée occupe un plus grand espace qu'une chaîne carbonée munie d'atomes d'hydrogène [13]. En dépit donc de la plus grande polarisabilité de la liaison C-F que de la liaison C-H, le volume occupé par une chaîne fluorocarbonée écrante donc les interactions de Van der Waals entre la dite chaîne et l'eau, ce qui justifie l'abaissement de l'affinité de l'eau avec de tels dépôts. La présence de fluor améliore donc les propriétés hydrophobes, comme on le note à l'avancée du liquide sur la figure 5.1(d).

5.1.2 Une gamme d'angle de contact

Silane	Nom	Formule	θ_A (°)	θ_R (°)
GPTMS	(3-Glycidyloxypropyl)triméthoxysilane	$C_9H_{20}O_5Si$	54 ± 1	38 ± 2
TMSPM	3-(Triméthoxysilyl)propyl méthacrylate	$C_{10}H_{20}O_5Si$	61 ± 2	44 ± 2
TMS	Chlorotriméthylsilane	C_3H_9ClSi	73 ± 3	62 ± 2
PFOS	Trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silane	$C_8F_{13}H_4Cl_3Si$	117 ± 16	77 ± 6
OTS	Trichloro(octadécyl)silane	$C_{18}H_{37}Cl_3Si$	104 ± 2	94 ± 1
DMS	Dichlorodiméthylsilane	$C_2H_6Cl_2Si$	105 ± 2	94 ± 1

TABLE 5.1 – Abréviation, dénomination complète et formule brute des différents silanes greffés sur les wafers de silicium. Les angles de contact d'avancée et de recul de l'eau sont mesurés après une étape de recuit.

On peut regrouper l'ensemble des silanes utilisés dans le tableau 5.1. Pour une plus grande clarté, on utilise, dans la suite du manuscrit, les abréviations du nom du silane employé. Une étape de recuit à 250°C pendant 30 minutes est appliquée à tous les substrats afin de s'assurer de la stabilité de la mouillabilité en température. Cette étape de recuit modifie légèrement les angles de contact. Toutefois, une seconde étape de recuit est sans conséquence sur la mouillabilité des dépôts chimiques. De même, après avoir déposé une goutte d'eau en température, nous nous sommes assurés du maintien des valeurs des angles mesurés. Ainsi, nos traitements chimiques résistent à l'épreuve de la température. Les angles de contact ont été déterminés à l'aide de vidéos dont sont tirées les images de la figure 5.1. À l'aide d'un pousse-seringue, on a capturé l'avancée du liquide lorsque l'on injecte un faible débit d'eau au sein d'une goutte millimétrique et le recul de la ligne de contact lorsqu'on aspire le liquide. Chaque valeur est issue de la moyenne d'un minimum de 5 mesures. Les erreurs mentionnées sont estimées sur la base de l'écart-type.

Ces 6 silanes permettent donc de balayer une gamme d'angle de contact allant d'une surface hydrophile à un solide hydrophobe. Afin de comparer nos mesures à des cas connus, nous pouvons rajouter les valeurs des angles de contact dans le cas hydrophile, superhydrophile et superhydrophobe. Le substrat hydrophile (HP) est un wafer de silicium propre sur lequel l'eau avance avec un angle $\theta_A = 62 \pm 3^\circ$ et recule pour $\theta_R = 44 \pm 2^\circ$, ce qui permet de

noter que le silane le plus hydrophile (GPTMS) améliore l'hydrophilie du silicium. La surface superhydrophobe (SHB) est obtenue à l'aide d'un traitement Glaco (Figure 2.5(a)) qui crée des rugosités hydrophobes sur le silicium. Ce traitement ajoute au solide une rugosité submicronique. La chimie n'est pas le seul paramètre modifié. La taille de la texture reste cependant petite. Enfin, le solide superhydrophile (SHP) est obtenu en texturant un wafer de silicium par un procédé d'abrasion par laser [120]. Cette technique engendre une double rugosité : une première de taille environ 50 microns et la seconde à l'échelle nanométrique. Il en résulte un solide superhydrophile pour lequel l'angle d'avancée comme l'angle de recul valent 0° .

À partir de ces valeurs des angles de contact (Figure 5.2(a)), on détermine l'hystérésis $\Delta \cos \theta = \cos \theta_R - \cos \theta_A$ des différents substrats (Figure 5.2(b)).

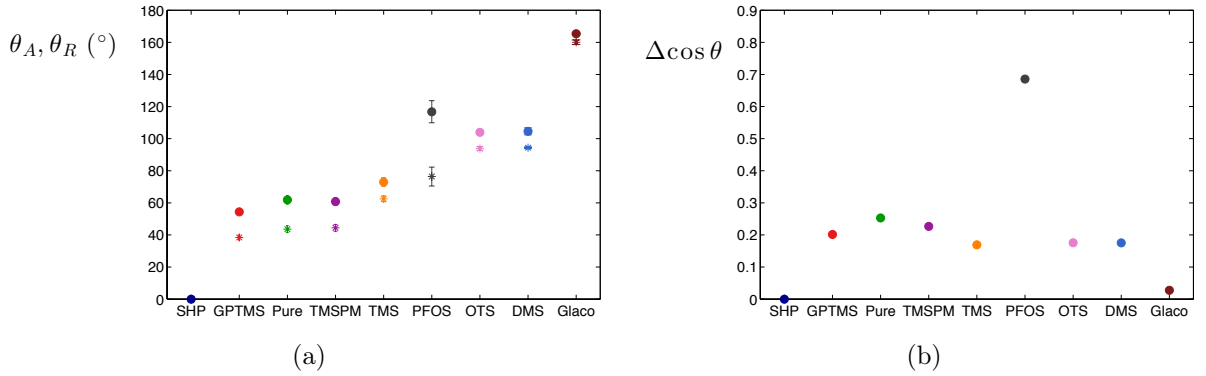


FIGURE 5.2 – (a) Mesure des angles d'avancée θ_A (ronds pleins) et de recul θ_R (étoiles) de l'eau sur un wafer de silicium avec différents traitements chimiques. Les mesures ont été faites après recuit à 250°C pendant 30 minutes. Le détail des silanes correspond aux dénominations du tableau 5.1. Les valeurs des angles de contact ont été moyennées sur un minimum de 5 gouttes. Les barres d'erreur représentent l'écart-type. (b) Estimation de l'hystérésis $\Delta \cos \theta$ issue des données de la figure (a).

Ces relevés permettent de classer les substrats selon leur hydrophilie et leur hydrophobie. Le substrat superhydrophile se caractérise par une valeur nulle pour θ_A et θ_R . Les solides hydrophiles (GPTMS, Pure, TMSPM et TMS) ont des angles de contact d'avancée et de recul inférieurs à 90° . Par ailleurs, ceux dont les angles de contact sont supérieurs à 90° (OTS et DMS) sont hydrophobes. Enfin, le traitement au Glaco permet de disposer d'une surface superhydrophobe (grands angles de contact et faible hystérésis). Dans ce classement par mouillabilité, une surface laisse entrevoir des propriétés mixtes : le traitement PFOS donne un angle d'avancée supérieur à 90° mais un angle de recul inférieur à 90° . Le comportement de cette surface sera donc à scruter avec attention. Par ailleurs, les traitements se caractérisent par une hystérésis de l'ordre de 0.2. Les cas extrêmes, superhydrophile et superhydrophobe, ont des hystérésis quasiment nulles, tandis que la surface mixte (PFOS) se singularise par une hystérésis très élevée : plus du double de l'hystérésis des autres surfaces silanisées.

5.2 Mouillabilité et température

Nous nous proposons de décrire le comportement en température de ces surfaces à mouillabilité variable. Nous tenterons de répondre à différentes questions : Que se passe-t-il en terme d'ébullition ? Quelle est l'influence de la mouillabilité sur la température de Leidenfrost ? Mais, en premier lieu, nous allons nous intéresser aux dynamiques d'évaporation.

5.2.1 Dynamique d'évaporation et mouillabilité

On peut tenter de comparer les durées de vie d'une goutte en-dessous de 100°C . Pour une température de 91°C ($\pm 2^\circ\text{C}$), il suffit de récupérer les valeurs du temps de vie d'une goutte de $20\mu\text{L}$ pour les différents substrats dont nous disposons. En-deçà de 100°C , le liquide n'est pas perturbé par des phénomènes d'ébullition. Seule la forme des gouttes est modifiée par le choix du substrat. Au fur et à mesure que le liquide s'évapore, la goutte voit sa taille se réduire en conservant un angle de contact constant : l'angle de recul θ_R de la ligne triple, qui détermine la forme des gouttes. La figure 5.3(a) montre le temps de vie d'une goutte de $20\mu\text{L}$ en fonction de l'angle de contact θ_R . Le temps de vie est croissant avec θ_R et se trouve fortement affecté par la mouillabilité. Un volume d'eau de $20\mu\text{L}$ met en effet quelques secondes seulement pour disparaître à 91°C sur une surface rugueuse hydrophile alors qu'il lui faudra plus de 4 minutes sur un substrat superhydrophobe. Nous nous proposons d'expliquer cette différence par la forme des gouttes.

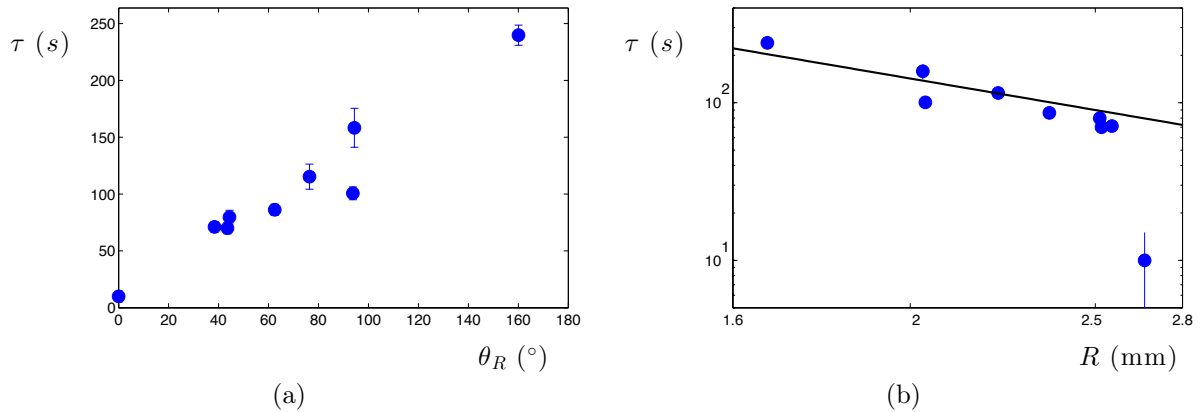


FIGURE 5.3 – Temps de vie τ d'une goutte en fonction de l'angle de recul θ_R (a) ou de son rayon maximal (b) pour une température du substrat $T = 91 \pm 2^\circ\text{C}$. Le rayon maximal a été établi à partir de la régression de la figure 5.4(b) pour l'angle de contact θ_R mesuré expérimentalement. La droite indique une variation de τ en R^{-2} .

Les échanges thermiques ayant cours dans cette gamme de température sont d'origine conductifs [103]. La puissance thermique à travers l'interface liquide-solide varie donc comme $\alpha \Delta T \Sigma$, où Σ est la surface d'échange, α le coefficient de transfert thermique (en

$\text{W/m}^2/\text{K}$) et ΔT l'écart de température entre le bas (température T du solide) et le haut de la goutte (température ambiante T_{amb}). Cette puissance de transfert thermique est équilibrée par la puissance $L\rho\Omega/\tau$ nécessaire à l'évaporation d'un volume Ω de liquide, où L est la chaleur latente de vaporisation. En considérant la base de la goutte comme surface d'échange ($\Sigma \sim R^2$), on obtient alors une relation entre le temps de vie τ et le rayon des gouttes R :

$$\tau \sim \frac{L\rho\Omega}{\alpha\Delta T} \frac{1}{R^2} \quad (5.1)$$

La figure 5.3(b) semble valider cette dépendance. Seul le point obtenu pour une surface superhydrophile (τ faible et R grand) ne correspond pas à une telle dépendance. Dans cette situation, la forme des gouttes est très différente puisque l'angle de contact nul induit la formation d'un film liquide. Il n'est donc pas surprenant que notre modèle échappe à ce comportement.

Il est à noter que les rayons R de la figure 5.3(b) n'ont pas été mesurés mais obtenus en adaptant les résultats de l'étude numérique de la forme des gouttes menée dans le chapitre 1 en fonction de l'angle de contact (paragraphe 1.3.1). Nous en extrayons les paramètres géométriques d'une goutte : sa hauteur H (Figure 5.4(a)), son rayon maximal R (Figure 5.4(b)) et le rayon de contact solide-liquide r (Figure 5.4(c)). La figure 5.4 présente ces trois distances en fonction de l'angle de contact liquide-solide. Les tracés noirs continus représentent les modèles obtenus en considérant une forme de capsule sphérique pour la goutte d'eau. Cette hypothèse est valable dans le cas des angles de contact supérieurs à 90° . Nous détaillerons ce calcul dans le paragraphe 5.3. Les courbes rouges, quant à elles, représentent des régressions empiriques qui permettent de capturer les formes des gouttes et donc de pouvoir obtenir les rayons R utiles au tracé de la figure 5.3(b).

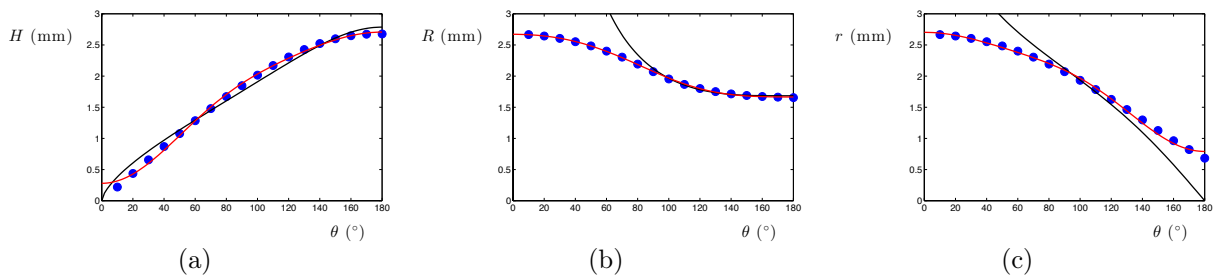


FIGURE 5.4 – Hauteur H (a), rayon maximal (b) et rayon de contact (c) d'une capsule sphérique en fonction de l'angle de contact θ (ici, θ est l'angle à l'intérieur de la capsule : α sur la figure 5.11(c)). Les courbes rouges sont des régressions artificielles à l'aide d'un fit polynomial d'ordre 3 en $\cos\theta$. Elles permettent de rendre compte des valeurs numériques des différents paramètres. Les courbes noires représentent les équations issues de l'hypothèse de capsule sphérique (équation 5.5, avec un paramètre 0.83 pour la figure (a)). L'hypothèse n'est acceptable que dans le cas des grands angles de contact (i.e. le cas d'une surface hydrophile pour une bulle d'air).

Par conséquent, la dynamique d'évaporation semble fortement liée à la géométrie des gouttes millimétriques et, en particulier, à la surface d'échange liquide-solide. Cette dépen-

dance a des conséquences pratiques importantes et montre le caractère isolant d'une surface superhydrophobe. Par ailleurs, les échanges thermiques entre une goutte et son substrat hydrophobe sont réduits par rapport au cas hydrophile. Nous pouvons maintenant nous interroger quant au comportement de ces substrats de différentes mouillabilités dans toute la gamme de température.

5.2.2 Comportement en température

Observations préliminaires

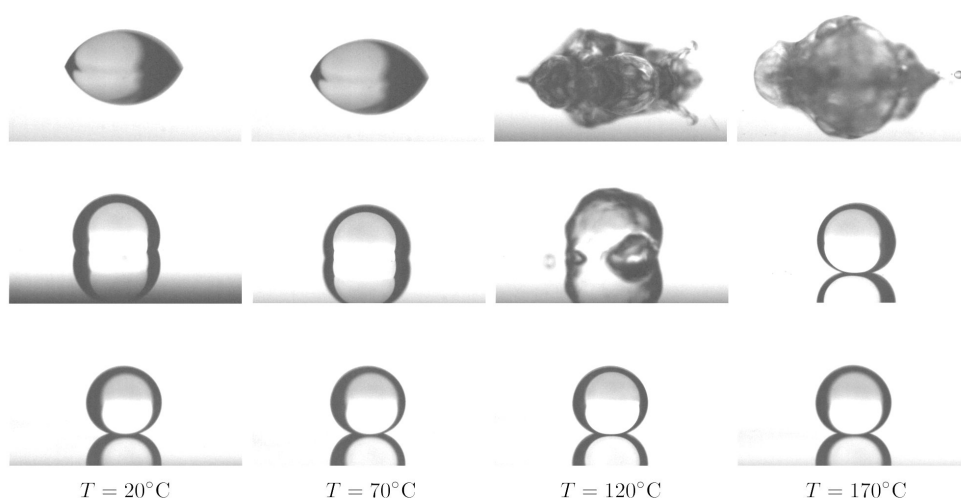


FIGURE 5.5 – Photographies d'une goutte de 20 μ L en fonction de la température sur un solide hydrophile (en haut, wafer propre), hydrophobe (au milieu, wafer silanisé à l'aide du PFOS) et superhydrophobe (wafer traité au Glaco). L'ébullition est violente sur un substrat hydrophile. La caléfaction apparaît à partir de 170°C sur un substrat hydrophobe.

La figure 5.5 compare le comportement d'une goutte d'eau placée sur une surface hydrophile (wafer propre, en haut), sur une surface hydrophobe (wafer traité à l'aide du silane PFOS, au milieu) et sur une surface superhydrophobe (wafer traité au Glaco, en bas). À température ambiante, l'étalement est plus grand dans le cas hydrophile, comme nous l'avons décrit dans le chapitre 1. Lorsque la température augmente, la forme des gouttes reste conservée en-deçà de l'ébullition : l'angle de contact est peu influencé par la température. Au-dessus de 100°C, l'ébullition apparaît sur les surfaces hydrophiles et hydrophobes, mais pas dans le cas superhydrophobe, comme décrit dans le chapitre 3. En outre, l'ébullition est très différente dans les situations hydrophile et hydrophobe. Sur un substrat hydrophile, l'ébullition paraît plus violente (projections de gouttelettes, nucléations de nombreuses bulles, ...) tandis que seulement quelques bulles sont formées au contact du substrat hydrophobe. Quand la température est encore augmentée, on s'aperçoit que la forme sphérique, caractéristique d'une goutte caléfiée, apparaît sur un substrat

hydrophobe tandis que l'ébullition est toujours violemment présente à cette température sur un wafer mouillant.

Ces observations semblent indiquer l'influence du mouillage sur l'ébullition et sur la température de Leidenfrost. Afin de rendre compte de ces dépendances, nous mesurons les temps de vie de goutte sur des surfaces de différentes mouillabilités.

Temps de vie d'une goutte

A l'aide des différents traitements décrits dans le paragraphe 5.1.1, nous obtenons des wafers de mouillabilité contrôlée. Les angles de contact mesurés sont répertoriés dans le tableau 5.1. Nous plaçons ces wafers sur une plaque chauffante et nous déposons une goutte d'un volume de $20\mu\text{L}$. Nous mesurons la durée de persistance du liquide pour un minimum de 5 gouttes par substrat et par température. Les gouttes sont déposées au centre d'un anneau en laiton de diamètre interne centimétrique et dont l'épaisseur est $500\mu\text{m}$. Cet anneau est préalablement rendu superhydrophobe à l'aide du traitement Glaco. Il a pour rôle de conserver la goutte sur le substrat pendant toute sa durée de vie en s'affranchissant notamment de la grande mobilité d'un objet caléfié. Le traitement superhydrophobe permet d'éviter l'adhésion et l'ébullition du liquide sur les rebords de l'anneau.

La figure 5.6 représente le temps de vie τ d'une goutte en fonction de la température T du substrat. Les barres d'erreur aux écart-types mesurés. Sur cette courbe, quatre comportements peuvent être observés :

- le comportement **superhydrophile** (courbe *SHP*) pour lequel le temps de vie déjà très court à 80°C se réduit pour devenir quasiment nul vers 140°C . Cette très faible valeur est maintenue au-delà de 300°C et il faut atteindre une température de l'ordre de 340°C pour voir une goutte persister pendant environ une seconde sur cette surface. La température de Leidenfrost de l'eau sur un solide superhydrophile est donc très élevée ($T > 400^\circ\text{C}$).
- le comportement **hydrophile** (courbes *GPTMS*, *Pure*, *TMSPM* et *TMS*) pour lequel le temps de vie diminue de 80°C à 120°C . Quand la température augmente, le temps de vie s'annule du fait de l'ébullition violente décrite par la figure 5.5. Toutefois, au-dessus de 200°C , τ augmente. La température de Leidenfrost dans ce cas-là est de l'ordre de 230°C . Ce comportement est celui de toutes les surfaces pour lesquelles l'angle de contact d'avancée est inférieur à 90° .
- le comportement **hydrophobe** (courbes *PFOS*, *OTS*, *DMS*) où le temps de vie diminue d'abord de 80°C à 120°C , de manière semblable au cas hydrophile ; mais il ne s'annule jamais, preuve expérimentale de l'absence d'une ébullition comparable à celle observée sur une surface hydrophile. Enfin, au-dessus de 150°C une goutte d'eau persiste pendant un temps supérieur à la minute. Comme observé sur la figure 5.5, le liquide adopte alors une forme sphérique. La température de Leidenfrost est donc

considérablement réduite par le traitement chimique hydrophobe. Il est à noter que la silanisation PFOS donnant lieu à des angles d'avancée et de recul, respectivement supérieur et inférieur à 90° , adopte un comportement hydrophobe.

- le comportement **superhydrophobe** (courbe *Glaco*) pour lequel le temps de vie diminue continuellement avec la température. Cette situation a été décrite en détail dans le chapitre 3. L'absence d'ébullition et l'abaissement de la température de Leidenfrost jusqu'à 130°C montrent qu'une surface superhydrophobe exacerbe les propriétés d'une surface simplement hydrophobe.

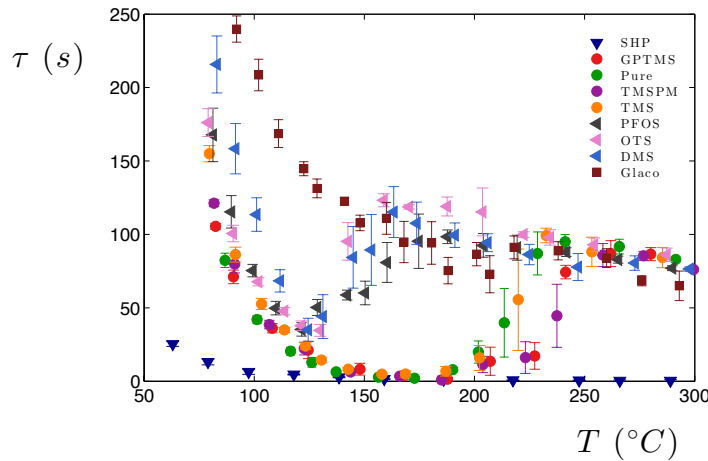


FIGURE 5.6 – Mesure des temps de vie τ d'une goutte de $20\mu\text{L}$ placée sur un substrat chauffé à la température T . Les différentes courbes sont obtenues pour les traitements chimiques répertoriés dans le tableau 5.1.

5.2.3 Adhésion en température

Un traitement hydrophobe présente donc l'avantage d'abaisser la température de Leidenfrost et de réduire l'ébullition par rapport au cas hydrophile. Ces propriétés en font le substrat intermédiaire entre une surface mouillante et un substrat superhydrophobe. Qu'en est-il des propriétés d'adhésion des surfaces hydrophobes en température ?

Nous utilisons un wafer silanisé à l'aide du *PFOS* (1H,1H,2H,2H-perfluorooctylsilane) et mesurons l'angle de recul θ_R et d'avancée θ_A en injectant ou retirant du liquide à une goutte millimétrique. Cinq cycles avancée-recul de la ligne triple sont observés à l'aide d'un goniomètre. La figure 5.7(a) présente les moyennes des valeurs obtenues pour différentes températures du substrat. Deux domaines très distincts apparaissent. Pour une température inférieure à 140°C , les angles d'avancée $\theta_A \approx 120^\circ$ et de recul $\theta_R \approx 80^\circ$ semblent constants. Quand la température dépasse 150°C , les angles de contact atteignent alors, tous deux, des valeurs proches de 180° , indiquant le régime de Leidenfrost.

Les mesures des angles de contact permettent de déduire l'adhésion liquide-solide (Figure 5.7(b)). L'hystérésis d'angle de contact révèle, elle aussi, deux domaines d'adhésion.

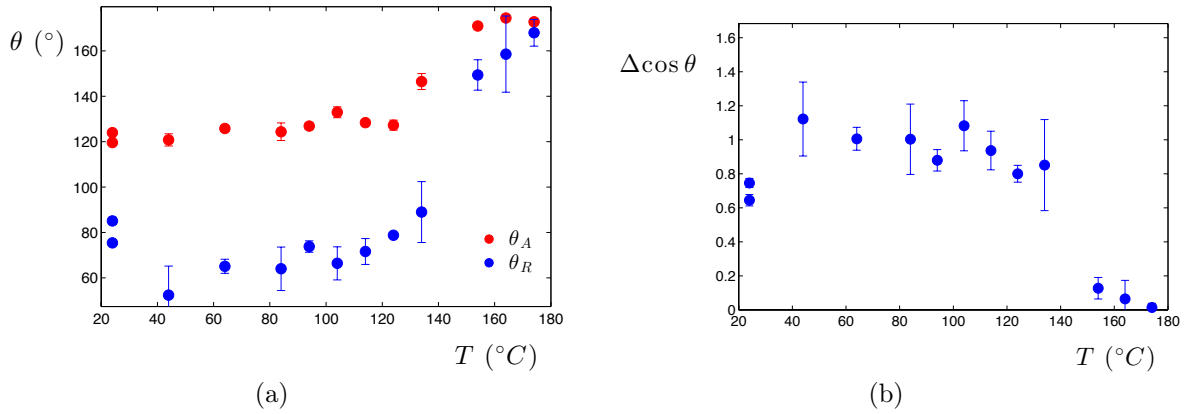


FIGURE 5.7 – (a) Mesure des angles de contact d’avancée et de recul en fonction de la température T pour un wafer silanisé (PFOS). (b) Estimation de l’hystérésis d’angle de contact $\Delta \cos \theta = \cos \theta_R - \cos \theta_A$.

Entre 20°C et 140°C, l’adhésion reste élevée : $\Delta \cos \theta \approx 1$. Cet hystérèse est 200 fois plus grande que dans le cas superhydrophobe (traitement Glaco, voir chapitre 3, paragraphe 3.2.1). Cependant, sur cette surface particulièrement adhérente à température ambiante, l’adhésion chute à partir de 150°C grâce à la mise en place d’un film de vapeur sous la goutte. L’hydrophobie de la surface, si elle n’induit pas une faible adhésion à température ambiante, permet la chute de l’hystérésis d’angle de contact à plus basse température que sur une surface hydrophile. Or, cette réduction de l’adhésion intervient pour une température caractéristique de l’usage culinaire. C’est une des pistes pour comprendre le comportement anti-adhérent d’une surface hydrophobe lors de la cuisson des aliments.

5.3 Détachement d’une bulle suivant le mouillage

Avec les traitements chimiques décrits dans le paragraphe 5.1.1, il est aussi possible d’étudier le détachement d’une bulle d’un substrat. En injectant de l’air à travers un solide troué, on peut reproduire, à froid, les expériences d’ébullition de la partie 5.2. tout en simplifiant et de contrôlant le processus de détachement.

5.3.1 Dispositif

Les traitements de surface sont appliqués sur du verre, ce qui conduit, en l’absence de recuit, à des valeurs légèrement différentes que pour le wafer décrit précédemment (Tableau 5.2). Les mesures des angles de contact d’avancée et de recul sur les différents substrats ont été faits en injectant et retirant du liquide.

À l’aide de lames de verre collées entre elles, des cuves en verre peuvent être fabriquées. La lame de verre placée au fond de ces boîtes est traitée chimiquement afin de pouvoir faire varier l’angle de contact. Elle est en outre percée en son centre à l’aide d’une sableuse. Le diamètre du trou est de l’ordre de la centaine de microns. On connecte le trou en fond de

Nom	Traitement	θ_A (°)	θ_R (°)
HP	Verre propre	27	3
GPTMS	(3-Glycidyloxypropyl)triméthoxysilane	55	38
TMSPM	3-(Triméthoxysilyl)propyl méthacrylate	72	56
TMS	Chlorotriméthylsilane	82	38
PFOS	Trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silane	113	91
DMS	Dichlorodiméthylsilane	106	92
SHB	Traitement Glaco	163	162

TABLE 5.2 – Abréviation et dénomination complète des silanes utilisés pour traiter les boîtes en verre. Angles de contact d’avancée et de recul de l’eau après traitement.

cuve à une seringue remplie d’air. Une fois la cuve remplie d’eau sur une hauteur d’environ 3 centimètres, on injecte un débit d’air constant au moyen d’un pousse-seringue.

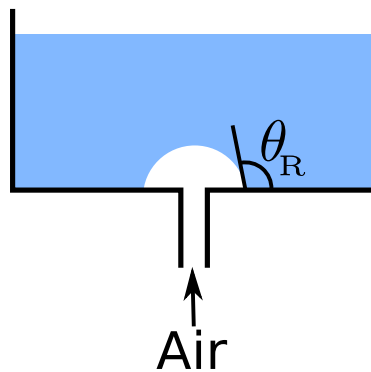


FIGURE 5.8 – Schéma de principe de l’expérience. On injecte de l’air dans une cuve remplie d’eau et percée en son fond. L’angle de contact du liquide est modifié à l’aide des traitements chimiques préalablement décrits.

5.3.2 Détachement d’une bulle

En filmant de côté la cuve, on observe l’évolution de la forme de la bulle jusqu’à son détachement de la surface. Dans le cas d’une surface hydrophile, tel le verre non traité, la bulle d’air ne s’étale pas sur le solide et adopte une forme sphérique dès la sortie du trou. Le volume d’air qui se détache est alors très faible, de l’ordre de quelques μL (Figure 5.9(a)). Au contraire, dans le cas superhydrophobe, l’air a une forte affinité pour le solide, et s’étale sur le fond de la cuve. Lorsqu’on nourrit le film d’air en injectant un débit D de l’ordre de quelques mL/h , l’interface se courbe et forme une grosse bulle d’air (Figure 5.9(b)) qui atteint ensuite un volume critique Ω^* de l’ordre de $250\mu\text{L}$ pour lequel elle se détache. Sur un même solide superhydrophobe, le volume d’air qui se détache ne dépend pas du débit, varié entre 0.1mL/h et 20mL/h .

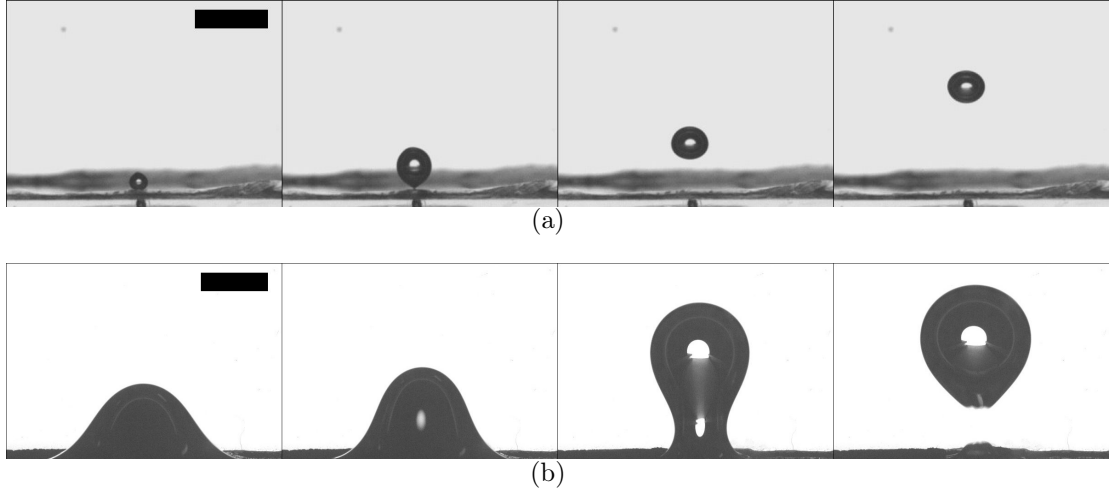


FIGURE 5.9 – Séquence d'image de l'injection d'air à travers un trou sur une surface hydrophile (a) et superhydrophobe (b). Les échelles représentent 1cm.

Pour chaque surface traitée, on renouvelle cette observation pour un minimum de 5 bulles. Le volume d'air est estimé à l'aide des tailles de bulle mesurées sur les images. La figure 5.10(a) représente le volume critique Ω^* au détachement, en fonction de l'angle de contact de recul du liquide θ_R . Un angle faible est synonyme de petit volume détaché tandis qu'un angle θ_R élevé est révélateur d'une situation où l'air s'étale sur le solide superhydrophobe.

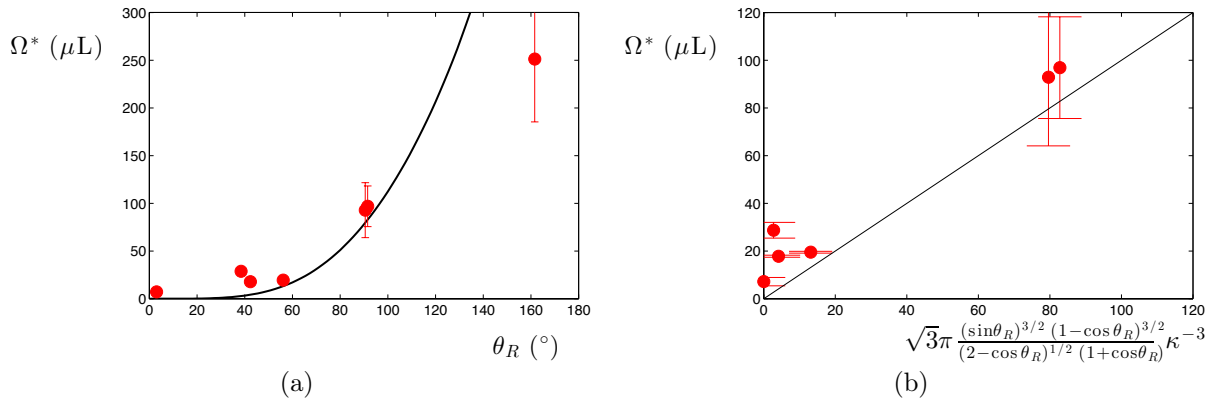


FIGURE 5.10 – Volume Ω^* d'air détaché en fonction de l'angle θ_R de recul du liquide. Les courbes noires représentent l'équation 5.6. Seule la mesure obtenue pour une surface superhydrophobe est assez éloignée du modèle.

Dans cette expérience, la poussée d'Archimède P_A pousse l'air à remonter dans la cuve :

$$P_A = \Delta\rho g\Omega \quad (5.2)$$

où $\Delta\rho$ est la différence entre la masse volumique ρ du liquide et ρ_a , celle de l'air. Or la bulle d'air est retenue par l'adhésion air-solide. Lors du détachement, deux interfaces liquide-solide et air-liquide sont créées tandis qu'une interface air-solide disparaît (Figure 5.11(a)).

Par conséquent, l'énergie d'adhésion E_a est égale à $\pi r^2 \gamma [1 + \cos(\pi - \theta)]$ avec r le rayon de contact de la bulle avec le solide. Une force d'adhésion F_a peut ainsi être définie :

$$F_a = \pi r \gamma (1 - \cos \theta) \quad (5.3)$$

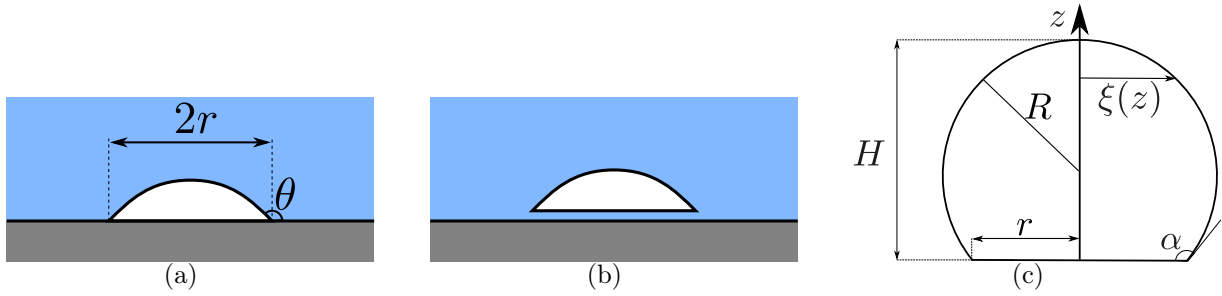


FIGURE 5.11 – (a,b) Schémas du détachement d'une bulle d'air d'une surface hydrophobe. (c) Paramètres géométriques d'une capsule sphérique.

L'égalité entre poussée d'Archimède et force d'adhésion permet d'obtenir une expression pour le volume critique de détachement Ω^* . Ce volume dépend de θ et du rayon de contact r . Dans le cas d'une bulle dont la forme est une capsule sphérique, il est possible d'exprimer ce rayon de contact en fonction du volume. Avec les notations de la figure 5.11(c) et notamment R le rayon de courbure de la capsule sphérique, la hauteur de la capsule sphérique s'écrit alors : $H = R(1 - \cos \alpha)$. L'écart à l'axe z de l'interface peut s'écrire comme : $\xi(z) = \sqrt{R^2 - (R - z)^2}$. Ainsi, le volume de la capsule sphérique vaut-il :

$$\Omega = \int_0^H \pi \xi(z)^2 dz = \frac{\pi}{3} H^3 \frac{2 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \quad (5.4)$$

Comme le rayon de la base de cette capsule est, quant à lui, égal à $R \sin \alpha$, on obtient l'expression de r en fonction du volume :

$$r = \left(\frac{3\Omega}{\pi} \right)^{1/3} \frac{\sin \alpha}{(1 - \cos \alpha)^{2/3} (2 + \cos \alpha)^{1/3}} \quad (5.5)$$

Pour revenir au cas d'une bulle d'air, il faut exprimer α en fonction de l'angle de contact θ du liquide. Comme les expériences se font en poussant de l'air dans un volume d'eau, il est naturel de considérer l'angle de recul du liquide : $\alpha = \pi - \theta_R$. L'égalité entre poussée d'Archimède et l'adhésion capillaire permet alors de définir le volume critique de détachement Ω^* :

$$\Omega^* = \sqrt{3} \pi \frac{(\sin \theta)^{3/2} (1 - \cos \theta)^{3/2}}{(2 - \cos \theta)^{1/2} (1 + \cos \theta)} \kappa^{-3} \quad (5.6)$$

Cette expression n'est valable que pour une forme sphérique. Par conséquent, elle ne l'est plus dans le cas d'une surface superhydrophobe. Comme on le voit sur les images de la figure 5.9(b), une bulle n'est alors plus du tout semblable à une capsule sphérique.

Dans les autres situations, l'équation 5.6 semble prédire plutôt correctement les volumes de détachement mesurés (Figure 5.10(a) et 5.10(b)).

Dans le cas superhydrophobe, la situation est celle de la déstabilisation d'un film d'air. Une analogie avec l'instabilité de Rayleigh-Taylor semble pertinente. Sous l'effet de la gravité, un film d'eau peut se déstabiliser [?]. Le volume de liquide d'une goutte seule se détachant de l'interface a été estimée par Myshkis *et al.* comme étant $V^* = 19(\kappa^{-1})^3$, soit environ 370 μ L [?]. La valeur trouvée dans le cas superhydrophobe est plus faible (250 μ L) quoique de même ordre de grandeur.

5.3.3 Ebullition et filmification

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que l'air s'étalait sur une surface superhydrophobe. Le film d'air piégé dans les textures hydrophobes s'épaissit quand on injecte de l'air : les rugosités sont capables de retenir une grande quantité d'air. Au contraire, sur une surface hydrophile, l'air que l'on rajoute sous un volume d'eau se détache très rapidement de la surface. Cette caractéristique de la mouillabilité d'une surface se compare aux différences d'ébullition sur des surfaces de mouillabilité différente. En effet, une goutte d'eau est soumise à une forte ébullition sur une surface hydrophile. Au contraire, la non-ébullition observée dans le chapitre 3 sur une surface superhydrophobe est liée au piégeage de la vapeur dans la porosité du matériau. Lorsque la vapeur est produite, elle nourrit le film sous la goutte et contribue à créer des bulles sous le liquide et, in fine, à induire sa lévitation (voir paragraphe 3.3.2).

Chapitre 6

Surfaces infusées en température

Sommaire

6.1	Les surfaces infusées	120
6.1.1	Principe	120
6.1.2	Comment obtenir des surfaces infusées ?	120
6.1.3	Des gouttes dans tous leurs états	123
6.1.4	Forme des gouttes	126
6.1.5	Choix d'une huile infusée	127
6.2	Transports d'une goutte encapsulée et chauffée	127
6.2.1	Domaines d'évaporation	127
6.2.2	Évaporation	129
6.2.3	Ébullition : projections et mouvement	129
6.2.4	Du film au bain d'huile	131
6.3	Non-adhésion culinaire	132
6.3.1	Comparaison des surfaces non-adhérentes en température	132
6.3.2	Vers un liquide alimentaire	134

Cette étude a été réalisée en collaboration avec Brian R. Solomon et Kripa. K. Varanasi

Afin de réduire l'adhésion culinaire, il est courant d'ajouter une couche d'huile pour lubrifier la surface. Des surfaces spéciales sont construites autour de cette stratégie : ce sont les surfaces infusées. Dans ce chapitre, nous décrirons ces substrats, leurs propriétés et leur comportement en température. Nous concluons en discutant de la non-adhésion alimentaire sur les différents solides utilisés dans cette thèse.

6.1 Les surfaces infusées

6.1.1 Principe

Les surfaces infusées sont des surfaces mixtes constituées d'une rugosité hydrophobe et d'un film de lubrification. Ce sont donc des surfaces mi-liquide, mi-solide [121]. L'aspect solide offre à ces substrats une grande stabilité et maintient le film liquide en évitant sa déstabilisation. Le liquide infusé, quant à lui, permet une forte non-adhésion avec quantité de corps déposés sur le substrat. Non seulement une goutte d'eau dévale la moindre pente, (Figure 6.1(a)) [122], mais le lubrifiant piégé dans les textures généralise ce comportement à bien d'autres liquides tels que des huiles, des solvants [123] (Figure 6.1(c)) ou même des fluides biologiques tels que le sang [124]. Par ailleurs, un solide, comme par exemple un insecte, glisse aussi sur ces surfaces lubrifiées. C'est la stratégie d'une plante carnivore, l'*Heliamphora nutans* dont la feuille évasée est texturée et superhydrophile. En atmosphère humide, les fourmis s'aventurant sur les feuilles glissent irrémédiablement et terminent leur course capturées par la plante [125].

Ces surfaces possèdent un caractère auto-nettoyant comme nous pouvons le voir sur la figure 6.1(a). Elles permettent d'éviter la dispersion de pollutions lors du séchage d'un liquide. En effet, l'amas de poussières en périphérie d'une figure de séchage, l'effet "tâche de café" décrit par Deegan *et al.* [57], est anihilé sur ce type de substrat [122] (Figure 6.1(b)). Enfin, la propriété la plus intéressante dans le cadre d'une application culinaire est la compatibilité de ces surfaces non-mouillantes avec une grande gamme de liquides.

6.1.2 Comment obtenir des surfaces infusées ?

Solide texturé

La première étape est donc de disposer d'un solide rugueux. La formation de ces rugosités peut être obtenue à l'aide des techniques détaillées dans le chapitre 2, paragraphe 2.1. Il est, par exemple, possible de répliquer un motif à l'aide d'une résine photoréticulable [122] ou bien d'utiliser des membranes de Teflon nanofibrées [123]. Dans cette étude, nous avons micro-fabriqué des plots en silicium par des techniques de lithographie [120]. Les plots de hauteur $h_p = 17\mu\text{m}$ et de diamètre $b = 10\mu\text{m}$ sont espacés de $l = 20\mu\text{m}$ suivant un réseau hexagonal (Figure 6.2(a)). La rugosité du solide est donc environ égale à 1.49,

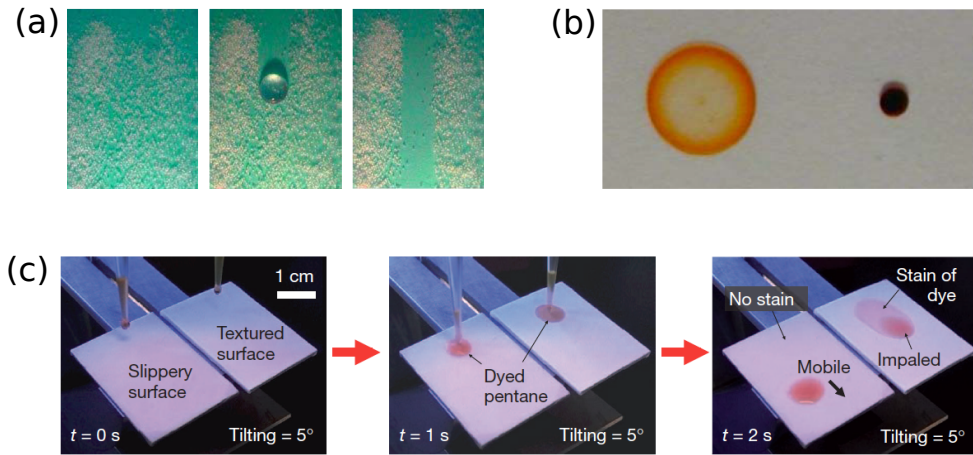


FIGURE 6.1 – (a) Une goutte d’eau de 20 μ L déposée sur une surface infusée inclinée de 20° glisse le long du substrat et emporte avec elle les poussières (ici, des particules de silice de quelques centaines de microns). (b) Les tâches laissées par une goutte de café après évaporation sont bien plus étendues sur du plastique (à gauche) que sur un solide infusé (à droite). (c) Un liquide tel que du pentane dévale une pente de 5° sur une surface infusée (à gauche) alors qu’il laisse une tâche sur une surface superhydrophobe (à droite). Les images (a) et (b) sont issues de Lafuma *et al.* (2011) [122], et l’image (c) de Wong *et al.* (2011) [123].

tandis que la densité de piliers est de 23%. Les solides rugueux ainsi obtenus présentent l’avantage d’être d’assez bons conducteurs thermiques. Dans un second temps, il ne reste qu’à déposer un film d’huile au sein des textures. Pour ce faire, il est nécessaire d’adapter la chimie de surface du solide pour le rendre hydrophobe et mouillé préférentiellement par l’huile. Suivant le choix du couple liquide infusé-liquide déposé, on utilise soit une silanisation en phase liquide de l’octadecyltrichlorosilane (OTS), soit un dépôt de trichloro-1H,1H,2H,2H-perfluorooctylsilane (PFOS) en phase vapeur. Ces silanes rendent le solide superhydrophobe.

Liquide imprégné

Afin d’infuser un liquide à l’intérieur des textures, il est nécessaire de satisfaire au critère d’imprégnation décrit par Bico *et al.* [14] :

$$\cos \theta > \frac{1 - \phi}{r - \phi} \quad (6.1)$$

où θ est l’angle de contact défini par l’équation de Young, r la rugosité et ϕ la fraction surfacique du solide rugueux. Dans le cas où le lubrifiant mouille totalement le solide, $\cos \theta = 1$, l’équation 6.1 est toujours satisfaite, et tout le solide, y compris le haut des textures, est recouvert.

L’imprégnation du solide se fait de diverses manières. Il est possible de mettre en contact le solide poreux avec un réservoir liquide et d’observer l’imprégnation. On peut aussi déposer sur ce solide un volume de liquide correspondant à la porosité du substrat et

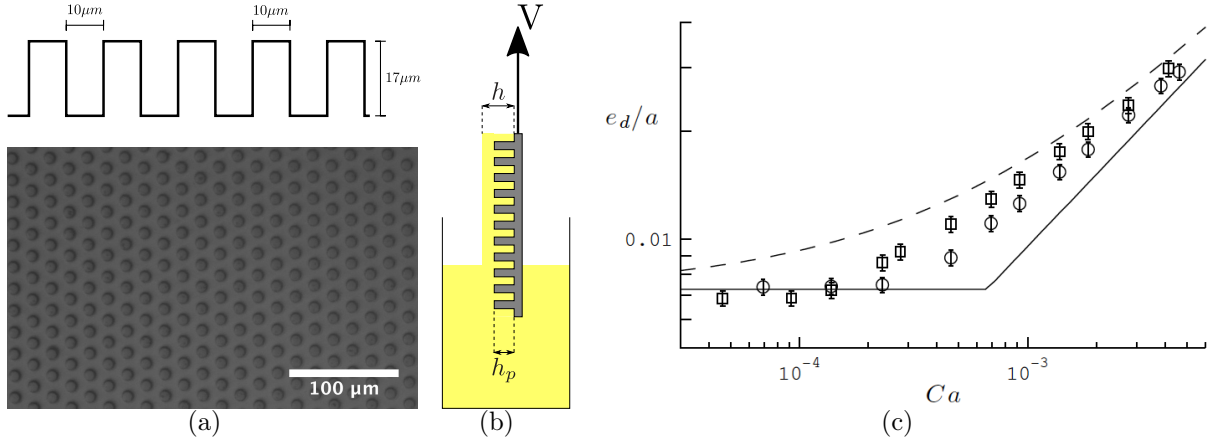


FIGURE 6.2 – (a) Les solides rugueux sont obtenus par lithographie. Le silicium est attaqué après avoir été protégé. on obtient des micropiliers de hauteur $17\mu\text{m}$ et de diamètre $10\mu\text{m}$. (b) Schéma de principe d'un dépôt de liquide par dip-coating. Le solide est tiré à une vitesse V d'un bain. L'épaisseur déposée h est toujours supérieure ou égale à la hauteur des textures. (c) Epaisseur déposée h_d normalisée par la longueur capillaire. Les expériences ont été faites pour des piliers de hauteurs comparables $h_p \approx 10\mu\text{m}$ et espacés de $10\mu\text{m}$ (carrés) et $20\mu\text{m}$ (cercles). Deux comportements asymptotiques sont représentés : $h_d = \max(h_p, h_{LLD})$ (ligne pleine) et $h_d = h_p + h_{LLD}$ (ligne en pointillés). Image issue de Seiwert *et al.* (2011) [126].

observer son étalement sur le solide. Afin de contrôler la quantité d'huile dans les textures et s'assurer de l'homogénéité du dépôt et de l'absence de surplus, deux techniques permettent un meilleur contrôle : l'enduction centrifuge (ou spin-coating) et l'enduction par trempage (ou dip-coating). Cette dernière méthode a été utilisée. Quand une surface solide lisse est extraite à une vitesse V constante d'un bain liquide de viscosité η et de tension de surface γ , l'épaisseur de liquide déposé sur le substrat a été prédite par Landau, Levich et Derjaguin [127, 128]. En comparant l'entraînement visqueux de l'huile aux effets capillaires qui s'opposent au dépôt, ils obtiennent une épaisseur d'huile déposée h_{LLD} :

$$h_{LLD} \approx 0.94\kappa^{-1}Ca^{2/3} \quad (6.2)$$

où $Ca = \frac{\eta V}{\gamma}$ est le nombre capillaire. Plus la vitesse d'extraction est grande, plus le dépôt est épais. Pour déposer une couche mince d'huile, il est donc préférable de procéder lentement et, le cas échéant, de disposer d'une viscosité faible. L'ajout de rugosité perturbe l'épaisseur déposée quand elle est comparable à la hauteur des piliers (Figure 6.2(b)) [126]. L'huile s'imprégnant dans la porosité du substrat, l'épaisseur d'huile entraînée ne peut être inférieure à la taille des rugosités. Dans la limite des faibles vitesses, le solide entraîne une couche d'huile égale à la hauteur des textures. Dans notre situation, il est essentiel de s'ajuster sur la taille des rugosités. Seiwert *et al.* ont mesuré pour différentes vitesses d'extraction, donc différents nombres capillaires Ca , l'épaisseur déposée h sur des solides dont les hauteurs de piliers sont de $10\mu\text{m}$ (Figure 6.2(c)). Le dépôt de liquide reste à l'échelle des textures à la condition que $h_{LLD} \ll h_p$. La vitesse d'extraction V doit donc satisfaire

la condition :

$$V \ll \frac{\gamma}{\eta} \left(\frac{h_p}{\kappa^{-1}} \right)^{3/2} \quad (6.3)$$

La figure 6.2(c) montre qu'il suffit de choisir un nombre capillaire, ou une vitesse, inférieur d'un ordre de grandeur par rapport au critère pour déposer une épaisseur égale à la taille des textures [126, 129]. Pour les huiles les plus visqueuses, le critère de l'équation 6.3 impose une vitesse d'extraction très faible et donc un dépôt très lent : jusqu'à quelques $\mu\text{m/s}$. Une stratégie astucieuse est alors de chauffer le bain pour faire chuter la viscosité et permettre un dépôt plus rapide.

6.1.3 Des gouttes dans tous leurs états

Nous nous intéressons désormais au comportement d'une goutte de liquide sur un solide infusé. Dans cette situation, de multiples comportements peuvent être observés selon les propriétés du solide, du liquide infusé et du liquide déposé. Smith *et al.* ont dressé un inventaire exhaustif des différents cas de figure [129]. Nous nous proposons ici de brièvement discuter les critères des états de mouillage prédominants.

Paramètre d'étalement

Il est nécessaire de définir différents paramètres de mouillage. Nous considérons le cas général d'un système triphasique mettant en jeu un liquide (1) s'étalant sur une phase (2) dans une atmosphère (3) (Figure 6.3). On peut définir l'énergie linéique dE créée par un déplacement infinitésimal dx de l'interface 1-3 : $dE = (\gamma_{13} + \gamma_{12} - \gamma_{23})dx$. Cela retranscrit la création des interfaces 1-2 et 1-3 au détriment de l'interface 2-3. On définit ensuite le paramètre d'étalement de 1 sur 2, dans 3 :

$$S_{12(3)} = \gamma_{23} - \gamma_{13} - \gamma_{12} \quad (6.4)$$

L'étalement de la phase 1 se produit lorsque $\frac{dE}{dx} < 0$, i.e. pour $S_{12(3)} > 0$. Dans le cas particulier de l'étalement d'un liquide sur un solide, le signe du paramètre $S_{ls(v)} = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma$ déterminera donc le mouillage du substrat par le liquide ($S_{ls(v)} > 0$) ou la préférence du solide pour rester sec ($S_{ls(v)} < 0$). Dans la suite, le paramètre d'étalement $S_{12(3)}$ sera décliné aux différents milieux des substrats infusés. Quatre phases peuvent être combinées : le solide (s), le lubrifiant (o), le liquide déposé (l) et l'atmosphère ambiante (a).

Stabilité de la phase lubrifiée

Dans notre situation, nous cherchons avant tout à garantir une non-adhésion de la goutte sur le substrat. Une condition s'impose de prime abord. Il est, en effet, indispensable que le liquide déposé ait moins d'affinité pour le solide que le liquide imprégné dans les textures.

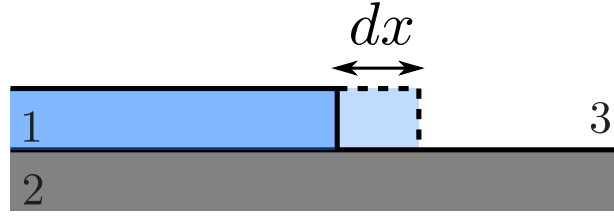


FIGURE 6.3 – L’avancée d’une ligne de contact se fait à la condition que les énergies des surfaces créées ($\gamma_{12} + \gamma_{13}$) sont plus faibles que celle de l’interface sèche (γ_{23}). Cela permet de définir le paramètre d’étalement $S_{12(3)}$.

Dans le cas contraire, la goutte mouille la porosité du substrat au détriment du lubrifiant, ce qui engendre une forte adhésion. Une condition suffisante est que les rugosités du solide soient mouillées préférentiellement par le lubrifiant plutôt que par le liquide déposé. Smith *et al.* proposent un critère sur le paramètre d’étalement $S_{os(l)}$ [129] :

$$S_{os(l)} = \gamma_{sl} - \gamma_{ol} - \gamma_{os} > - \left(\frac{r-1}{r-\phi} \right) \gamma_{ol} \quad (6.5)$$

Quel liquide au contact du haut des piliers ?

Une fois assuré les critères d’imprégnation (équation 6.1) et de stabilité du liquide infusé (équation 6.5), il reste à définir la conformation d’une goutte sur la surface infusée. Une première question concerne le haut des piliers. Quel liquide mouille le haut des textures ? Il s’agit alors de déterminer le signe du paramètre d’étalement du lubrifiant sur le solide en présence du liquide déposé : $S_{os(l)}$. S’il est positif, les plots seront recouverts par une mince couche de lubrifiant (Figure 6.4). À l’opposé, une valeur négative mettra la goutte au contact des textures hydrophobes, ce qui aura pour conséquence d’augmenter l’adhésion du liquide sur la surface infusée.

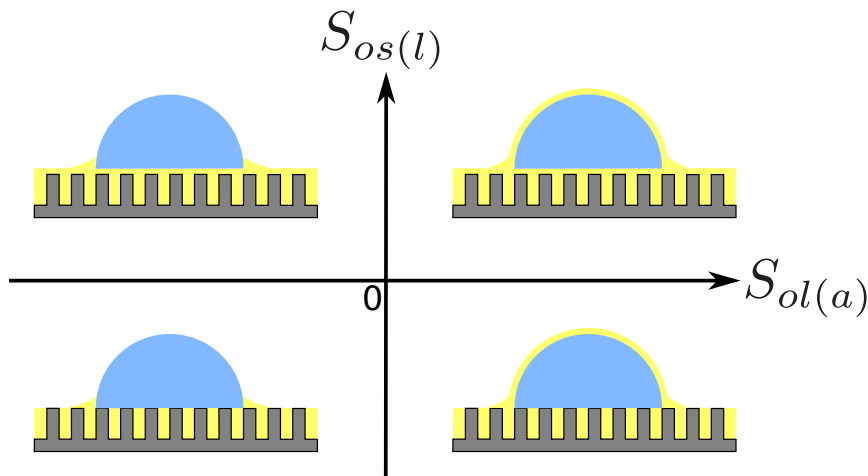


FIGURE 6.4 – Diagramme des conformations possibles d’une goutte de liquide posée sur un solide infusé. Le solide peut être recouvert par le lubrifiant si $S_{os(l)} > 0$. Le lubrifiant peut encapsuler les gouttes si $S_{ol(a)} > 0$.

Encapsulation de gouttes

Une seconde question concerne la forme de la goutte sur un solide infusé. On observe alors comme un "pied", qui correspond à un ménisque d'huile sur les bords de la goutte. Contrairement au cas du mouillage d'un solide où la ligne triple est le point de jonction entre solide et liquide, ici, le liquide retenu dans les textures est aspiré par le liquide déposé [130]. Il en résulte le ménisque que montre la vue artistique de la figure 6.5.

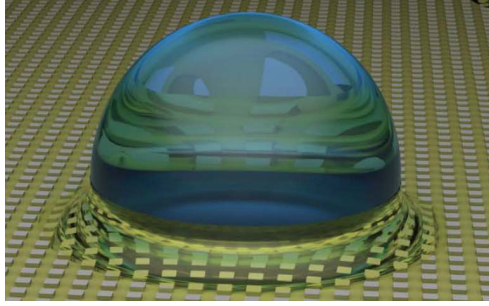


FIGURE 6.5 – Vue d'artiste d'une goutte posée sur une surface infusée. Les textures retiennent le lubrifiant qui permet à la goutte de glisser sur son substrat. Image issue de Smith *et al.* (2013) [129].

Une autre originalité de ce système est que le lubrifiant peut aussi recouvrir le liquide déposé, et l'encapsule. Le critère d'encapsulation est obtenu en considérant les deux cas d'une goutte libre ou encapsulée (Figure 6.6). Si le lubrifiant gagne à s'étaler sur le liquide déposé, alors la goutte sera couverte d'huile. Le paramètre critique d'encapsulation est alors :

$$S_{ol(a)} = \gamma_l - \gamma_o - \gamma_{ol} > 0 \quad (6.6)$$

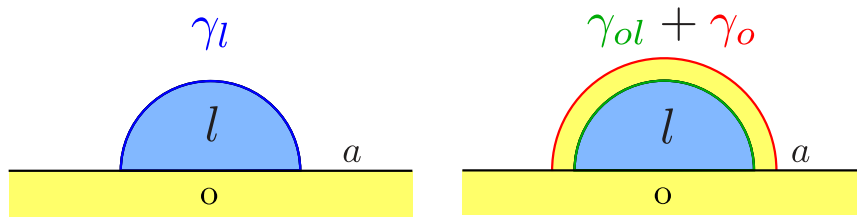


FIGURE 6.6 – La goutte sera encapsulée si le paramètre d'étalement $S_{ol(a)} = \gamma_l - \gamma_o - \gamma_{ol}$ est positif.

Dans le cas où le liquide déposé est de l'eau, la condition d'encapsulation (équation 6.6) est très souvent satisfaite. En effet, la grande tension de surface de l'eau rend le paramètre d'étalement $S_{ol(a)}$ positif. Le tableau 6.1 donne quelques valeurs du paramètre d'étalement en fonction du lubrifiant.

En estimant les différents paramètres d'étalement d'un système solide-lubrifiant-liquide, on peut donc sélectionner dans le diagramme de phases de la figure 6.4 la conformation de notre goutte sur son substrat.

Lubrifiant	γ_o	γ_{ow}	$S_{ol(a)}$
Huile silicone V10	20	47	5
Hexane	18	51	3
Pentane	16	49	7
Krytox	17	49	6

TABLE 6.1 – Valeur du paramètre d’encapsulation $S_{ol(a)}$ en fonction du lubrifiant pour une goutte d’eau. Les tensions de surface du lubrifiant (o) et les tensions interfaciales eau-lubrifiant (ol) sont exprimées en mN/m.

6.1.4 Forme des gouttes

Les gouttes sur des surfaces infusées ont des propriétés de glissement remarquables, comparables à ce que l’on observe pour de l’eau sur une surface superhydrophobe. Toutefois, la forme des gouttes est très différente. Outre l’encapsulation par un film d’huile, la nature semi-liquide du substrat induit une forme plus aplatie que les perles liquides caractéristiques des états non-mouillants.

On peut calculer l’angle de contact apparent d’une goutte d’eau posée sur un solide infusé à l’aide d’une huile silicone en distinguant le cas encapsulé ou non. La figure 6.7(a) représente en bord d’une goutte libre à la surface de l’huile mouillante. L’angle de contact θ est alors tel que :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_o - \gamma_{ol}}{\gamma_l} \quad (6.7)$$

De même, dans le cas encapsulé (Figure 6.7(b)), l’angle de contact s’écrit en fonction des tensions de surface des différents liquide :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_o - \gamma_{ol}}{\gamma_o + \gamma_{ol}} \quad (6.8)$$

Chose remarquable, ces angles (équations 6.7 et 6.8) peuvent être calculés, les tensions de surface étant connues. Pour de l’eau sur une huile silicone, les énergies de surface reportées dans le tableau 6.2 conduisent à des angles de contact de 112° et 107° pour les équations 6.7 et 6.8 respectivement. Toutefois, la définition de cet angle de contact est compliquée par l’existence du ménisque d’huile en bord de goutte [131].

Tensions de surface	γ_w	γ_o	γ_{ow}
Mesures (mN/m)	72	20	47

TABLE 6.2 – Valeur des tensions de surface de l’eau (w) et de l’huile silicone V10 (o) exprimées en mN/m.

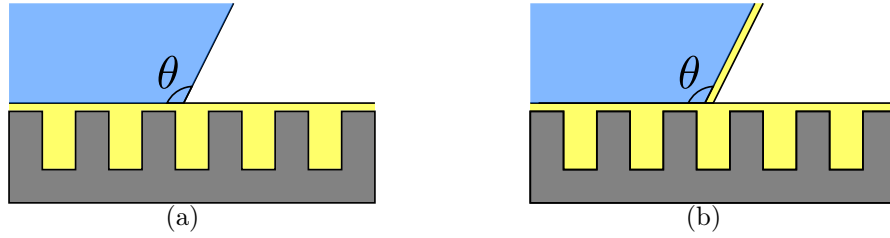


FIGURE 6.7 – Estimation de l'angle de contact d'une goutte sur une surface infusée suivant qu'elle est libre (a) ou encapsulée (b).

6.1.5 Choix d'une huile infusée

Afin d'étudier le comportement en température d'une goutte d'eau sur une surface infusée, il nous faut trouver une huile infusée dont la stabilité en température est bonne et qui n'est pas susceptible de s'évaporer. Nous avons ainsi testé différents lubrifiants : des huiles silicone (*Silicon oil 10cst*, *High-temperature silicon oil*), des huiles fluorées (*Krytox 1506*, *Krytox 1531* et *Krytox 107*) et un liquide ionique (*BMI*). Les huiles fluorées sont infusées sur un solide rugueux préalablement traité avec un perfluorosilane (*PFOS*). Pour les huiles silicone et le liquide ionique, les textures en silicium sont silanisées avec l'OTS. La majorité des huiles testées s'évaporent légèrement entre 100 et 200°C, mais le film d'huile étant composé d'une infime quantité de liquide, même une faible évaporation suffit à faire disparaître la phase infusée [132].

Dans la suite de notre étude, nous nous intéressons donc à des surfaces imprégnées à l'aide du Krytox107, une huile fluorée adaptée à la gamme de températures de 20 à 200°C, pour laquelle les effets de l'évaporation sont négligeables. Pour un tel choix de substrat, on a $S_{os(l)} = \gamma_l - \gamma_o - \gamma_{ol} \approx 72 - 17 - 49 = 6 \text{ mN/m} > 0$. Une goutte d'eau sera donc dans un état encapsulé par l'huile fluorée.

6.2 Transports d'une goutte encapsulée et chauffée

Dans cette partie, nous décrirons le comportement d'une goutte d'eau posée sur une surface infusée, et encapsulée par le liquide infusé (*Krytox107*).

6.2.1 Domaines d'évaporation

Nous cherchons d'abord à caractériser les régimes d'évaporation, d'ébullition et de caléfaction à l'aune des résultats décrits dans les chapitres précédents (Chapitres 3 et 5). Pour déterminer les différents domaines d'évaporation du liquide posé sur le substrat infusé, nous avons mesuré le temps de vie d'une goutte de 20 μL (Figure 6.8). Pour cela, le volume d'eau est placé au cœur d'un anneau superhydrophobe qui retient la goutte sur le substrat. Sur une surface infusée, le temps de vie τ diminue de 250 secondes à 90°C

jusqu'à une vingtaine de secondes à 150°C. Il atteint alors un palier et le temps de vie reste à peu près constant jusqu'à 200°C. Au-dessus de cette température, le temps de vie augmente légèrement jusqu'à atteindre une valeur comparable à celle des cas hydrophile et superhydrophobe aux environs de 300°C.

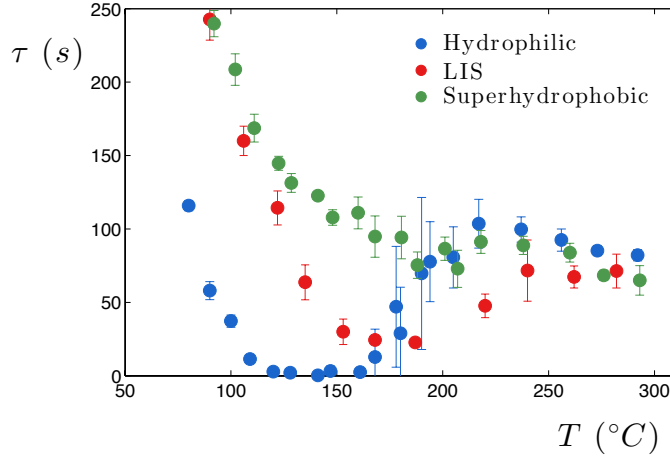


FIGURE 6.8 – Mesure du temps de vie τ d'une goutte d'eau de 20 μ L en fonction de la température T du substrat. Le liquide est déposé sur une surface hydrophile (wafer en silicium, en bleu), superhydrophobe (wafer en silicium traité au Glaco, en vert) et sur un substrat infusé (microplots en silicium imprégnés de Krytox107, en rouge).

Deux remarques peuvent être faites sur cette courbe. Tout d'abord, le temps de vie n'est jamais nul sur une surface infusée, ce qui indique que l'ébullition sur un tel solide n'est pas aussi violente que dans le cas hydrophile. Il faut attendre une vingtaine de secondes pour voir le liquide se vaporiser complètement. Toutefois, le palier pour lequel le temps de vie atteint sa valeur minimale s'accompagne d'un régime d'ébullition où la goutte s'agite et où des projections de matière sont observées. Nous reviendrons sur ce domaine dans la partie 6.2.3. En outre, le comportement d'une goutte sur une surface infusée se distingue aussi des régimes hydrophile et superhydrophobe en ce qui concerne la température critique de caléfaction. Si nous avons déjà vu que le traitement superhydrophobe abaissait la température de caléfaction (chapitre 3, paragraphe 3.3.3), le substrat infusé, quant à lui, l'augmente considérablement. En effet, les valeurs du temps de vie ne rejoignent celles du cas superhydrophobe qu'aux environs de 300°C. La mise en place d'un film de vapeur est alors très différente de ce qui est observé sur les autres surfaces pour lesquelles le film de vapeur se crée en une fraction de seconde. Sur le solide infusé, l'eau est alors en proie à une vive ébullition qui l'amène à rebondir sur le substrat. Après quelques secondes ainsi agitées, la goutte finit par prendre une forme sphérique et calme : elle lévite sur un coussin de vapeur.

6.2.2 Évaporation

On s'intéresse ici à l'évaporation d'une goutte d'eau de $4\mu\text{L}$ sur une surface infusée. On chauffe la surface à une température inférieure à 100°C . Le liquide met un peu plus de 2 minutes à s'évaporer totalement. Au bout de quelques secondes, une bulle se forme sous le liquide. Cette bulle croît dans la goutte jusqu'à ce que sa hauteur atteigne l'épaisseur de la goutte. À ce moment-là, la bulle peut percer à travers l'enveloppe liquide (Figure 6.9, entre l'image 6 et 7). Après évaporation totale du liquide, un surplus d'huile infusée, reliquat de l'encapsulation de la goutte, reste à l'endroit où avait été déposée le volume d'eau (dernière image de la figure 6.9). Il faut attendre quelques minutes pour que le film d'huile redevienne homogène.

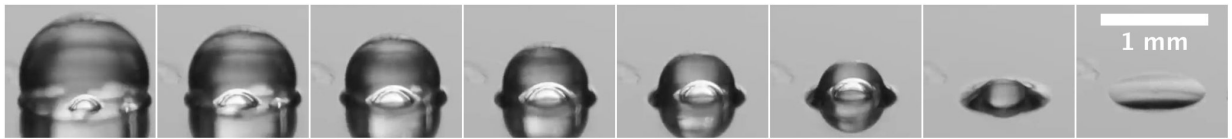


FIGURE 6.9 – Évaporation d'une goutte d'eau de $4\mu\text{L}$ posée sur une surface lubrifiée chauffée à 71°C . La vapeur produite forme une bulle à la base de la goutte. L'intervalle de temps entre deux images est de 16 secondes.

La présence d'une bulle peut s'expliquer par le fait que l'eau est encapsulée par l'huile. Cette enveloppe empêche la diffusion de la vapeur autour de la goutte. Par conséquent, la vapeur reste piégée au sein du liquide, à l'endroit où elle est créée, i.e. au contact du solide chaud. Cette encapsulation doit aussi avoir un effet sur le temps de persistance du liquide. En effet, en protégeant le liquide, le film d'huile ralentit l'évaporation. Ainsi, le temps de vie d'une goutte de $20\mu\text{L}$ placée sur un solide infusé à 90°C est exactement le même que celui mesuré dans le cas superhydrophobe, alors que la surface de contact est plus élevée. Se fiant aux résultats du chapitre précédent (chapitre 5, paragraphe 5.2.1), on s'attendrait à des échanges thermiques renforcés vu que l'angle de contact de l'eau sur une surface infusée étant bien plus faible que le cas superhydrophobe (Figure 5.3(a)), la surface de contact, donc d'échange thermique, est nettement supérieure sur un solide infusé.

6.2.3 Ébullition : projections et mouvement

Au-delà de 100°C , la goutte a un comportement proche de l'ébullition bien que son temps de vie soit de quelques secondes. Son temps de vie τ atteint alors sa valeur minimale : les échanges thermiques sont maximisés. À cette température, la goutte est en outre agitée. Sa forme est perturbée par des ondes de surface. Des projections de matière peuvent aussi être observées. La goutte alterne moments paisibles et instants d'agitation (Figure 6.10). Le liquide peut rester calme (sa forme ne change pas) ou se comporter comme lors de l'ébullition. La goutte peut alors même décoller de la surface et se fragmenter sous les effets thermiques. Ce mouvement d'ébullition est très différent du régime hydrophile. À la

même température, une goutte d'eau se vaporise totalement en une fraction de secondes sur une surface hydrophile. Ici, l'ébullition n'est pas continue.

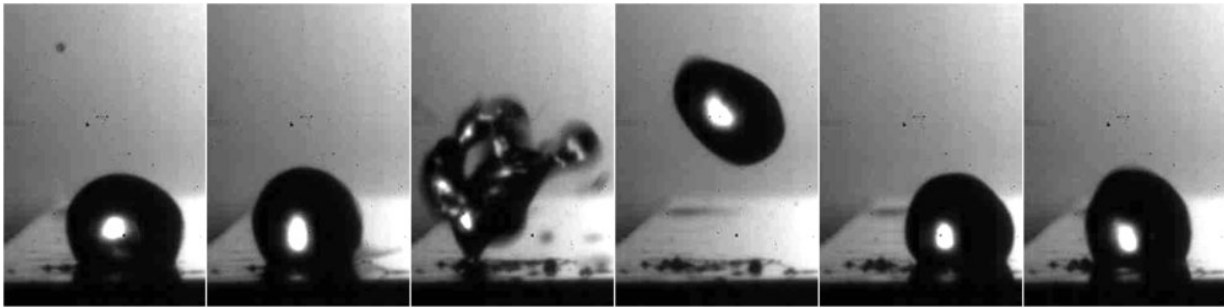


FIGURE 6.10 – Goutte d'eau de 4 μ L posée sur une surface infusée chauffée à 130°C. Le liquide est alternativement calme puis soumis à une ébullition qui le propulse. Les images sont prises toutes les 2 secondes.

Ce phénomène d'ébullition très particulier a une conséquence très étonnante. La goutte déstabilisée par les projections de matière se met en mouvement sur le substrat et ne reste pas localisée. Sa trajectoire est reportée sur la figure 6.11, en observant la surface de dessus. La goutte semble se diriger de manière aléatoire. Elle change de direction très fréquemment et se déplace à une vitesse de l'ordre de 30mm/s. Le mouvement semble se produire en réaction aux projections de liquide.

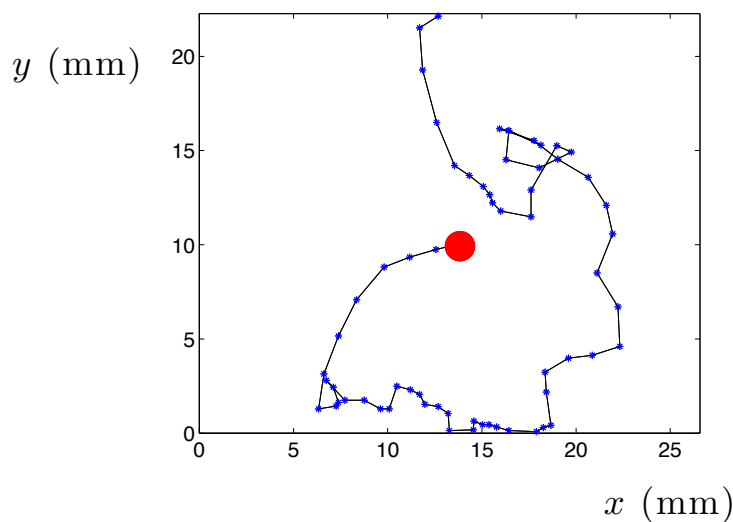


FIGURE 6.11 – Positions successives d'une goutte d'eau de 4 μ L sur une surface infusée chauffée à 170°C. Le point rouge indique l'endroit où la goutte est déposée. Les points bleus montrent la position du centre de la goutte, avec un intervalle de temps entre deux positions de 41ms. La ligne noire symbolise le trajet de la goutte.

En considérant la relative régularité de la distance entre deux positions successives, il est possible d'estimer une force typique $\rho R^3 X / \tau^2$, de l'ordre de 3 μ N. Cette force correspond à la poussée inconnue. Cette force peut paraître faible mais elle est égale à la composante

du poids de la goutte sur un solide incliné de 5° . Sur ce substrat infusé, une telle force, de l'ordre de quelques μN , suffit donc à propulser des gouttes d'eau.

6.2.4 Du film au bain d'huile

Observer des projections lorsque l'on place de l'eau sur de l'huile chaude n'est pas très surprenant. Les usages culinaires sont assez clairs en la matière. Lorsqu'on place un aliment sur une couche d'huile chauffée, on entend généralement un crépitement. La vaporisation de l'eau s'accompagne de projections d'huile. La même observation peut être faite sur un bain d'huile. Les feux de friteuse sont, par exemple, une situation à risques pour les pompiers. Chauffé à haute température, un bain d'huile peut s'enflammer. Ajouter de l'eau pour juguler les flammes est alors une mauvaise réflexe. Au lieu d'éteindre le feu, l'imprudent expérimentateur le propage. En effet, l'eau se vaporise au contact du récipient et projette violemment l'huile hors de la friteuse.

Si on mène les expériences précédentes non plus sur une fine couche de lubrifiant mais sur un bain d'huile, les observations sont similaires. Une goutte d'eau posée sur un bain d'huile chauffé à 265°C se vaporise en projetant de l'huile dans un processus violent qui ressemble à l'ébullition (Figure 6.12(a)).

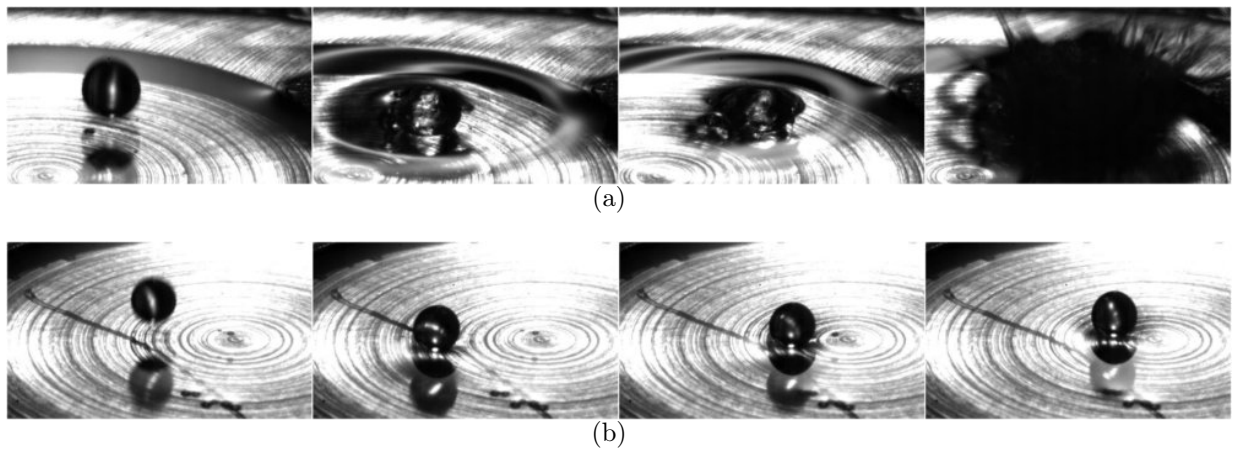


FIGURE 6.12 – (a) Comportement d'une goutte d'eau posée sur un bain d'huile Krytox107 à 265°C . L'eau se vaporise rapidement (39ms entre deux images) lors d'une violente ébullition. Ce comportement s'accompagne d'importantes projections d'huile. (b) Goutte d'éthanol posée sur le même bain d'huile chauffé ici à 195°C . La goutte lévite sur le bain d'huile pendant environ une minute (250ms entre deux images). Elle se déplace en outre facilement à l'interface liquide ainsi que Maquet *et al.* le décrivent [90].

Au contraire, lorsqu'une goutte d'éthanol est posée sur le même bain liquide, aucune trace d'ébullition n'est perceptible. Le liquide adopte alors une forme sphérique et flotte sur le bain d'huile pendant un temps de l'ordre de la minute : il lévite sur sa propre vapeur. La goutte est caléfiée. La caléfaction sur bain liquide est généralement étudiée dans le cas d'une goutte d'azote ou d'oxygène liquide posée sur un bain d'eau. Ces liquides cryogéniques à la température de vaporisation très faible sont caléfiés sur un bain liquide à

température ambiante [133]. Récemment, Maquet *et al.* ont montré qu'une goutte d'éthanol pouvait atteindre l'état de Leidenfrost sur un bain d'huile à une température proche de sa température d'ébullition [90]. Cette réduction de la température critique, discutée dans le chapitre 4, paragraphe 4.1.4, est liée à l'absence de rugosité d'une interface liquide.

Toutefois, cette interface est la même dans le cas d'une goutte d'eau. Pourquoi a-t-on alors projections et ébullition ? Une première idée est de considérer que l'eau, plus dense, sédimente dans le bain d'huile avant de bouillir. Elle est alors couverte d'huile. Sa vaporisation entraîne donc des projections d'huile. Cependant, le cas d'une surface infusée nous renseigne aussi sur ces projections. Dans le cas d'un film d'huile, nous avons noté le retard de l'état caléfié et la difficile mise en place du film de vapeur sous la goutte. Si la caléfaction ne se met en place que pour des températures très supérieures à la normale sur un film d'huile, c'est que les projections sont dues à d'autres mécanismes qu'une simple affaire de densité.

Dans le cas de l'eau, nous l'avons vu, le paramètre d'étalement $S_{ol(a)}$ est positif. L'huile mouille naturellement l'eau. Si nous estimons le paramètre d'étalement pour l'éthanol à température ambiante, nous trouvons qu'il est négatif $S_{ol(a)} = \gamma_l - \gamma_o - \gamma_{ol} \approx 22 - 17 - 10 = -5 \text{ mN/m} < 0$. Une goutte d'éthanol sur un bain d'huile n'est donc pas encapsulée par l'huile. La goutte est libre sur la surface et la vapeur alors capable de former un coussin entre la goutte et son substrat : l'effet Leidenfrost devient possible. Cette observation montre l'importance capitale de l'encapsulation du liquide dans le régime d'évaporation au-dessus de 100°C (Partie 6.2.3).

6.3 Non-adhésion culinaire

Dans cette dernière partie, nous nous proposons de récapituler les résultats obtenus pour les différentes surfaces au regard de l'application culinaire.

6.3.1 Comparaison des surfaces non-adhérentes en température

Nous avons utilisé différents substrats dans cette thèse. Le comportement à l'évaporation de ces substrats est récapitulé sur la figure 6.13 qui donne le temps de vie τ d'une goutte en fonction de la température T du substrat. Elle permet de classer les différents substrats en cinq catégories :

- **Superhydrophile** : une rugosité micrométrique hydrophile induit le mouillage total de l'eau. Le temps d'évaporation d'un volume d'eau est alors extrêmement faible. La température de Leidenfrost est décalé vers les très hautes températures ($T > 400^\circ\text{C}$) au profit d'un régime d'ébullition (chapitre 5, paragraphe 5.2.2).
- **Hydrophile** : l'eau bout sur une surface hydrophile plane au-dessus de 100°C . La

température de Leidenfrost est atteinte aux environs de 200°C (chapitre 5, paragraphe 5.2.2).

- **Hydrophobe** : la dynamique d'évaporation est ralentie par une chimie hydrophobe. L'état de caléfaction apparaît pour une température proche de 150°C. Le régime d'ébullition est moins efficace que dans le cas hydrophile (chapitre 5, paragraphe 5.2.2).
- **Superhydrophobe** : l'eau conserve une forme sphérique et une adhésion très faible avec le liquide pour toutes les gammes de température. L'état caléfié est atteint pour une température de 130°C grâce au caractère non-mouillant du substrat (chapitre 3).
- **Surface infusée** : un film d'huile piégé dans des textures hydrophobes repousse l'état de caléfaction à des températures élevées $T \approx 300^\circ\text{C}$. Le régime d'ébullition est moins efficace que dans le cas hydrophile bien qu'il se traduise par des projections d'huile (chapitre 6).

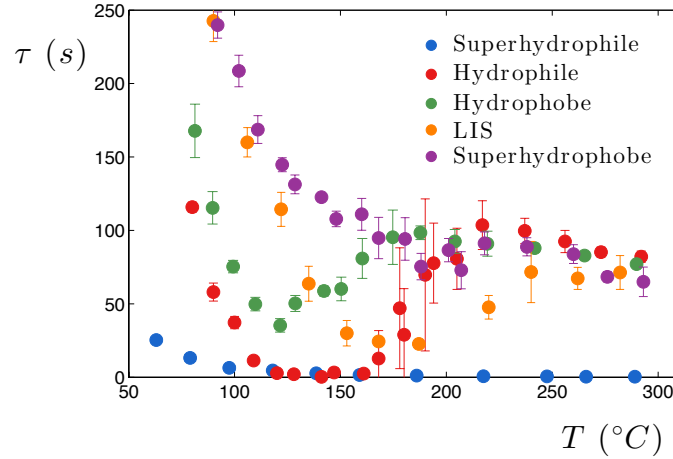


FIGURE 6.13 – Temps de vie τ d'une goutte d'eau de 20 μL en fonction de la température T du substrat. Les mesures ont été faites sur un substrat superhydrophile (silicium texturé à l'échelle micrométrique par ablation laser), hydrophile (wafer de silicium propre), hydrophobe (wafer de silicium silanisé avec le *PFOS*), infusé (micropiliers en silicium silanisés et imprégnés par de l'huile fluorée *Krytox107*) et superhydrophobe (wafer de silicium traité au Glaco).

En vue d'une application culinaire, nous avons vu que l'étude de l'adhésion liquide-solide paraissait cruciale. Le tableau 6.3 répertorie les angles de contact et les hystérésis d'angle de contact des différents substrats. Il est à noter que l'estimation de ces angles est compliquée sur une surface infusée. Les angles d'avancée et de recul semblent identiques, et l'enrobage de l'eau par le lubrifiant utilisé rend compte d'une situation symétrique du point de vue de l'avancée ou du recul de la ligne de contact. Toutefois, lorsqu'une surface infusée est inclinée, un petit volume d'eau (4 μL) peut rester collé au substrat pour un angle inférieur à 5° . Cet angle de tilt reste très faible même s'il est un ordre de grandeur supérieur au cas superhydrophobe ($\alpha = 0.5^\circ$ sur un morceau de laiton traité au Glaco, voir chapitre 3, paragraphe 3.2.1). Si l'angle de tilt est plus grand dans le cas infusé, le rayon de contact

Surface	θ_A (°)	θ_R (°)	$\Delta \cos \theta$
Superhydrophile	0	0	0
Hydrophile	62	44	0.25
Hydrophobe	117	76	0.69
Infusée	~ 100	~ 100	0.015
Superhydrophobe	165	163	0.005

TABLE 6.3 – Mesure des angles de contact d’avancée θ_A et de recul θ_R et estimation de l’hystérèse d’angle de contact $\Delta \cos \theta$ pour les différentes catégories de substrat étudiées dans cette thèse.

est lui aussi supérieur comme nous l’avons vu dans le paragraphe 6.1.4. Par conséquent, l’hystérésis estimée sur une surface infusée est comparable au cas superhydrophobe.

La classification des surfaces selon leur anti-adhérence doit tenir compte de cette adhésion liquide-solide mais aussi du comportement en température. Si l’on souhaite comparer les substrats pour déterminer les meilleurs candidats en vue d’une application culinaire, la tâche s’avère plus compliquée. La surface superhydrophobe semble présenter tous les avantages puisqu’elle conserve une adhésion remarquablement faible pour toute la gamme de températures et qu’elle permet même d’abaisser la température de Leidenfrost, conduisant à une adhésion nulle. Toutefois, afin de juger de la non-adhésion culinaire, il est nécessaire de tester d’autres corps que l’eau, pour se rapprocher de l’aliment.

6.3.2 Vers un liquide alimentaire

Afin de se rapprocher de l’aliment, la première idée consiste à complexifier petit à petit le liquide en considérant des phases aqueuses.

Solutions aqueuses

L’influence de tensioactifs sur l’ébullition de l’eau a été étudiée. En 1997, Qiao *et al.* ont, par exemple, montré qu’un ajout de tensioactifs favorisait (logiquement) la formation de bulles lors de l’ébullition [134]. Les surfactants présentent en outre la particularité de réduire le temps de vie d’une goutte d’eau. Les mesures semblent aussi indiquer que la température de Leidenfrost est légèrement augmentée par l’ajout de tensioactifs (Figure 6.14(a)). Par ailleurs, dans l’état de caléfaction, Moreau *et al.* ont récemment montré que de violentes explosions pouvaient se produire quand la concentration en tensioactifs augmente et dépasse une valeur proche de 100 fois la concentration micellaire critique (CMC) [135]. En réduisant la taille des gouttes caléfiées, l’évaporation mène donc systématiquement à ce type d’explosions pour des solutions aqueuses de tensioactifs.

Par ailleurs, l’ajout de sels (NaCl et KCl) a été étudié par Huang *et al.* [136]. Le temps de vie d’une goutte est alors diminué par la présence d’ions. La température de

Leidenfrost d'une solution salée est, quant à elle, augmentée de plusieurs dizaines de degrés (Figure 6.14(b)).

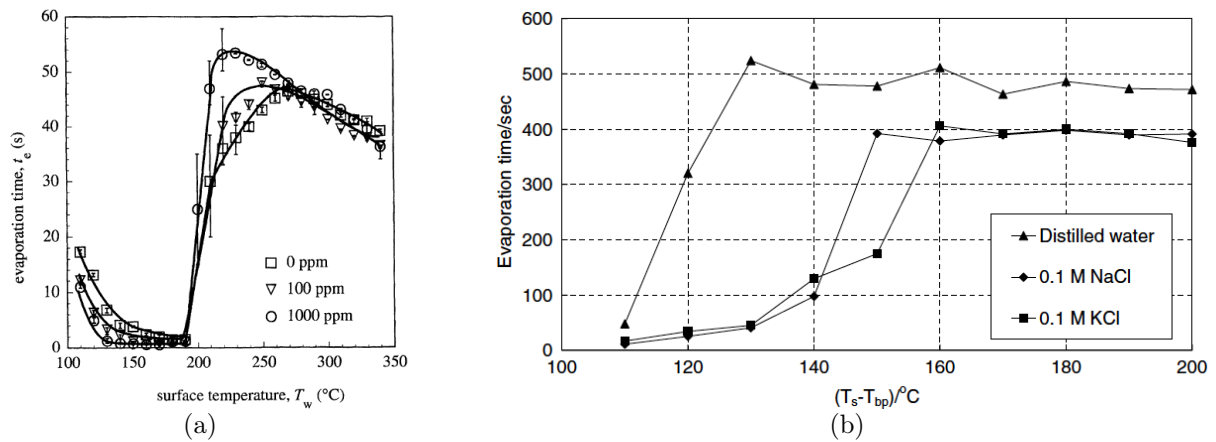


FIGURE 6.14 – (a) Temps de vie t_e d'une goutte d'eau chargée en tensioactifs (concentrations indiquées en légende) en fonction de la température du substrat T_w . (b) Temps de vie en fonction de la différence entre température du substrat et température d'ébullition. Le substrat est constitué d'une pièce d'aluminium munie de cavités cylindriques espacées de 1mm. L'ajout de sel décale l'apparition de la caléfaction vers les hautes températures. Figure (a) issue de Qiao *et al.* (1997) [134]. Figure (b) d'après Huang *et al.* (2007) [136].

L'ajout de solutés a donc tendance à augmenter la température de Leidenfrost. On pourrait imaginer qu'ils polluent le solide. Après évaporation, leur dépôt ajoute au solide une rugosité supplémentaire. La température de Leidenfrost s'en retrouve ainsi augmentée. Toutefois, l'ajout de sels ou de tensioactifs n'empêche pas l'effet Leidenfrost. Pour un aliment, toutefois, l'eau est "polluée" par des composants moins accommodants avec le phénomène de caléfaction. Il peut aussi s'agir de liquide non volatils voués à se dégrader ou à mouiller le solide. C'est le cas notamment des graisses, de l'huile. Par ailleurs, le liquide n'est pas la seule phase dans un aliment qui est le plus souvent solide. Or la lévitation d'un solide est-elle possible ?

Lévitation de poreux

La caléfaction d'un solide est un phénomène peu connu, mais néanmoins observable dans le cas d'un objet cryogénique : la carboglace. Sous forme solide, le CO_2 se vaporise à une température de -78.5°C . En chauffant légèrement un substrat, il est donc possible de faire léviter sous sa propre vapeur un morceau de carboglace [137]. Si la carboglace est un solide exotique, Hashmi *et al.* ont récemment montré qu'il était possible de faire léviter un solide à l'aide de la caléfaction de l'eau. En déposant des gouttes d'eau sous une carte en polymère, ils ont montré que la plaque solide pouvait léviter tant que le liquide persiste, i.e. tant que l'eau nourrit un coussin de vapeur sous la carte (Figure 6.15(a)).

Nous avons proposé une expérience assez similaire en induisant la lévitation d'un po-

reux. Une éponge, préalablement gorgée d'eau, peut ainsi léviter pendant quelques secondes sur une plaque chaude (Figure 6.15(b)). En s'évaporant le liquide forme une mince couche de vapeur qui isole l'éponge du substrat chaud et lui confère des propriétés de mobilité. Une fois l'ensemble du liquide évaporé, l'éponge touche le solide et s'y accroche. Elle est alors dégradée par la température. Ainsi, la caléfaction permet d'éviter l'adhésion et la dégradation en température d'un poreux. Cette expérience se rapproche sensiblement du cas d'un aliment, en simplifiant ce dernier comme un solide poreux saturé par de l'eau.



FIGURE 6.15 – (a) Lévitation d'un solide par ajout d'un réservoir de liquide sous la plaque solide. Figure (a) d'après Hashmi *et al.* (2012) [138]. (b) Lévitation d'un poreux, type éponge, imbibé d'eau et caléfié sur une plaque chauffante.

Cas culinaire : le blanc d'œuf

Qu'en est-il dans le cas d'une substance alimentaire ? Afin de juger de cette question, nous considérons un blanc d'œuf, aliment test dans l'industrie des revêtements culinaires.

Le blanc d'œuf est constitué en grande partie d'eau (environ 90%), de protéines et d'une petite quantité de sels minéraux (0.5%). Les protéines sont principalement des protéines globulaires dissoutes dans l'eau du blanc d'œuf. La protéine majoritaire, l'ovalbumine (environ 5%), est connue pour son rôle de tensio-actif permettant notamment de stabiliser la mousse des blancs en neige. D'autres protéines sont présentes telles que des ovocumuloïdes, le lysosyme et l'ovotransferrine. Enfin, le blanc d'œuf contient aussi des glucides.

La grande proportion d'eau dans la composition du blanc d'œuf rend cet aliment particulièrement pertinent dans le cadre de notre étude. On dépose un volume de 100 μ L de blanc d'œuf sur différentes surfaces chauffées à 156°C. Nous nous plaçons ainsi à une température caractéristique de la cuisson de cet aliment. Lorsque le liquide est placé sur une surface hydrophile (wafer propre), à mesure que l'aliment cuit, il s'accroche fermement au solide. Au bout d'une minute, la base de l'aliment est noircie et il est impossible de le retirer de la surface dès lors encrassée et non récupérable. Cela justifie la nécessaire utilisation d'huile pour le cas des revêtements culinaires non anti-adhérents. L'utilisation d'une surface hydrophobe améliore les choses. Nous silanisons le wafer au moyen d'une chaîne fluorée (PFOS). Ce traitement permet de simuler le comportement des revêtements de PTFE utilisés par Tefal. Sur cette surface, le blanc d'œuf se colore lors de la cuisson. Après une minute, le petit volume d'aliment (100 μ L) ne se détache pas même pour un

angle de tilt de 90° (Figure 6.16(a)). Toutefois, à l'aide d'une spatule, on peut décoller le blanc d'œuf cuit sans laisser de traces sur le solide. Cette amélioration retranscrit l'intérêt des revêtements anti-adhérents fluorés.

Le test des surfaces non-mouillantes est ensuite effectué. Une goutte de $100\mu\text{L}$ de blanc d'œuf est déposée sur une surface infusée. On utilise des micropiliers en silicium imprégnés par de l'huile fluorée (Krytox107). Lorsque l'aliment est posé sur la surface, il se trouble (l'œuf cuit). Si la surface est horizontale, le petit volume d'aliment reste à l'endroit où il est déposé mais on peut le mettre en mouvement, après une cuisson d'une minute, en soufflant légèrement. Sur un substrat infusé incliné d'un angle de 5.5° , il suffit d'attendre quelques secondes de cuisson pour voir le petit volume d'aliment dévaler la pente (Figure 6.16(b)). L'utilisation d'un petit volume témoigne de la très bonne non-adhésion du solide infusé pour un tel aliment. En effet, le poids de la goutte est alors bien moindre que pour les volumes typiques des préparations culinaires. Sa mise en mouvement sous l'influence d'une petite pente indique donc une anti-adhérence exceptionnelle.

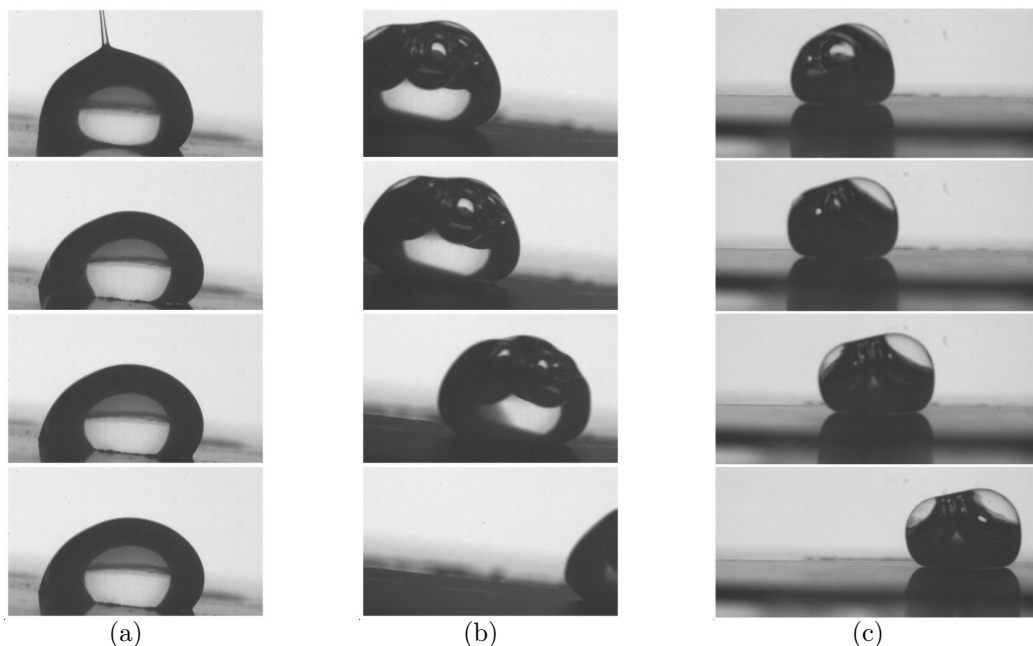


FIGURE 6.16 – Un volume de $100\mu\text{L}$ de blanc d'œuf est déposé sur des solides chauffés 156°C . (a) Le blanc d'œuf s'accroche sur un solide hydrophobe (wafer silanisé au PFOS) incliné de 5.5° . 60 ms entre deux images. (b) Le liquide alimentaire dévale une surface infusée inclinée de 5.5° après un temps de cuisson de quelques dizaines de secondes. 60ms entre deux images. (c) Le volume de blanc d'œuf dévale une pente infime ($\alpha < 0.1^\circ$) après un temps de cuisson de quelques secondes. 200ms entre deux images.

Si l'on reproduit cette expérience sur un solide superhydrophobe (wafer traité au Glaco), une pente quasiment nulle ($\alpha < 0.1^\circ$) suffit à voir le blanc d'œuf se mettre en mouvement une fraction de secondes après son dépôt sur la surface (Figure 6.16(c)). Le blanc d'œuf n'adhère pas du tout sur le solide. A 156°C , il se comporte comme de l'eau. L'observation d'un rai de lumière entre l'aliment et la surface suggère que l'eau dans l'aliment suffit à

caléfier le blanc d'œuf. Ce résultat semble donc généraliser le comportement en température des surfaces superhydrophobes décrit dans cette thèse aux solutions aqueuses les plus complexes (telles que le blanc d'œuf).

Toutefois, tous les liquides alimentaires ne sont pas seulement aqueux. Si les solides superhydrophobes semblent de bons candidats pour les phases aqueuses, ils risquent d'être inopérants dans le cas de graisses. L'amélioration de l'anti-adhésion alimentaire mise en évidence dans la figure 6.16 pour le blanc d'œuf peut ne pas être vérifiée pour d'autres aliments dans le cas superhydrophobe. En revanche, les surfaces infusées bénéficient d'une compatibilité avec d'autres phases telles que des huiles, à condition de bien choisir le lubrifiant. Par conséquent, en vue d'une application future, les surfaces infusées représentent une option sérieuse pour réaliser la non-adhésion alimentaire.

Conclusion

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés aux stratégies pouvant permettre de réduire l'adhésion liquide-solide en température. Cette adhésion, paramètre-clé de nombreuses applications industrielles, revêt un intérêt capital dans le cadre d'un article culinaire pour lequel le liquide alimentaire s'accroche au solide avant de se transformer en température et d'augmenter ainsi son accrochage. Ce surplus d'adhésion perturbe alors la cuisson et complique le nettoyage d'un article culinaire.

Dans un premier temps, nous avons cherché à caractériser l'adhésion liquide-solide de différents substrats à température ambiante. En déterminant la surface de contact au moyen de l'adsorption d'une protéine marquée en fluorescence, nous sommes parvenus à mettre en avant l'importance du contact dans le mouillage et, donc, l'adhésion. Cette technique permet de montrer le faible contact entre liquide et solide sur une surface hydrophobe texturée. Cet état, dit superhydrophobe, se caractérise par une faible quantité de contact entre liquide et solide que notre technique permet de quantifier, en particulier dans le cas d'une rugosité désordonnée. Par ailleurs, à température ambiante, l'utilisation de protéines n'altère pas le caractère anti-adhésif de ces substrats qui s'avèrent donc des candidats potentiels à l'application culinaire envisagée. Nous avons, en outre, discuté la résistance de cette situation non-mouillante aux forces de pression pouvant s'exercer sur le liquide, ce qui nous a permis de déterminer un critère simple pour la résistance de l'état superhydrophobe lors de la cuisson d'un aliment.

Dans un second temps, nous avons décrit le comportement en température des surfaces superhydrophobes dont un intérêt majeur s'avère être l'absence d'ébullition. Par ailleurs, pour toutes les températures supérieures à l'ambiante, l'exceptionnelle non-adhésion d'un matériau superhydrophobe est conservée. Toutefois, si la température d'un tel substrat est inférieure à 60°C, l'adhésion liquide-solide augmente généralement du fait d'un mécanisme de re-condensation au sein de la porosité du matériau. A partir de 80°C, l'évaporation du liquide au contact du solide chaud permet de nucléer des bulles de vapeur sous la goutte qui réduisent le contact et, par suite, l'adhésion. Enfin, au-dessus de 130°C, le liquide lévite sur un coussin de vapeur continu : on parle de caléfaction, ou d'effet Leidenfrost. La température de Leidenfrost est réduite dans le cas d'un solide superhydrophobe. Cela nous permet de mieux comprendre les origines de cette température critique en discutant

des fluctuations à l'interface liquide-vapeur. La température de Leidenfrost peut alors être comprise comme une épaisseur critique du film de vapeur en-deçà de laquelle le liquide peut rentrer en contact avec le solide. Le phénomène de caléfaction a été décrit dans cette nouvelle gamme de température qui permet notamment la propulsion d'une goutte à des températures inférieures à la température d'ébullition. Le maintien d'un caractère anti-adhésif à l'eau dans toute la gamme de températures valide la pertinence de ces substrats en vue de la non-adhésion culinaire. En outre, l'abaissement de la température de Leidenfrost permet d'amplifier ce caractère anti-adhésif en température, en évitant tout contact entre liquide et solide, et donc toute adhésion.

Enfin, dans le dernier pan de cette thèse, nous avons comparé les domaines d'adhésion en température obtenus sur les substrats superhydrophobes au comportement d'une surface hydrophobe simulant les revêtements anti-adhérents commerciaux. Ces traitements hydrophobes permettent eux aussi de réduire l'ébullition et la température de Leidenfrost. Un tel résultat nous permet de mieux comprendre les remarquables propriétés d'anti-adhésivité des solides hydrophobes en température. L'hydrophobie des matériaux est rendue encore moins adhésive lors de la cuisson d'un aliment par la formation d'un film de vapeur à 160°C, i.e. pour des températures typiques de cuisson. Nous avons généralisé ces résultats sur la non-adhésion en température à l'étude d'un aliment majoritairement constitué d'eau : le blanc d'œuf. En cherchant à généraliser ces résultats à des corps alimentaires plus variés, nous avons enfin décrit une nouvelle classe de substrats : les surfaces infusées. Ces solides, constitués d'une fine couche d'huile piégée dans des textures hydrophobes, s'avèrent d'excellents candidats à l'application culinaire du fait de leur compatibilité avec une grande gamme de liquides. Leur étude a fait apparaître dans cette thèse des comportements non triviaux pour une goutte d'eau en température. Nous avons aussi noté la conservation d'excellentes propriétés de non-adhésion dans toute la gamme de températures, y compris pour le blanc d'œuf. Le maintien de cette remarquable non-adhésion permet de considérer les surfaces infusées comme de possibles remplaçantes des actuelles surfaces culinaires anti-adhésives.

Bibliographie

- [1] Robert J Good. Contact angle, wetting, and adhesion : a critical review. *Journal of adhesion science and technology*, 6(12) :1269–1302 0169–4243, 1992.
- [2] Galileo Galilei. *Bodies that Stay Atop Water, or Move in It*. 1612.
- [3] Stillman Drake and Galileo Galilei. *Cause, experiment and science*. University of Chicago, 1981.
- [4] Thomas Young. An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95 :65–87, 1805.
- [5] ABD Cassie and S Baxter. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, 40 :546–551, 1944.
- [6] Wilhelm Barthlott and Christoph Neinhuis. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 202(1) :1–8, 1997.
- [7] Johann Gottlob Leidenfrost. *De aquae communis nonnullis qualitatibus tractatus*. Ovenius, 1756.
- [8] Jean-Loup Charvet. Les larmes à l’époque baroque, un paradoxe éloquent. *Mélanges de l’Ecole française de Rome. Italie et Méditerranée*, pages 539–566, 1993.
- [9] CGL 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(4) :309–324, 1962.
- [10] EB Dussan V and Robert Tao-Ping Chow. On the ability of drops or bubbles to stick to non-horizontal surfaces of solids. *Journal of Fluid Mechanics*, 137(1) :1–29, 1983.
- [11] Emmanuelle Rio. *Gouttes, Flaques et Arches sèches : des lignes de contact en présence d’un écoulement*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 2005.
- [12] Pierre-Gilles de Gennes, Françoise Brochard-Wyart, David Quéré, Marc Fermigier, and Christophe *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin Paris, 2002.
- [13] Vishwanath H Dalvi and Peter J Rossky. Molecular origins of fluorocarbon hydrophobicity. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(31) :13603–13607, 2010.

- [14] J Bico, C Tordeux, and D Quéré. Rough wetting. *EPL (Europhysics Letters)*, 55(2) :214, 2001.
- [15] Edward W Washburn. The dynamics of capillary flow. *Physical review*, 17(3) :273, 1921.
- [16] Robert H. Dettre and Rulon E. Johnson. *Contact Angle Hysteresis*, volume 43, pages 136–144. American Chemical Society, 1964.
- [17] Robert N Wenzel. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial and Engineering Chemistry*, 28(8) :988–994 0019–7866, 1936.
- [18] C. Neinhuis and W. Barthlott. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. *Annals of Botany*, 79(6) :667–677, 1997.
- [19] Mathilde Callies-Reyssat. *Splendeur et misère de l'effet lotus*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 2007.
- [20] Johann Gottlob Leidenfrost. On the fixation of water in diverse fire. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 9 :1153–1166, 1756.
- [21] 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(11) :1167 – 1188, 1966.
- [22] Pierre Hippolyte Boutigny. *Nouvelle branche de physique : ou, Études sur les corps à l'état sphéroïdal*. Librairie Scientifique-Industrielle de L. Mathias, 1847.
- [23] L Mahadevan and Yves Pomeau. Rolling droplets. *Physics of fluids*, 11 :2449, 1999.
- [24] Jia Ou and Jonathan P Rothstein. Direct velocity measurements of the flow past drag-reducing ultrahydrophobic surfaces. *Physics of Fluids (1994-present)*, 17(10) :103606, 2005.
- [25] Jonathan P Rothstein. Slip on superhydrophobic surfaces. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 42 :89–109, 2010.
- [26] Ivan U. Vakarelski, Jeremy O. Marston, Derek Y. C. Chan, and Sigurdur T. Thoroddsen. Drag reduction by leidenfrost vapor layers. *Physical Review Letters*, 106(21) :214501–, 2011.
- [27] Aurélie Lafuma and David Quéré. Superhydrophobic states. *Nature materials*, 2(7) :457–460, 2003.
- [28] David Quéré. Leidenfrost dynamics. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2012.
- [29] A.L. Biance, C. Clanet, and D. Quéré. Leidenfrost drops. *Physics of Fluids*, 15 :1632, 2003.
- [30] Akira Nakajima, Kazuhito Hashimoto, and Toshiya Watanabe. Recent studies on super-hydrophobic films. *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*, 132(1 1434-4475) :31–41, 2001.

- [31] Y. Y. Yan, N. Gao, and W. Barthlott. Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process : A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 169(2) :80–105, 2011.
- [32] K. Y. Lee, N. LaBianca, S. A. Rishton, S. Zolgharnain, J. D. Gelorme, J. Shaw, and T. H. P. Chang. Micromachining applications of a high resolution ultrathick photoresist. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 13(6) :3012–3016, 1995.
- [33] Reiner Fürstner, Wilhelm Barthlott, Christoph Neinhuis, and Peter Walzel. Wet-ting and self-cleaning properties of artificial superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 21(3) :956–961, 2005.
- [34] Younan Xia and George M. Whitesides. Soft lithography. *Angewandte Chemie International Edition*, 37(5) :550–575, 1998.
- [35] Joonwon Kim and Chang-Jin CJ Kim. *Nanostructured surfaces for dramatic re-duction of flow resistance in droplet-based microfluidics*. Proceedings, IEEE micro electro mechanical systems, 2002.
- [36] Wei-Lun Min, Peng Jiang, and Bin Jiang. Large-scale assembly of colloidal na-noparticles and fabrication of periodic subwavelength structures. *Nanotechnology*, 19(47) :475604, 2008.
- [37] Ana Borrás, Angel Barranco, and Agustín R González-Elipe. Reversible superhy-drophobic to superhydrophilic conversion of ag@tio2 composite nanofiber surfaces. *Langmuir*, 24(15) :8021–8026, 2008.
- [38] Antonio Checco, Atikur Rahman, and Charles T Black. Robust superhydrophobi-city in large-area nanostructured surfaces defined by block-copolymer self assembly. *Advanced Materials*, 26(6) :886–891, 2014.
- [39] Ezequiel Burkarter, Cyro K Saul, Fabiano Thomazi, Nilson C Cruz, Silvio M Zanata, Lucimara S Roman, and Wido H Schreiner. Electrosprayed superhydrophobic ptfe : a non-contaminating surface. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 40(24) :7778 0022–3727, 2007.
- [40] Yonghao Xiu, Fei Xiao, Dennis W Hess, and CP Wong. Superhydrophobic optically transparent silica films formed with a eutectic liquid. *Thin Solid Films*, 517(5) :1610–1615, 2009.
- [41] Hong Chen, Zhiqing Yuan, Jide Zhang, Yuejun Liu, Kun Li, Dejian Zhao, Song Li, Pu Shi, and Jianxin Tang. Preparation, characterization and wettability of po-rous superhydrophobic poly (vinyl chloride) surface. *Journal of Porous Materials*, 16(4) :447–451, 2009.

- [42] Iain A Larmour, Steven EJ Bell, and Graham C Saunders. Remarkably simple fabrication of superhydrophobic surfaces using electroless galvanic deposition. *Angewandte Chemie*, 119(10) :1740–1742, 2007.
- [43] Denis Bartolo, Guillaume Degré, Philippe Nghe, and Vincent Studer. Microfluidic stickers. *Lab on a Chip*, 8(2) :274–279, 2008.
- [44] N.R. Glass, R. Tjeung, P. Chan, L.Y. Yeo, and J.R. Friend. Organosilane deposition for microfluidic applications. *Biomicrofluidics*, 5 :036501, 2011.
- [45] Michele Manca, Alessandro Cannavale, Luisa De Marco, Antonino S Arico, Roberto Cingolani, and Giuseppe Gigli. Durable superhydrophobic and antireflective surfaces by trimethylsilanized silica nanoparticles-based sol-gel processing. *Langmuir*, 25(11) :6357–6362, 2009.
- [46] Adam T Paxson and Kripa K Varanasi. Self-similarity of contact line depinning from textured surfaces. *Nature communications*, 4 :1492, 2013.
- [47] Periklis Papadopoulos, Lena Mammen, Xu Deng, Doris Vollmer, and Hans-Jürgen Butt. How superhydrophobicity breaks down. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(9) :3254–3258, 2013.
- [48] Frank Schellenberger, Noemí Encinas, Doris Vollmer, and Hans-Jürgen Butt. How water advances on superhydrophobic surfaces. *Physical Review Letters*, 116(9) :096101–, 2016.
- [49] Renaud Dufour, Guillaume Perry, Maxime Harnois, Yannick Coffinier, Vincent Thomy, Vincent Senez, and Rabah Boukherroub. From micro to nano reentrant structures : hysteresis on superomniphobic surfaces. *Colloid and Polymer Science*, 291(2) :409–415, 2013.
- [50] S Ghosh and Henry B Bull. Adsorbed films of bovine serum albumin : Tensions at air-water surfaces and paraffin-water interfaces. *Biochimica et biophysica acta*, 66 :150–157, 1963.
- [51] Michael Rabe, Dorinel Verdes, and Stefan Seeger. Understanding protein adsorption phenomena at solid surfaces. *Advances in colloid and interface science*, 162(1) :87–106 0001–8686, 2011.
- [52] Henry B Bull. Adsorption of bovine serum albumin on glass. *Biochimica et biophysica acta*, 19 :464–471, 1956.
- [53] Scott J McClellan and Elias I Franses. Effect of concentration and denaturation on adsorption and surface tension of bovine serum albumin. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 28(1) :63–75 0927–7765, 2003.
- [54] George B Sigal, Milan Mrksich, and George M Whitesides. Effect of surface wettability on the adsorption of proteins and detergents. *Journal of the American Chemical Society*, 120(14) :3464–3473 0002–7863, 1998.

- [55] Sang Hwan Lee and Eli Ruckenstein. Adsorption of proteins onto polymeric surfaces of different hydrophilicities—a case study with bovine serum albumin. *Journal of colloid and interface science*, 125(2) :365–379 0021–9797, 1988.
- [56] Kristian Rechendorff, Mads Bruun Hovgaard, Morten Foss, VP Zhdanov, and Flemming Besenbacher. Enhancement of protein adsorption induced by surface roughness. *Langmuir*, 22(26) :10885–10888, 2006.
- [57] Robert D Deegan, Olgica Bakajin, Todd F Dupont, Greb Huber, Sidney R Nagel, and Thomas A Witten. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, 389(6653) :827–829
- [58] Ma Rosario Rodríguez Niño and Juan M Rodríguez Patino. Surface tension of protein and insoluble lipids at the air-aqueous phase interface. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75(10) :1233–1239, 1998.
- [59] Kazuhiro Nakanishi, Takaharu Sakiyama, and Koreyoshi Imamura. On the adsorption of proteins on solid surfaces, a common but very complicated phenomenon. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 91(3) :233–244 1389–1723, 2001.
- [60] Anaïs Gauthier, Marco Rivetti, Jérémie Teisseire, and Etienne Barthel. Role of kinks in the dynamics of contact lines receding on superhydrophobic surfaces. *Physical Review Letters*, 110(4) :046101–, 2013.
- [61] Denis Bartolo, Farid Bouamrine, Émilie Verneuil, Axel Buguin, Pascal Silberzan, and Sébastien Moulinet. Bouncing or sticky droplets : Impalement transitions on superhydrophobic micropatterned surfaces. *EPL (Europhysics Letters)*, 74(2) :299, 2006.
- [62] Etienne Reyssat. *Gouttes, films et jets : quand les écoulements modèlent les interfaces*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 2007.
- [63] M. Reyssat, J. M. Yeomans, and D. Quéré. Impalement of fakir drops. *EPL (Europhysics Letters)*, 81(2) :26006, 2008.
- [64] Daniel Beysens. Dew nucleation and growth. *Comptes Rendus Physique*, 7(9) :1082–1100, 2006.
- [65] J. L. Monteith. Dew. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 83(357) :322–341, 1957.
- [66] Dietrich Sonntag. Important new values of the physical constants of 1986, vapor pressure formulations based on the its-90, and psychrometer formulate. *Z. Meteorol.*, 70(5) :340–344, 1990.
- [67] Daniel Beysens, Marc Muselli, Iryna Milimouk, Catherine Ohayon, Simon M Berkowicz, Emmanuel Soyeux, Marina Mileta, and Pascal Ortega. Application of passive radiative cooling for dew condensation. *Energy*, 31(13) :2303–2315, 2006.

- [68] Ryan Enright, Nenad Miljkovic, Jorge L Alvarado, Kwang Kim, and John W Rose. Dropwise condensation on micro-and nanostructured surfaces. *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering*, 18(3) :223–250, 2014.
- [69] RD Narhe and DA Beysens. Nucleation and growth on a superhydrophobic grooved surface. *Physical review letters*, 93(7) :076103, 2004.
- [70] Yuyang Liu, Xianqiong Chen, and J. H. Xin. Can superhydrophobic surfaces repel hot water? *Journal of Materials Chemistry*, 19(31) :5602–5611, 2009.
- [71] Zhe-Jun Yu, Jieyi Yang, Fang Wan, Quan Ge, Long-Lai Yang, Zun-Liang Ding, De-Quan Yang, Edward Sacher, and Tayirjan T. Isimjan. How to repel hot water from a superhydrophobic surface? *Journal of Materials Chemistry A*, 2(27) :10639–10646, 2014.
- [72] Fang Wan, De-Quan Yang, and Edward Sacher. Repelling hot water from superhydrophobic surfaces based on carbon nanotubes. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(33) :16953–16960, 2015.
- [73] Timothée Mouterde, Christophe Clanet, and David Quéré. Anti-fogging surfaces. *in prep*, 2016.
- [74] Hua Hu and Ronald G. Larson. Evaporation of a sessile droplet on a substrate. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(6) :1334–1344, 2002.
- [75] Anne-Marie Cazabat and Geoffroy Guena. Evaporation of macroscopic sessile droplets. *Soft Matter*, 6(12) :2591–2612, 2010.
- [76] Anish Tuteja, Wonjae Choi, Minglin Ma, Joseph M. Mabry, Sarah A. Mazzella, Gregory C. Rutledge, Gareth H. McKinley, and Robert E. Cohen. Designing superoleophobic surfaces. *Science*, 318(5856) :1618–1622, 2007.
- [77] Rodney Marcelo do Nascimento, Cecile Cottin-Bizonne, Christophe Pirat, and Stella M. M. Ramos. Water drop evaporation on mushroom-like superhydrophobic surface : temperature effects. *Langmuir*, 2016.
- [78] Ivan U. Vakarelski, Neelesh A. Patankar, Jeremy O. Marston, Derek Y. C. Chan, and Sigurdur T. Thoroddsen. Stabilization of leidenfrost vapour layer by textured superhydrophobic surfaces. *Nature*, 489(7415) :274–277, 2012.
- [79] Justin A. Kleingartner, Siddarth Srinivasan, Joseph M. Mabry, Robert E. Cohen, and Gareth H. McKinley. Utilizing dynamic tensiometry to quantify contact angle hysteresis and wetting state transitions on nonwetting surfaces. *Langmuir*, 2013.
- [80] Anaïs Gauthier. *Hydrophobie dynamique et Dynamiques hydrophobes*. PhD thesis, École Polytechnique, 2015.
- [81] Naoko Tokugawa and Ryuji Takaki. Mechanism of self-induced vibration of a liquid drop based on the surface tension fluctuation. *Journal of the Physical Society of Japan*, 63(5) :1758–1768, 1994.

- [82] J. C. Burton, A. L. Sharpe, R. C. A. van der Veen, A. Franco, and S. R. Nagel. The geometry of the vapor layer under a leidenfrost drop. *Phys Rev Lett*, 109(074301), 2012.
- [83] Tuan Tran, Hendrik J. J. Staat, Andrea Prosperetti, Chao Sun, and Detlef Lohse. Drop impact on superheated surfaces. *Physical Review Letters*, 108(3) :036101–, 2012.
- [84] F. Celestini and G. Kirstetter. Effect of an electric field on a leidenfrost droplet. *Soft Matter*, 2012.
- [85] J.D. Bernardin and I. Mudawar. The leidenfrost point : Experimental studyand the leidenfrost point : Experimental studyand assessment of existing models. *Journal of Heat Transfer*, 121 :894–903, 1999.
- [86] Frank Kreith. *The CRC handbook of thermal engineering*. Springer Science & Business Media, 2000.
- [87] EG Keshock and KJ Bell. *Heat transfer coefficient measurements of liquid nitrogen drops undergoing film boiling*, pages 271–282 Springer, 1995.
- [88] D. Chatain, C. Mariette, V. S. Nikolayev, and D. Beysens. Quench cooling under reduced gravity. *Physical Review E*, 88(1) :013004–, 2013.
- [89] K. J. Baumeister and F. F. Simon. Leidenfrost temperature—its correlation for liquid metals, cryogenes, hydrocarbons, and water. *Journal of Heat Transfer*, 95(2) :166–173, 1973.
- [90] Laurent Maquet, Benjamin Sobac, Baptiste Darbois-Textier, Alexis Duchesne, Martin Brandenbourger, Alexey Rednikov, Pierre Colinet, and Stéphane Dorbolo. Leidenfrost drops on a heated liquid pool. *arXiv preprint arXiv :1603.05821*, 2016.
- [91] Corey Kruse, Troy Anderson, Chris Wilson, Craig Zuhlke, Dennis Alexander, George Gogos, and Sidy Ndao. Extraordinary shifts of the leidenfrost temperature from multiscale micro/nanostructured surfaces. *Langmuir*, 2013.
- [92] P Spiegler, J Hopenfeld, M Silberberg, CF Bumpus, and A Norman. Onset of stable film boiling and the foam limit. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 6(11) :987–989, 1963.
- [93] Jacco H. Snoeijer, Philippe Brunet, and Jens Eggers. Maximum size of drops levitated by an air cushion. *Physical Review E*, 79(3) :036307–, 2009.
- [94] JC Burton, AL Sharpe, RCA van der Veen, A Franco, and SR Nagel. Geometry of the vapor layer under a leidenfrost drop. *Physical Review Letters*, 109(7) :074301, 2012.
- [95] Franck Celestini, Thomas Frisch, and Yves Pomeau. Take off of small leidenfrost droplets. *Physical Review Letters*, 109(3) :034501–, 2012.

- [96] Tuan Tran, Hendrik JJ Staat, Andrea Prosperetti, Chao Sun, and Detlef Lohse. Drop impact on superheated surfaces. *Physical review letters*, 108(3) :036101, 2012.
- [97] NB Vargaftik, BN Volkov, and LD Voljak. International tables of the surface tension of water. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 12(3) :817–820, 1983.
- [98] Joseph Kestin, JV Sengers, B Kamgar-Parsi, and JMH Levelt Sengers. Thermo-physical properties of fluid h₂o. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 13(1) :175–183, 1984.
- [99] Adrian Melling, Stefan Noppenberger, Martin Still, and Holger Venzke. Interpolation correlations for fluid properties of humid air in the temperature range 100 c to 200 c. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 26(4) :1111–1123, 1997.
- [100] SGS Beirão, APC Ribeiro, MJV Lourenço, FJV Santos, and CA Nieto de Castro. Thermal conductivity of humid air. *International Journal of Thermophysics*, 33(8-9) :1686–1703 0195–928X, 2012.
- [101] Etienne Guyon, Jean-Pierre Hulin, and Luc Petit. Hydrodynamique physique. *EDP Sciences*, 2001.
- [102] Anne Laure Himbert-Biance. *Gouttes inertielles : de la caléfaction à l'étalement*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 2005.
- [103] Susmita Dash, Aditya Chandramohan, Justin A Weibel, and Suresh V Garimella. Buoyancy-induced on-the-spot mixing in droplets evaporating on nonwetting surfaces. *Physical Review E*, 90(6) :062407, 2014.
- [104] Carlo Marangoni. *Sull'espansione delle gocce d'un liquido galleggianti sulla superficie di altro liquido*. Université de Padoue, 1865.
- [105] Keyvan Piroird. *Dynamiques spéciales de gouttes non mouillantes*. PhD thesis, École Polytechnique, 2011.
- [106] G Paul Neitzel. When liquids stay dry. *Physics today*, 51 :38–41, 1998.
- [107] JB Fournier and AM Cazabat. Tears of wine. *EPL (Europhysics Letters)*, 20(6) :517, 1992.
- [108] Guillaume Dupeux. *Propulsion et Friction d'objets non-mouillants*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 2013.
- [109] H. Linke, BJ Alemán, LD Melling, MJ Taormina, MJ Francis, CC Dow-Hygelund, V. Narayanan, RP Taylor, and A. Stout. Self-propelled leidenfrost droplets. *Physical review letters*, 96(15) :154502, 2006.
- [110] G. Lagubeau, M. Le Merrer, C. Clanet, and D. Quéré. Leidenfrost on a ratchet. *Nature Physics*, 7(5) :395–398, 2011.
- [111] Guillaume Dupeux, Marie Le Merrer, Guillaume Lagubeau, Christophe Clanet, Steffen Hardt, and David Quéré. Viscous mechanism for leidenfrost propulsion on a ratchet. *EPL (Europhysics Letters)*, 96 :58001, 2011.

- [112] A. Würger. Leidenfrost gas ratchets driven by thermal creep. *Physical Review Letters*, 107(16) :164502, 2011.
- [113] Thomas R Cousins, Raymond E Goldstein, Justin W Jaworski, and Adriana I Pesci. A ratchet trap for leidenfrost drops. *Journal of Fluid Mechanics*, 696 :215–227, 2012.
- [114] Alvaro G. Marin, Daniel Arnaldo del Cerro, Gertwillem R.B.E. Römer, B. Pathiraj, Albertus Huisin ’t Veld, and Detlef Lohse. Capillary droplets on leidenfrost micro ratchets. *Physics of fluids*, 2012.
- [115] Guillaume Dupeux, Marie Le Merrer, Christophe Clanet, and David Quéré. Trapping leidenfrost drops with crenelations. *Phys Rev Lett*, 107(11) :114503–114503, 2011.
- [116] Dan Soto. *Non-wetting drops : from impacts to self-propulsion*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 2014.
- [117] Gary G. Wells, Rodrigo Ledesma-Aguilar, Glen McHale, and Khellil Sefiane. A sublimation heat engine. *Nat Commun*, 6, 03 2015.
- [118] Guillaume Dupeux, Philippe Bourrianne, Quentin Magdelaine, Christophe Clanet, and David Quéré. Propulsion on a superhydrophobic ratchet. *Sci Rep*, 4 :5280, 2014.
- [119] J. B. Brzoska, I. Ben Azouz, and F. Rondelez. Silanization of solid substrates : A step toward reproducibility. *Langmuir*, 10(11) :4367–4373, 1994.
- [120] Brian R Solomon, Karim S Khalil, and Kripa K Varanasi. Drag reduction using lubricant-impregnated surfaces in viscous laminar flow. *Langmuir*, 30(36) :10970–10976, 2014.
- [121] David Quéré. Non-sticking drops. *Reports on Progress in Physics*, 68(11) :2495, 2005.
- [122] A. Lafuma and D. Quéré. Slippery pre-suffused surfaces. *EPL (Europhysics Letters)*, 96(5) :56001, 2011.
- [123] T.S. Wong, S.H. Kang, S.K.Y. Tang, E.J. Smythe, B.D. Hatton, A. Grinthal, and J. Aizenberg. Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity. *Nature*, 477(7365) :443–447, 2011.
- [124] Daniel C Leslie, Anna Waterhouse, Julia B Berthet, Thomas M Valentin, Alexander L Watters, Abhishek Jain, Philseok Kim, Benjamin D Hatton, Arthur Nedder, Kathryn Donovan, Elana H Super, Caitlin Howell, Christopher P Johnson, Thy L Vu, Dana E Bolgen, Sami Rifai, Anne R Hansen, Michael Aizenberg, Michael Super, Joanna Aizenberg, and Donald E Ingber. A bioinspired omniphobic surface coating on medical devices prevents thrombosis and biofouling. *Nat Biotech*, 2014.
- [125] Ulrike Bauer, Mathias Scharmann, Jeremy Skepper, and Walter Federle. ‘insect aquaplaning’ on a superhydrophilic hairy surface : how *heliophora nutans* benth. pitcher plants capture prey. *Proceedings of the Royal Society of London B : Biological Sciences*, 280(1753), 2012.

- [126] Jacopo Seiwert, Christophe Clanet, and David Quéré. Coating of a textured solid. *Journal of Fluid Mechanics*, 669 :55–63, 2011.
- [127] L. D. Landau and B. Levich. Dragging of a liquid by a moving plate. *Acta Physicochim. URSS*, 17 :42, 1942.
- [128] BVCR Derjaguin. *Thickness of liquid layer adhering to walls of vessels on their emptying and the theory of photo-and motion-picture film coating*, volume 39. Dokl. Acad. Sci. USSR, 1943.
- [129] J David Smith, Rajeev Dhiman, Sushant Anand, Ernesto Reza-Garduno, Robert E Cohen, Gareth H McKinley, and Kripa K Varanasi. Droplet mobility on lubricant-impregnated surfaces. *Soft Matter*, 9(6) :1772–1780, 2013.
- [130] Frank Schellenberger, Jing Xie, Noemi Encinas, Alexandre Hardy, Markus Klapper, Periklis Papadopoulos, Hans-Jurgen Butt, and Doris Vollmer. Direct observation of drops on slippery lubricant-infused surfaces. *Soft Matter*, 2015.
- [131] Ciro Semperebon, Glen McHale, and Halim Kusumaatmaja. Apparent contact angle and contact angle hysteresis on liquid infused surfaces. *arXiv preprint arXiv :1604.05362*, 2016.
- [132] Daniel Daniel, Max N Mankin, Rebecca A Belisle, Tak-Sing Wong, and Joanna Aizenberg. Lubricant-infused micro/nano-structured surfaces with tunable dynamic omniphobicity at high temperatures. *Applied Physics Letters*, 102(23) :231603, 2013.
- [133] Marie Le Merrer, Christophe Clanet, David Quéré, Élie Raphaël, and Frédéric Chevy. Wave drag on floating bodies. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(37) :15064–15068, 2011.
- [134] YM Qiao and S Chandra. Experiments on adding a surfactant to water drops boiling on a hot surface. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 453(1959) :673–689 1364–5021, 1997.
- [135] Florian Moreau, Stephane Dorbolo, and Pierre Colinet. Leidenfrost explosions. *arXiv :1210.3734v1*, 2012.
- [136] Chen-Kang Huang and Van P Carey. The effects of dissolved salt on the leidenfrost transition. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 50(1) :269–282, 2007.
- [137] Guillaume Dupeux, Tobias Baier, Vincent Bacot, Steffen Hardt, Christophe Clanet, and David Quéré. Self-propelling uneven leidenfrost solids. *Physics of Fluids*, 25 :051704, 2013.
- [138] A. Hashmi, Y. Xu, B. Coder, P.A. Osborne, J. Spafford, G.E. Michael, G. Yu, and J. Xu. Leidenfrost levitation : beyond droplets. *Scientific Reports*, 2, 2012.

Remerciements

Il y a des aventures qui ne devraient terminer, des histoires dont on espère inlassablement repousser la fin. Quand vient l'heure de tourner la dernière page d'un roman, il reste au lecteur passionné à temporiser, à se délecter des dernières surprises qui le guettent, des dernières lignes. Ma thèse se clôture en fin de page ; comprenez que je prenne mon temps.

En premier lieu, j'aimerais remercier les membres du jury pour s'être penchés sur mon travail. Merci à Laurence Ramos et à Stéphane Dorbolo pour leur relecture attentive du manuscrit et pour le précieux rapport qu'ils en ont tiré. Merci aussi à Stéphane Popinet pour avoir accepté de présider ce jury. Merci à vous tous pour vos commentaires enrichissants et les discussions agréables qui s'en sont suivies.

Merci aussi à la société Téfal pour avoir permis la réalisation de ce travail de thèse et y avoir contribué largement à la lumière de leur riche questionnement. J'aimerais évidemment distinguer tout particulièrement Jean Waku pour sa bienveillance et sa disponibilité tout au long de cette thèse. Merci aussi à Jean-Luc Périllon pour l'ensemble des discussions curieuses et passionnées que nous avons pu échanger. Enfin, je remercie Laurent Caillier pour la constance des discussions denses et sympathiques qui n'ont eu de cesse de mêler curiosité scientifique et exigence industrielle.

Ma thèse a bénéficié largement d'un environnement de travail appréciable entre deux laboratoires dynamiques et bienveillants : le PMMH et le LadHyX. Les quelques mois passés à Palaiseau m'ont suffi pour apprécier l'atmosphère bucolique et joviale du préfa et du reste du laboratoire. Entre deux manips, les échanges sont localisés en salle café pour des discussions où l'inattendu provient de la résurgence forcée de thèmes devenus coutumiers. Entre deux cafés, ou un foot, il est ensuite possible de bénéficier à fond de la disponibilité de tous et notamment de l'expertise scientifique des "biologistes" (Julie Lafaurie-Janfore, Julien Husson...), de la gentillesse des techniciens (Daniel Guy, Caroline Frot, Do chi toai Vu...) et de la bonne humeur de tout un labo (Thomas, Loïc, Eunok, Nicolas, Gaëtan, Océane, Guillaume et bien d'autres). Merci à tous les LadHyXiens ! Au PMMH, l'atmosphère est tout aussi sympathique, nourrie par des discussions régulières au gré des pérégrinations dans les labos, des questions qui amènent réponses et, il faut le dire aussi, de quelques échanges pongistes ou coincheurs. À l'ESPCI, le laboratoire se coordonne autour des personnalités centrales de Fred & Claudette, dont le bureau est la source de

sourires permanents et de solutions à tous les problèmes. Au PMMH, j'ai eu la chance de faire des rencontres marquantes et réjouissantes. Thésards, post-docs, permanents et émérites, tous partagent leur bienveillance et leur écoute. Il serait trop compliqué de citer tout le monde ici. Mais, j'adresse néanmoins un merci tout particulier à Marc, José, Benoît et Etienne pour de nombreuses discussions instructives et agréables.

Cet environnement de travail, ô combien privilégié, se poursuit jusqu'en son cœur : la *Compagnie des Interfaces*. C'est au sein de cette petite entité que j'ai passé l'essentiel de ces quelques années de travail au contact de quelques post-docs, d'un flot ininterrompu de stagiaires et d'une majorité de thésards. Dans ce cocon où chacun apporte à tour de rôle ses qualités et sa personnalité, des rencontres inoubliables se font. À mesure que le temps apporte de nouveaux visages, cette petite compagnie évolue sans se départir de ses traits essentiels - nous y reviendrons. Arrivé dans cette équipe, le jeune doctorant trouve des relais capables de lui apprendre quantité de choses et de le couvrir d'un œil bienveillant et chaleureux. Pour ma part, j'ai trouvé là l'extrême disponibilité d'Alex et de Guillaume (et ses conseils de lecture tout aussi généreux), l'altruisme remarquable de Pascal (et les discussions foisonnantes qui en résultent), la bonne humeur permanente de Caro (goleador ladhyxienne par excellence) alliée à l'enthousiasme sans faille de Bapt (roi de la tranquillité heureuse) et de Raph (à l'énergie constante), le regard auto-critique d'Adrien (seul bougon capable de rire en continu) ou encore les bons conseils permanents de Dan (des baignades en conférence aux ballets arrosés) et l'humilité de Pierre-Brice (l'Albert Jeanjean plus vrai que nature). D'autres guides l'accompagnent dans cette étape : ce sont les post-doctorants de passage. Merci à Cunjing pour son extraordinaire pugnacité et sa gentillesse constante, à Jojo pour ses playlists éloquentes à la soute, à Evan pour sa bienveillante efficacité et à Nicolas pour sa bonne humeur constante. Ensuite, le doctorant, on le devine, prend ses aises, grandit à la coinche comme à la vie et, à son tour, s'apprête à jouer l'ancien devant ses "jeunes" semblables. Merci à Hélène pour son enthousiasme (et m'avoir guidé dans Rome du glacier aux monuments méconnus), Eline pour sa bonne humeur (et son art de glisser sur une vague de rires), Martin pour sa drôlerie (en dépit de son grand âge) et à Daniel pour sa générosité à la coinche. Merci aussi à Pierre pour sa curiosité permanente (l'insouciance légèreté de son âge sûrement), à Marine pour ses attentions cachées derrière un humour déstabilisant, à Romain pour son altruisme volontaire et dynamique, Jean-Philippe pour son attention de tous les instants, et, enfin, à Armelle pour son amitié attentionnée et généreuse. Merci à tous les stagiaires avec qui la cohabitation a toujours été plaisante, et notamment Ambre, Quentin, Midori et Antoine avec qui j'ai eu plaisir à travailler. On traverse cette aventure avec des compagnons de même âge. Avec ceux-là, les relations sont d'un autre ordre. On grandit ensemble et on s'affermi en groupe. Difficile d'imaginer ce qu'aurait été cette thèse sans le concours enthousiasmé et enthousiasmant d'Anaïs (magnifié par une école d'été danoise), la fiabilité de Manu (et nos promenades dans

les forêts de France), impossible aussi de sous-estimer la part du chemin parcouru grâce au soutien du compagnon galérien de la *Team ϕ* (Timothée et son insatiable curiosité).

Autour de cette troupe, viennent parfois se joindre des collaborations avec des invités de tout horizon : Bob Cohen, sa bienveillance et son art de se rendre disponible et accueillant des deux côtés de l'Atlantique, Martin et Laurent, compagnons belges de science et de soirées d'outre-Québécois. Merci aussi à Kripa Varanasi pour m'avoir accueilli au sein de son équipe l'espace d'un mois riche en enseignements et en découvertes. J'ai notamment eu tout loisir d'échanger avec Brian Solomon, à l'efficacité et à la bonne humeur constante. Il est aussi nécessaire de lier à ce noyau dur les MecaWet (Miguel, Joël, Suomi, Hadrien, Ludo...), prolongement naturel de toute cette joyeuse compagnie.

Dans cet environnement réjouissant, le *nous* devient donc progressivement la règle. L'on apprend alors rapidement que les vertus essentielles de la recherche sont l'entraide, la pugnacité, la bonne humeur, la curiosité, la disponibilité, la bienveillance et l'enthousiasme. Toutes ces valeurs communes, que chacun apporte à tour de rôle, nous sont héritées des deux chefs sur lesquels j'aimerais terminer ces remerciements.

Merci à David pour cet art de viser l'inattendu et d'y parvenir, ma foi, plus que de raison. Une fois l'essentiel abordé, ta capacité à amener inéluctablement la discussion loin des sciences pour toucher différents domaines tels que la littérature, le cinéma, l'art... nous offre non seulement une liberté dans l'exercice de la science mais aussi une ouverture utile à notre approche scientifique. Je te remercie aussi pour ta faculté à clarifier ce qui ne l'est pas et d'embellir toute idée, tout résultat par la force d'une pédagogie sans faille. Partisan forcené de l'épure, un rond et une ligne te suffisent à générer des problématiques absolument remarquables et tout à fait surprenantes.

Nous voyons alors, sous nos yeux émerveillés, se construire ce triptyque de la recherche, d'où la curiosité engendre le questionnement et qui n'a, comme unique finalité acceptable, que la formulation d'une explication.

Christophe, les quelques mois de coloc' bostonienne resteront un moment mémorable de ma thèse. Ils m'auront permis d'appréhender ton goût permanent pour la curiosité. Cette faculté à isoler des questions et à se risquer, coûte que coûte, à proposer des solutions ne se résume pas au champ scientifique. L'art, le sport, les actualités, tout y passe dans un maelström foisonnant et immersif. La bonne humeur s'accompagne d'un côté chambreur sans limite : tu es bien le seul ariégeois capable de moquer les prononciations.

David, Christophe, merci à vous deux pour m'avoir permis de côtoyer cet univers de bienveillance, de curiosité et d'audace qu'a été pour moi l'équipe et ses deux laboratoires d'accueil. Au-delà de l'apprentissage scientifique, je vous remercie pour la multiplicité de ces moments uniques qui transparaissent des derniers paragraphes. Merci pour tout ces instants tout simplement mémorables !

C'est donc ici que le point final fait son apparition. Me voilà regonflé par toute une

somme de souvenirs. Rendu curieux par ces années de thèse, je me régale à l'avance des prochaines péripéties. Le cœur léger, je peux clôturer cette aventure en songeant déjà aux suivantes mais ne peut me résoudre à la brutalité d'un point solitaire : Merci à tous...

Résumé

Si l'eau d'une rivière coule sous l'influence d'une petite pente, une goutte de pluie millimétrique s'accroche généralement à son substrat. Cette thèse considère les problèmes engendrés par cette adhésion liquide-solide à l'aune de l'application culinaire. Nous nous intéressons aux surfaces superhydrophobes dont la chimie et la rugosité rendent ces solides non-adhérents. Par ailleurs, le comportement de ces matériaux en température rend compte de différents domaines d'adhésion. Ces surfaces voient leur adhésion augmenter avec la température lorsque la vapeur se recondense au sein des textures du solide. Mais, à mesure que la température s'élève, des bulles de vapeur se forment et réduisent l'adhésion, jusqu'à l'annuler lorsque le liquide lévite sur un coussin continu de vapeur. Nous décrivons cet état, dit de caléfaction, et notamment l'origine de la température critique pour laquelle ce phénomène apparaît. La superhydrophobie permet de réduire considérablement cette température, dite de Leidenfrost, et de rendre accessible la caléfaction pour des températures typiques de cuisson. Enfin, nous comparons ces résultats aux stratégies de non-adhésion culinaire : à savoir les revêtements hydrophobes et l'utilisation d'huile. Des surfaces mixtes piégeant une fine couche d'huile dans des textures hydrophobes sont ainsi discutées.

Abstract

Water flows inside a river due to extremely low slopes whereas a millimetric raindrop generally sticks on its substrate. This thesis investigates problematics induced by liquid-solid adhesion as regards the cooking device application. We study superhydrophobic substrate whose both chemistry and roughness promote anti-adhesion. We describe the anti-adhesive behaviour in temperature. First, because of condensation through the porous media, the adhesion rises with temperature before vapour bubbles nucleate below the drop. Then, the production of vapour generates a lack of contact. Thus, adhesion decreases until the liquid levitates on its own vapour. We describe this phenomenon known as the Leidenfrost effect. We especially discuss the critical Leidenfrost temperature and its origin. Superhydrophobic coatings promote Leidenfrost effect at remarkably low temperature close to cooking typical one. Finally, those results are compared to two strategies used in cooking : hydrophobic anti-adhesive coatings and lubrication by oil. Some lubricant-infused substrates are investigated.

