



**HAL**  
open science

# Mouillage, évaporation et déposition de particules : application au dip-coating

Guillaume Berteloot

► **To cite this version:**

Guillaume Berteloot. Mouillage, évaporation et déposition de particules : application au dip-coating. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2009. Français. NNT : 2009PA066347 . pastel-00584912

**HAL Id: pastel-00584912**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00584912>**

Submitted on 11 Apr 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

**THESE DE DOCTORAT DE  
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité : Physique des Liquides

(Physique de la région parisienne)

Présentée par

**Guillaume Berteloot**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

---

**Déposition de particules sous évaporation :  
Application au dip-coating.**

---

soutenue le 16 novembre 2009

devant le jury composé de :

M. AXEL BUGUIN	Professeur, Université Pierre et Marie Curie	Président
M. THIERRY ONDARÇUHU	Directeur de Recherche, CNRS	Rapporteur
M. FRIEDER MUGELE	Professeur, Université de Twente	Rapporteur
M. AREZKI BOUDAUD	Professeur, ENS Lyon	Examineur
M. PHILIPPE MASCLLET	Direction Générale de l'Armement	Examineur
M. LAURENT LIMAT	Directeur de Recherche, CNRS	Directeur de thèse
M. FRANÇOIS LEQUEUX	Directeur de Recherche, CNRS	Directeur de thèse
M. ADRIAN DAERR	Maître de Conférences, Université Paris Diderot	Directeur de thèse



# Table des matières

Table des matières	2
<b>I Mouillage et Evaporation</b>	<b>11</b>
<b>1 Le mouillage</b>	<b>15</b>
1.1 Le cas statique . . . . .	15
1.2 Le cas dynamique . . . . .	17
<b>2 L'évaporation</b>	<b>29</b>
2.1 Evaporation d'une goutte : quelques rappels . . . . .	29
2.2 Divergence de l'évaporation . . . . .	31
<b>3 Evaporation et mouillage : le cas du mouillage partiel</b>	<b>35</b>
3.1 Vers une loi de Voïnov modifiée . . . . .	35
3.2 Vérification numérique . . . . .	40
3.3 Longueur de capture . . . . .	47
<b>4 Evaporation et mouillage : le cas du mouillage total</b>	<b>49</b>
4.1 Prédictions théoriques . . . . .	49
4.2 Vérification numérique . . . . .	52
<b>II De la tache de café</b>	<b>61</b>
<b>1 Les suspensions colloïdales</b>	<b>65</b>
1.1 Qu'est-ce qu'un colloïde ? . . . . .	65
1.2 Interactions et stabilité . . . . .	66
1.3 La silice colloïdale . . . . .	68
<b>2 La tache de café d'un point de vue macroscopique</b>	<b>71</b>
<b>3 Croissance d'un dépôt colloïdal</b>	<b>77</b>

3.1	Différentes phases de croissance . . . . .	79
3.2	Courbes de taille du dépôt en fonction du temps . . . . .	82
<b>4</b>	<b>Microscopie de fluorescence</b>	<b>87</b>
4.1	Des recirculations . . . . .	87
4.2	Deux types de croissance . . . . .	89
<b>5</b>	<b>Modèles théoriques</b>	<b>95</b>
5.1	Modèle existant . . . . .	96
5.2	Modèle à singularité mobile . . . . .	99
5.3	Modèle à angle de contact variable . . . . .	100
5.4	Limites du modèle . . . . .	100
5.5	Vérification du modèle . . . . .	101
<b>6</b>	<b>Considérations sur l'origine des motifs</b>	<b>103</b>
6.1	Observations . . . . .	103
6.2	Flambage ou fluage d'un matériau sous contrainte? . . . . .	105
<b>7</b>	<b>Fracture et délamination</b>	<b>107</b>
7.1	Fracture du dépôt . . . . .	107
7.2	Délamination . . . . .	108
<b>IIIDéposition de particules par Dip-Coating</b>		<b>113</b>
<b>1</b>	<b>Protocole expérimental</b>	<b>117</b>
1.1	La technique du Dip-Coating . . . . .	117
1.2	Le substrat . . . . .	119
1.3	Le dépôt . . . . .	120
<b>2</b>	<b>Le régime des hautes vitesses de retrait : le régime de Landau-Levich</b>	<b>127</b>
2.1	Instabilité de Landau-Levich . . . . .	127
2.2	Seuil de l'instabilité de Landau-Levich . . . . .	130
2.3	Un modèle pour la déposition de particules dans le régime de Landau-Levich . . . . .	131
2.4	Vérification expérimentale . . . . .	132
<b>3</b>	<b>Le régime des basses vitesse : le régime évaporatif</b>	<b>135</b>
3.1	Modèle de la quantité de particules déposées en régime évaporatif .	135
3.2	Vérification expérimentale . . . . .	139
3.3	Le régime de Stick-Slip . . . . .	141

3.4 Le régime de délamination . . . . .	146
<b>Bibliographie</b>	<b>155</b>
<b>Table des figures</b>	<b>160</b>

# Introduction



Déposer une couche d'enduit sur un substrat a fait partie de nos préoccupations, depuis les peintures de la grotte de Lascaux jusqu'aux techniques de déposition multi-couches mises en oeuvre dans la fabrication de composants électroniques de pointe. Cette nécessité a abouti sur un domaine de la mécanique des fluides, le *coating*, qui donne lieu à de nombreux travaux [1, 2]. C'est dans la lignée de ces travaux qu'a débuté l'intérêt de notre équipe pour la déposition de particules, à travers une collaboration avec le verrier St-Gobain. L'entreprise souhaitait à l'époque modifier les propriétés optiques de ses verres en y déposant une couche homogène de particules de silice, et observait des défauts réguliers qu'elle souhaitait éviter. Cette collaboration a accouché d'une première étude dans la thèse d'Emmanuelle Rio, et une première publication [3]. Cette thèse, quand à elle, est financée par la Direction Générale de l'Armement, elle aussi intéressée par les modifications de propriétés de surface d'un matériau ( par exemple, la transparence à certaines longueurs d'onde [4]).

Pour déposer ces particules, il existe plusieurs solutions. Une des plus simples à mettre en oeuvre est de mettre ces particules en solution, de recouvrir la surface à enduire avec cette solution puis de laisser évaporer le solvant. Cette technique peut être raffinée de différentes façons, en général pendant l'étape de recouvrement : on peut arroser la surface avec une buse en mouvement, ou mettre cette surface elle-même en mouvement, que ce soit en rotation ou en translation. On est alors dans un cas différent, plus complexe, de celui classique de la peinture, où le solvant ne se déplace pas sur la surface. Nous nous sommes plus particulièrement au cours de ce manuscrit intéressé à la technique de *dip-coating*. Cette technique consiste à plonger la surface à enduire dans un bain contenant les particules à déposer en suspension, de la sortir à vitesse constante et à laisser évaporer le solvant.

Ces procédés mettent en jeu trois mécanismes distincts : les interactions entre le liquide et le solide ( généralement regroupées sous le terme "phénomènes de *mouillage*" ), prenant en compte le problème d'une ligne de contact dynamique, l'évaporation du solvant (qui présente dans le cas d'une ligne de contact une singularité) et la déposition de particules sur la surface. Ces trois phénomènes ont fait l'objet d'études depuis quelques temps déjà : Maxwell a posé les bases de la compréhension de l'évaporation au *XIX<sup>e</sup>* siècle en s'intéressant à la diffusion [5], les interactions entre particules et surfaces sont théorisées depuis les années 40 [6]... Depuis, de grands progrès ont été fait dans chacun de ces domaines, et la communauté du coating s'est attachée à relier notamment les problèmes de mouillage dynamique et de déposition. Cependant, dans le cas qui nous intéresse, celui du *dip-coating*, ces trois phénomènes ont lieu à la même échelle, de temps mais aussi d'espace (à proximité de la ligne de contact). Afin de comprendre comment ces trois phénomènes peuvent interagir ensemble, nous allons procéder par étapes, et étudier séparément les interactions possibles entre mouillage dynamique, évaporation et

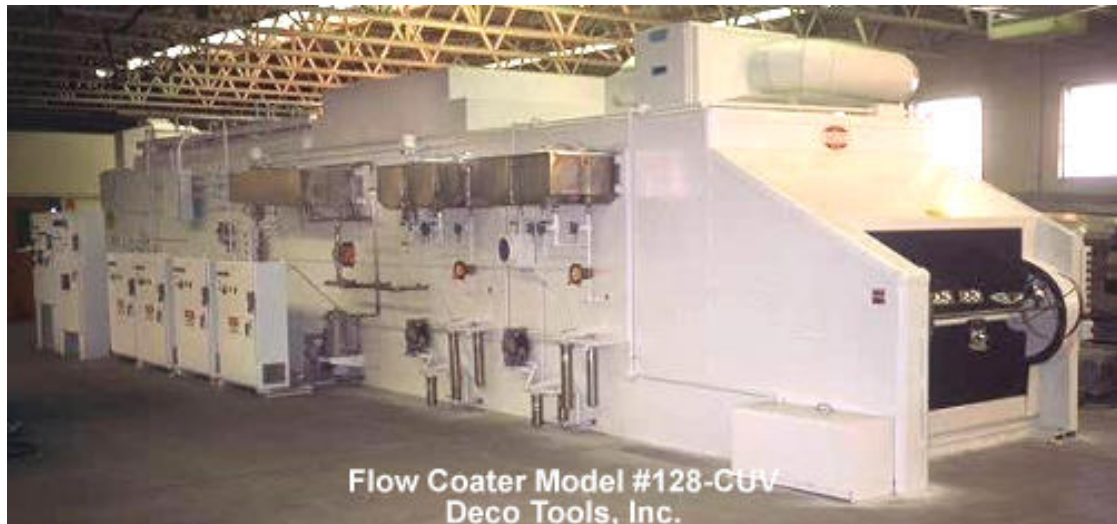


FIGURE 0.1: Exemple de montage d'enduisage industriel, produit par la société Deco Tools.

déposition.

Dans un premier temps, nous allons essayer de mieux appréhender les interactions entre le mouillage et l'évaporation, en oubliant temporairement les particules. Ce domaine a été peu étudié, à l'exception notable de Poulard *et al* [8]. Ceux-ci se sont particulièrement intéressés à la dynamique de rétraction d'une goutte (en situation de mouillage total) en évaporation, en examinant de près les variations du rayon de cette goutte et de son angle de contact à partir d'expériences comme celle montrée sur la figure 3.1.

Cette vision est un peu éloignée de nos objectifs : en effet, dans la majorité des applications industrielles, et dans celle sur laquelle nous allons nous concentrer dans la troisième partie, le liquide n'est pas libre de se déplacer à la vitesse imposée par l'évaporation, mais contraint d'une autre façon (par le mouvement de la surface à recouvrir, par exemple). C'est pour cette raison que nous nous sommes penchés préférentiellement sur la forme de l'interface et la valeur de l'angle de contact, pour un liquide pur qui se déplace sur la surface avec une vitesse imposée. Cela nous permettra de donner de nouvelles prédictions pour la valeur de l'angle de contact, et, dans le cas du mouillage total, la longueur du film précurseur.

Dans un second temps, nous intégrerons la présence de particules à notre étude. Pour cela, nous nous placerons dans le cas modèle, celui de la tache de café. Ce cas est simplifié par rapport aux processus industriels, puisqu'ici la ligne de contact est fixe. Ce cas a déjà donné lieu à plusieurs études depuis l'étude initiale de Deegan [9], mais toutes ont pour point commun d'être faites *a posteriori* et à une échelle macroscopique. Nous proposons donc une étude microscopique en temps

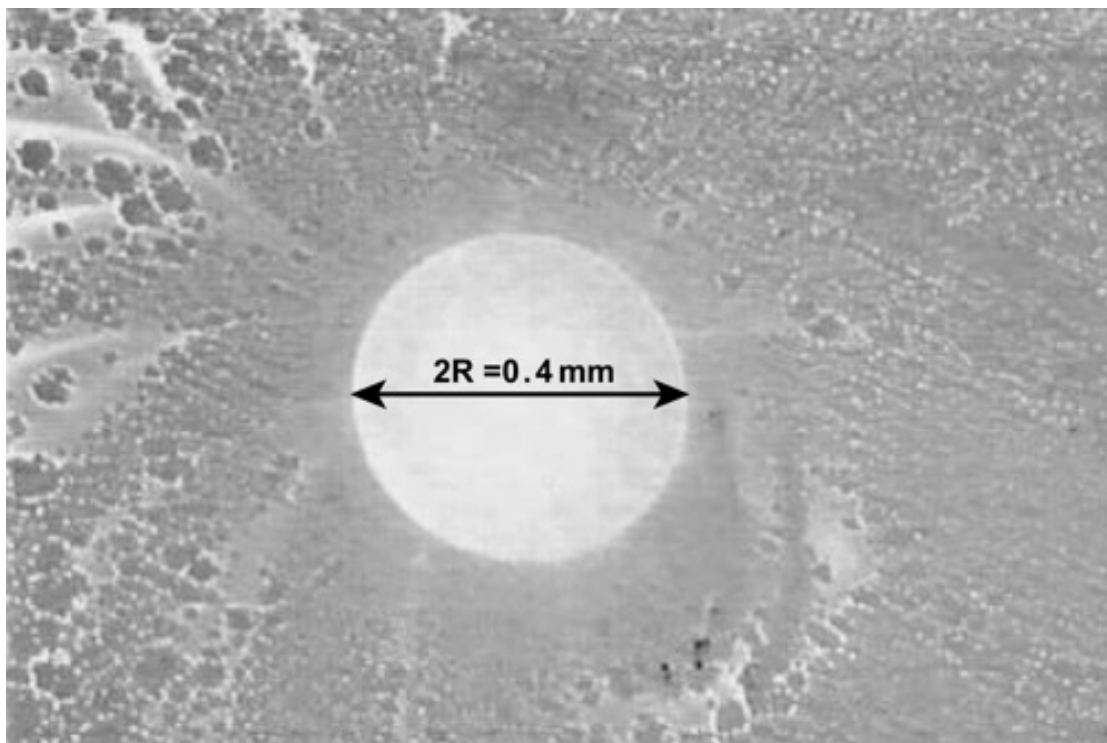


FIGURE 0.2: Gouttelette d'hexane pur en évaporation [7]

réel, ce qui nous permet d'isoler plusieurs étapes dans la croissance du dépôt de particules, et d'en expliquer la phase initiale. De plus, nous pourrions observer la formation spontanée de motifs, qui peuvent avoir un intérêt appliqué, notamment pour la Délégation Générale de l'Armement.

Enfin, nous pourrions passer à l'étude d'un procédé industriel proprement dit. Nous allons donc étudier le procédé de *dip-coating*, qui consiste à plonger la surface à enduire dans un bain de suspension et à l'en retirer à vitesse constante. Cette méthode a été étudiée dès les années 40 par Landau et Levich [10], Toutefois, nous nous sommes penchés sur des régimes où la vitesse de retrait du substrat est faible, ce qui permet à l'évaporation de jouer un rôle prépondérant. Nous pourrions donc faire des prédictions sur l'épaisseur du dépôt dans ce régime, et identifier des instabilités qui viennent perturber l'homogénéité de ce dépôt : l'instabilité de stick-slip, et la délamination.



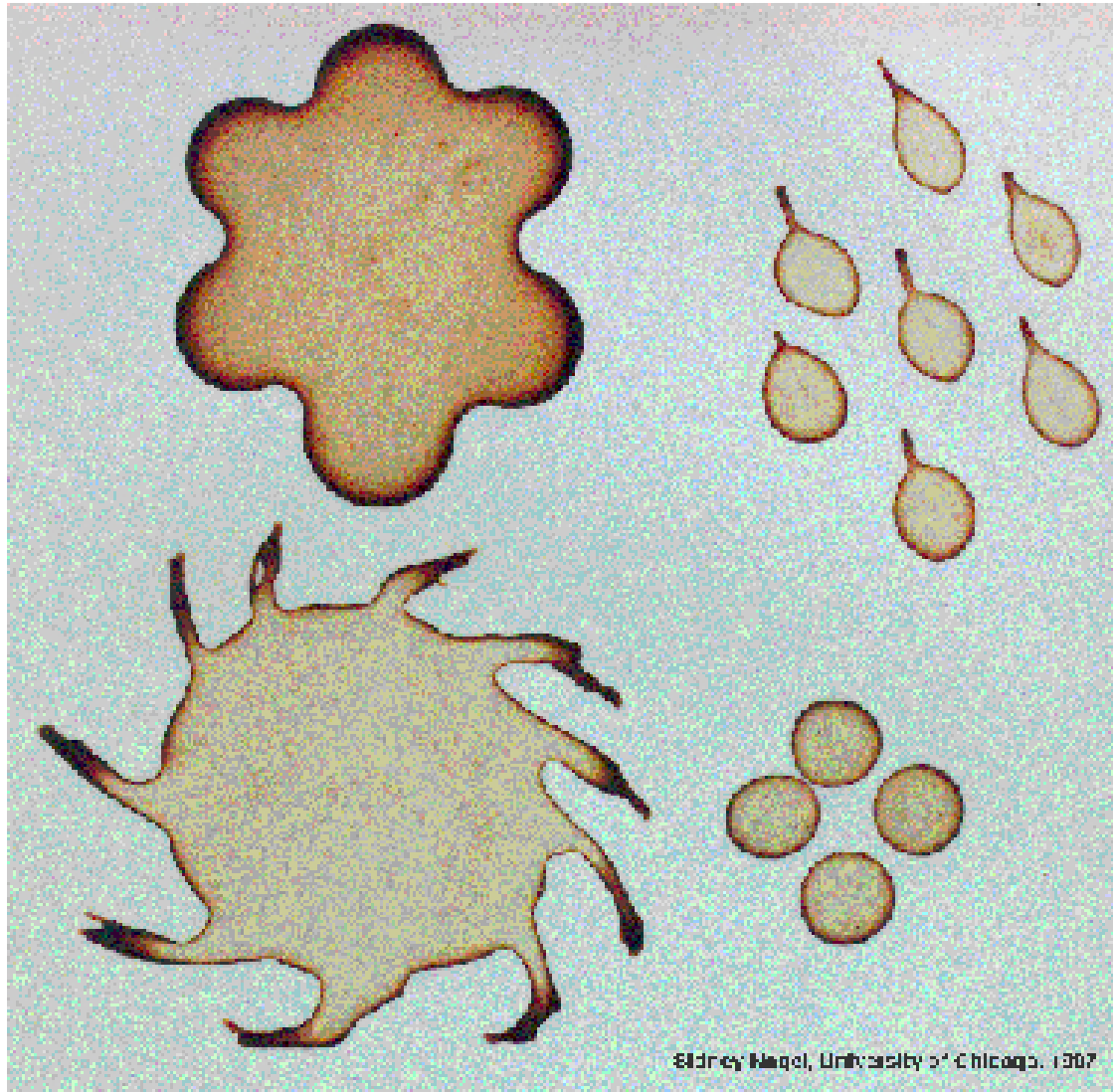


FIGURE 0.3: Différentes taches de café (photo Sidney Nagel, University of Chicago)

**Première partie**  
**Mouillage et Evaporation**



# Introduction

Avant de prétendre essayer de comprendre les phénomènes intervenant lors de processus de revêtements industriels, il convient de bien identifier les mécanismes de base mis en jeu. Dans le cas qui nous intéresse, c'est-à-dire la présence des particules à déposer dans une solution qui devra recouvrir le solide puis s'évaporer, les-dits mécanismes sont de deux types :

- les interactions entre le substrat à recouvrir et le liquide solvant des particules, afin de comprendre dans quelles conditions on aura ou non un étalement du liquide sur le substrat, et quelles seront les géométries mises en jeu : c'est le phénomène de *mouillage*.
- les échanges entre l'atmosphère environnant le liquide solvant, permettant de le soustraire tout en déposant les particules en solution : c'est l'*évaporation*.

Nous allons donc dans un premier temps nous allons nous intéresser indépendamment à chacun de ces mécanismes, afin de nous rendre compte de l'état de l'art des connaissances en la matière. Nous nous intéresserons donc dans un première temps au mouillage, d'abord dans un cas statique, puis dans un cas dynamique. Nous verrons ainsi les approches basées sur l'hydrodynamique (celle de Cox-Voïnov et celle de De Gennes) ainsi qu'une approche basée sur des aspects moléculaires (comme on pu le faire Blake ou Pomeau). Nous nous pencherons dans un second temps sur les caractéristiques de l'évaporation au voisinage d'une ligne de contact. Ces rappels se feront dans le cas d'une goutte de liquide, avec une ligne de contact en reculée.

Ensuite, nous pourrons étudier comment ces deux mécanismes interagissent, dans les deux grandes situations usuelles qui émergent de l'étude du mouillage (mouillage partiel et mouillage total), pour apporter de nouvelles prédictions sur l'angle de contact observé de façon macroscopique. Une première étude sur ce sujet a été menée par Poulard *et al* [8]. Cependant, cette étude ne concerne que le cas du mouillage total, et nous proposerons une approche différente qui nous permettent d'envisager de nouvelles conclusions.



# Chapitre 1

## Le mouillage

Nous allons tout d'abord rappeler quelques notions sur le mouillage, qui seront réutilisées par la suite pour une approche nouvelle y incluant l'évaporation près d'une ligne de contact.

### 1.1 Le cas statique

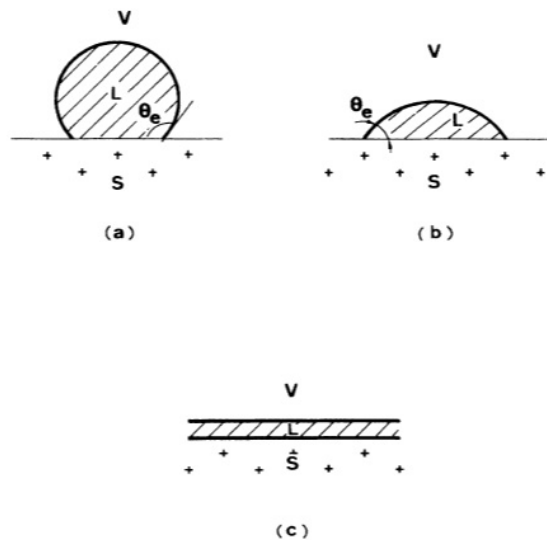


FIGURE 1.1: Différents types de mouillage : dans les cas a) et b), nous sommes dans le cas du mouillage partiel, tandis que le cas c) illustre le cas du mouillage total (in [11])

Commençons par partir d'une situation idéale la plus simple possible : le cas d'un liquide pur sur un substrat homogène, lisse et parfaitement horizontal. Il y a alors plusieurs possibilités [12] :

- Soit le liquide va s'étaler complètement sur le substrat, pour former un film liquide : on est alors en situation de mouillage total.
- Soit le liquide va former une goutte qui, si le volume du liquide est suffisamment petit pour que l'on puisse négliger la gravité, aura la forme d'une calotte sphérique et formera avec le substrat un angle de contact  $\theta_e$  : on est en situation de mouillage partiel.

Ces deux situations proviennent des interactions entre les trois phases présentes dans notre situation, la phase vapeur (l'air environnant notre liquide), la phase liquide et la phase solide (le substrat). En effet, une molécule de liquide étant plus stabilisée par les molécules identiques que par les molécules du substrat ou de l'air, mettre en contact cette molécule avec celles d'une autre phase, c'est à dire créer une interface entre deux phases, sera donc coûteuse en énergie. Cette énergie, qui dépend du nombre de molécules de phases différentes amenées au contact, et donc de la surface de l'interface, sera appelée *énergie de surface* ou encore *tension de surface*, et notée  $\gamma$ . Dimensionnellement, il s'agit d'une énergie par unité de surface (de dimension  $MLT^{-3}$ ), ce qui est équivalent à une force par unité de longueur. Dans notre problème, on aura donc :

- l'énergie nécessaire pour créer une interface entre liquide et substrat, notée  $\gamma_{LS}$  ;
- l'énergie nécessaire pour créer une interface entre substrat et vapeur, notée  $\gamma_{SV}$  ;
- l'énergie nécessaire pour créer une interface entre liquide et vapeur, notée  $\gamma_{LV}$  ou plus simplement  $\gamma$ .

L'importance relative de ces différentes énergies nous permet de prévoir si l'on aura étalement ou non, mouillage total ou partiel.

En effet, si l'énergie pour créer une interface entre le substrat et la phase vapeur ( $\gamma_{SV}$ ) est plus grande que celle nécessaire à la création d'une interface entre substrat et liquide et d'une interface entre liquide et vapeur ( $\gamma_{LV} + \gamma_{LS}$ ), alors on formera préférentiellement les deux interfaces citées, c'est-à-dire que l'on formera un film liquide sur le substrat.

On va donc définir un paramètre d'étalement  $S$  :

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{LV} + \gamma_{LS}) \quad (1.1)$$

Si ce paramètre est positif, nous serons dans le cas du mouillage total, et dans le cas du mouillage partiel s'il est négatif.

Dans le cas du mouillage partiel, une goutte de liquide se formera, caractérisée par son rayon de courbure  $R$  et l'angle qu'elle fait avec le substrat  $\theta_e$ , ou, puisque

l'on est dans le cas statique,  $\theta_s$ . Cet angle de contact sera défini à l'endroit où les trois interfaces mises en jeu se rejoignent, à la *ligne de contact* (ou *ligne triple*). Cet angle de contact peut être prévu théoriquement en projetant les forces de tension de surface sur un axe horizontal, comme dans la figure 1.2. On a alors :

$$\gamma_{SV} - \gamma_{LV} \cos \theta_s - \gamma_{LS} = 0 \quad (1.2)$$

Ce qui revient à :

$$\cos \theta_s = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{LS}}{\gamma_{LV}} \quad (1.3)$$

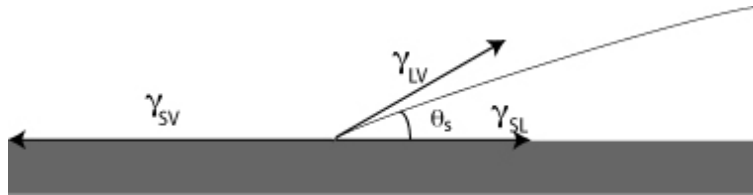


FIGURE 1.2: Triangle de Young-Dupré

## L'hystérésis de mouillage

En réalité, la situation est plus complexe : l'angle de contact statique peut ainsi prendre un continuum de valeurs entre deux extrêmes, ce qu'on appelle l'hystérésis de l'angle de contact. Par exemple, une goutte posée sur un substrat incliné, comme un pare-brise de voiture, peut rester immobile malgré l'action de la gravité qui la pousse à descendre le long du substrat. La goutte ainsi déformée aura un angle différent à l'avant ( $\theta_a$ ) et à l'arrière ( $\theta_r$ ), ce qui développe une force  $\gamma (\cos \theta_r - \cos \theta_a)$  qui s'oppose à la gravité. Si l'on augmente l'inclinaison du substrat, ces deux angles vont évoluer jusqu'à une valeur limite, et la goutte va ensuite se mettre en mouvement. Cette hystérésis est la plupart du temps attribué à la présence d'hétérogénéité chimiques ou de rugosité sur le substrat [13, 14].

Par conséquent, lorsque l'on aura affaire à une ligne de contact en mouvement en situation de mouillage partiel, l'angle de contact statique  $\theta_s$  sera soit l'angle de contact d'avancée  $\theta_a$  ou l'angle de contact de reculée  $\theta_r$  suivant le sens du mouvement de la ligne triple.

## 1.2 Le cas dynamique

Si les notions présentées ci-dessus permet de bien rendre compte du cas statique, la description devient plus complexe dès lors que la ligne de contact est mise en



mouvement. Nous simplifierons donc la situation par rapport au cas statique en ne tenant pas compte des phénomènes d'hysteresis.

En effet, lorsqu'une ligne de contact est en mouvement, la situation est très différente aux deux interfaces liquide-vapeur et liquide-substrat :

- la vitesse du liquide est non nulle à l'interface liquide-vapeur
- la vitesse du liquide est nulle à l'interface liquide-substrat, le liquide ne glissant pas sur le substrat

Comme, lorsque l'on approche de la ligne de contact, la hauteur de liquide tend vers 0, les contraintes visqueuses, définies à partir du gradient de vitesse, divergent [13, 15].

Devant cette impossibilité physique, plusieurs approches ont été utilisées : on peut faire intervenir une longueur de glissement [16–18], les forces de Van der Waals [19] ou une interface diffuse [20, 21]. Toutes ces théories sont concurrentes, et nous reviendrons sur certaines d'entre elles.

## Mouillage partiel

Commençons par aborder le cas où les énergies de surface mises en jeu sont telles que le liquide mouille partiellement le substrat, avec un angle de contact statique  $\theta_s$ . Supposons également que nous sommes à faible nombre de Reynolds, ce qui nous permet d'écrire l'équation de Stokes en négligeant les effets d'inertie :

$$\vec{\nabla}P + \eta\Delta\vec{U} = \rho\vec{g} \quad (1.4)$$

où  $P$  est la pression à l'intérieur du liquide,  $\eta$  la viscosité du liquide et  $\vec{U}$  le vecteur vitesse du liquide.

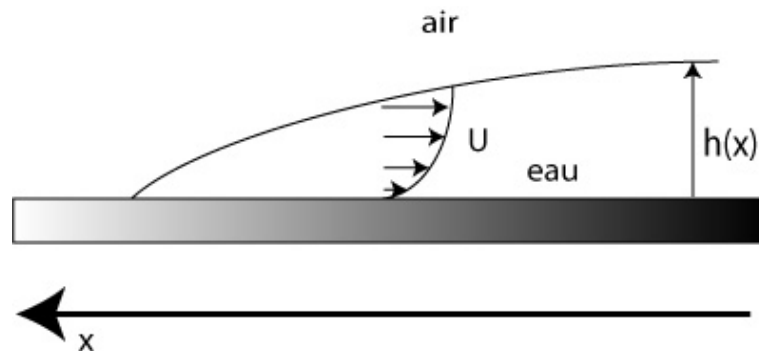


FIGURE 1.3: Notations utilisées, avec le cas d'une ligne de contact en reculée (ici,  $U_x < 0$ )

On peut alors projeter cette équation sur l'axe  $x$ , ce qui nous donnera :

$$\partial_x P + \eta \frac{\partial^2 U_x(z)}{\partial z^2} = 0 \quad (1.5)$$

Si l'on considère que l'on a dans le fluide un écoulement de Poiseuille (qui se traduit par un profil de vitesse parabolique), on peut intégrer l'équation :

$$U_x(z) = -\frac{\partial_x P}{2\eta} (z^2 - 2zh) = -3\frac{U}{h^2} (z^2 - 2zh) \quad (1.6)$$

Avec  $U = \frac{1}{h} \int_0^h U_x(z) dz$  la vitesse du liquide moyennée sur la hauteur  $h$ . On peut donc réécrire l'équation de Stokes :

$$\partial_x P = \frac{3\eta U}{h^2} \quad (1.7)$$

Il est alors temps de se pencher sur le le gradient de pression. Celui-ci est composé de deux termes :

- un terme de pression capillaire, qui exprime le fait que la courbure de l'interface exprime une certaine pression sur le liquide. Cette contribution s'écrit  $(-\gamma \partial_{xx} h)$
- un terme du à l'action de la gravité, qui s'écrit  $\rho gh$

L'équation 1.7 va donc s'écrire :

$$-\frac{3\eta U}{\gamma h^2} = -\frac{3Ca}{h^2} = \partial_{xxx} h + \frac{1}{l_c^2} \partial_x h \quad (1.8)$$

où  $l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$  est la longueur capillaire, et  $Ca = \frac{\eta U}{\gamma}$  le nombre capillaire. La longueur capillaire représente la longueur typique sur laquelle les effets capillaires et gravitationnels s'équilibrent. Quant au nombre capillaire  $Ca$ , il sera ici compté positivement dans le cas d'une ligne de contact en avancée, et négativement dans le cas d'une ligne en reculée). Dans notre cas, on se placera toujours à une distance inférieure à  $l_c$  de la ligne de contact (si l'on est dans le cas d'une goutte de liquide s'évaporant, cela revient à ce qu'elle ait un rayon  $R < l_c$ ) : dès lors, les effets gravitationnels peuvent être négligés, et l'équation à résoudre devient :

$$-\frac{3Ca}{h^2} = \partial_{xxx} h \quad (1.9)$$

Cette équation possède une solution exacte [22], toutefois cette solution est complexe et peu utilisée [23, 24].

### Approche de Cox-Voinov

Pour résoudre cette équation [18], on peut remarquer que :

$$\frac{\partial \theta}{\partial h} = \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial h} = \frac{1}{\theta} \frac{\partial \theta}{\partial x} \quad (1.10)$$

et donc :

$$\frac{\partial^3 h}{(\partial x)^3} = \theta \frac{\partial}{\partial h} \left( \theta \frac{\partial \theta}{\partial h} \right) \quad (1.11)$$

On peut alors supposer que la pente  $\theta$  de l'interface est lentement variable, ce qui nous permettra d'écrire que :

$$-\frac{3\text{Ca}}{h^2} = \frac{\partial^3 h}{(\partial x)^3} \approx \frac{\partial}{\partial h} \left( \theta^2 \frac{\partial \theta}{\partial h} \right) \quad (1.12)$$

On peut alors intégrer cette équation deux fois, ce qui nous permettra d'obtenir une solution pour laquelle la courbure de l'interface est nulle à grande distance :

$$\theta(x)^3 = \theta_s^3 + 9\text{Ca} \log \frac{h}{h_0} \quad (1.13)$$

Ce qui, avec un angle  $\theta$  petit et lentement variable, est équivalent à :

$$\theta(x)^3 = \theta_s^3 + 9\text{Ca} \log \frac{x}{l} \quad (1.14)$$

Où  $l$  est une longueur microscopique, à laquelle on considère que les interactions entre liquide et substrat sont prépondérantes et où l'on peut donc se placer dans le cas statique :  $\theta(l) = \theta_s$ . Cette dernière expression est l'expression la plus courante dans la littérature, même si elle est absente des premiers travaux de Cox et de Voinov.

On peut remarquer que dans notre cas, la pente de l'interface varie continûment avec la position : on ne peut donc plus définir sans ambiguïté un angle de contact. Toutefois, on peut définir un angle de contact observable expérimentalement, un angle de contact macroscopique  $\theta_m$ , observable à une échelle  $L$  de l'interface. Alors, on aura la loi :

$$\theta_m^3 = \theta_s^3 + 9\text{Ca} \log \frac{L}{l} \quad (1.15)$$

Toutefois, cette expression n'est qu'une approximation : la singularité des contraintes visqueuses nous interdit un calcul exact. De plus, il apparaît que la condition de l'angle  $\theta$  lentement variable n'est pas toujours vérifiée. Cette expression est néanmoins en bon accord avec les expériences menées sur le sujet.

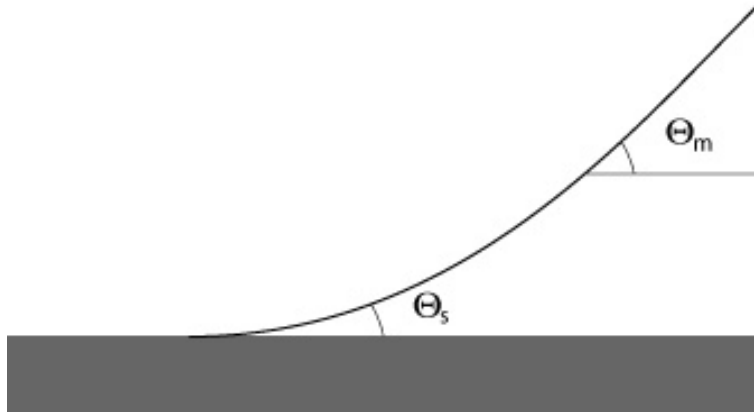


FIGURE 1.4: Exemple d'un interface en avancée.

### Approche de De Gennes

De Gennes [11] a proposé une autre approche pour l'évolution de l'angle de contact dynamique, basée sur des considérations énergétiques. Plaçons nous dans un prisme liquide, défini par un angle  $\theta_s$  avec le substrat à l'équilibre. Si l'on sort de cet équilibre pour atteindre l'angle  $\theta$ , on fournira un travail capillaire  $dW_c$  :

$$dW_c = \gamma (\cos \theta_s - \cos \theta) U dt \quad (1.16)$$

Le travail de ces forces capillaires va être contrebalancé par la dissipation visqueuse au sein du fluide  $dW_\eta$ . Le travail fourni par les forces visqueuses s'obtient en intégrant la contrainte  $\sigma = \eta \left(\frac{\partial U}{\partial z}\right)^2$ . Nous avons vu que cette contrainte était divergente à la ligne de contact, nous l'intégrerons donc entre une longueur microscopique  $l$  et une longueur macroscopique  $L$  :

$$dW_\eta = \eta \frac{3U^2}{\tan \theta} \ln \frac{L}{l} dt \quad (1.17)$$

L'équilibre de ces deux travaux nous permettra de prévoir l'angle de contact dynamique  $\theta_m$  observable à l'échelle  $L$  :

$$\tan \theta_m (\cos \theta_s - \cos \theta_m) = \frac{3\eta U}{\gamma} \ln \frac{L}{l} \quad (1.18)$$

Si l'angle  $\theta_m$  est petit, on obtiendra alors :

$$\theta_m (\theta_m^2 - \theta_s^2) = 6Ca \ln \frac{L}{l} \quad (1.19)$$

Nous avons donc deux modèles, qui aboutissent aux deux formules (1.15) et (1.19). Une représentation de ces deux formules est tracée sur la figure 1.5, avec un

angle de contact statique de 1 rad, et un rapport entre les échelles macroscopique  $L$  et microscopique  $l$  tel que  $\ln \frac{L}{l} = 10$  (ce qui correspond à  $\frac{L}{l} \approx 22000$ ).

On peut voir sur cette comparaison que pour les nombres capillaires positifs (correspondant à une ligne de contact en avancée), la différence entre les deux modèles est très mince. On peut aussi remarquer qu'il existe, pour les nombres capillaires négatifs (donc pour une ligne de contact qui recule), un nombre capillaire critique, souvent noté  $Ca_c$ , en deçà duquel il n'existe plus de solution pour l'angle de contact : les deux modèles prévoient une transition de mouillage, c'est à dire qu'au delà d'une certaine vitesse, une ligne de contact qui recule entraînera un film liquide, comme dans le cas du mouillage total. Cette transition a été l'objet de nombreuses études, et permet notamment de comprendre la déformation de gouttes descendant un plan incliné [25].

Toutefois, ces deux modèles ont chacun leur domaines de validité : Eggers [26] a montré que l'approche de De Gennes ne consistait en une bonne approximation pour les faibles nombres capillaires positifs, et consiste à approximer l'interface par un dièdre infini, ce qui n'est jamais vérifié. De plus, les deux approches posent des problèmes en reculée : quand l'angle de contact devient faible, il est hasardeux de continuer à utiliser l'approximation lentement variable.

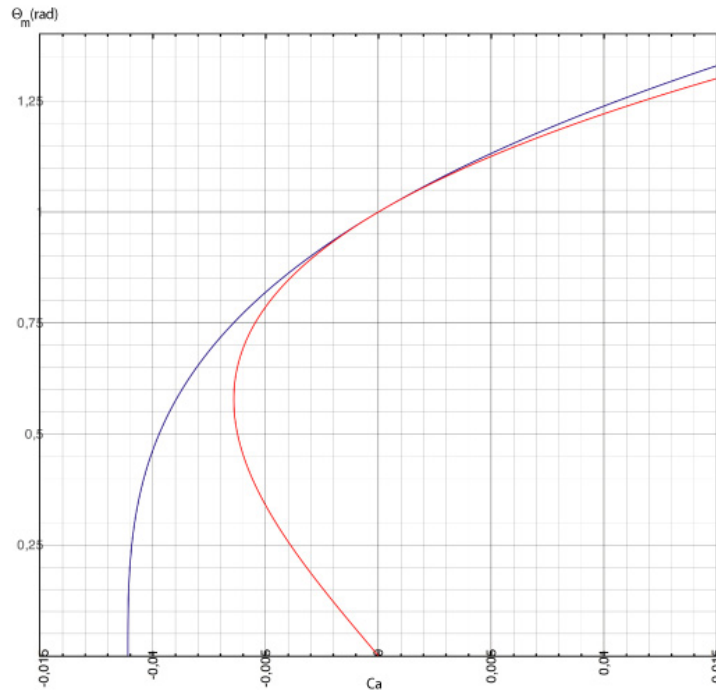


FIGURE 1.5: Comparaison entre les approches de Voïnov et de de Gennes, pour  $\theta_s=1$  rad et  $\ln \frac{L}{l} = 10$

### Le modèle moléculaire-cinétique

La théorie moléculaire-cinétique se base elle sur une approche radicalement différente : il s'agit de négliger l'aspect hydrodynamique du phénomène pour se pencher sur l'aspect statistique des processus de transport, afin d'obtenir une loi d'évolution de l'angle de contact en fonction de la vitesse de la ligne triple [27, 28].

Dans ce cas, nous supposons que le déplacement de la ligne de contact est du à des mouvements moléculaires individuels, modifiant l'équilibre de cette ligne triple. La dissipation de l'énergie ne se fait plus alors qu'à la ligne de contact, par adsorption/desorption sur le substrat, et non plus par l'intermédiaire de la viscosité, comme dans l'approche hydrodynamique.

Pour estimer cette dissipation, cette théorie s'appuie sur le modèle moléculaire-cinétique des liquides. On supposera alors que toutes les molécules de liquide ont la même taille, et se déplacent de site en site au gré de l'agitation thermique, qui leur fournit une énergie  $k_B T$  (avec  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température du liquide).

A l'équilibre, la fréquence  $f_0$  de sauts d'un site à l'autre, séparés par une barrière d'énergie notée  $\Delta G_0$  est donnée par la statistique de Maxwell-Boltzmann [29, 30] :

$$f_0 = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{k_B T}\right) \quad (1.20)$$

avec  $h$  la constante de Planck. La ligne de contact est supposée mise en mouvement par les forces de tension superficielle non compensée qui ont pour travail par unité de surface  $w$  :

$$w = \gamma(\cos(\theta_s) - \cos(\theta)) \quad (1.21)$$

qui entraînera une dissymétrie dans les fréquences de déplacement parallèles au solide  $f_+$  et  $f_-$  :

$$f_+ = f_0 \exp\left(\frac{w}{nk_B T}\right) \quad (1.22)$$

$$f_- = f_0 \exp\left(-\frac{w}{nk_B T}\right) \quad (1.23)$$

où  $n$  est le nombre de sites par unité de surface. La vitesse  $U$  de déplacement de la ligne triple est alors dépendante de ces deux fréquences, ainsi que de la longueur  $\lambda$  des sauts effectués par les molécules (de l'ordre de  $1/\sqrt{n}$ ) :

$$U = \lambda(f_+ - f_-) = 2\lambda f_0 \operatorname{sh}\left(\frac{w}{nk_B T}\right) \quad (1.24)$$

Enfin, on peut utiliser la modélisation microscopique de la viscosité pour la faire apparaître dans l'équation et retrouver le nombre capillaire  $Ca$ . La linéarisation du

sinus hyperbolique permet de donner l'évolution de l'angle de contact en fonction du nombre capillaire [31] :

$$\theta^2 - \theta_s^2 = \frac{Qnk_B T}{f_0 \lambda h} \text{Ca} \quad (1.25)$$

avec  $Q$  le flux volumique moléculaire.

De son côté, Pomeau [20,32] a proposé une linéarisation de son modèle d'interface diffuse dans laquelle la ligne triple avance par un mécanisme d'évaporation/condensation. Il propose alors de façon simplifiée un modèle linéaire :

$$\theta - \theta_s \propto \text{Ca} \quad (1.26)$$

Ce type de relation, déjà proposé par Dussan [13], est néanmoins moins usitée, en raison de la courbure importante donnée par les courbes expérimentales  $\theta(\text{Ca})$ .

## Mouillage total

Le cas du mouillage total est un peu plus ardu : en effet, dans ce cas, nous n'avons plus affaire à un dièdre se terminant par une ligne de contact mais à une forme plus complexe de l'interface, avec notamment la présence d'un film liquide de faible épaisseur, appelé *film précurseur*. Ce film a été observé expérimentalement grâce à des techniques modernes de microscopie [33]. Pour étudier les variations de l'angle de contact apparent avec celles de la vitesse de la ligne de contact, nous allons reprendre l'approche développée par J.-F. Joanny au cours de sa thèse [34], en décomposant le problème en trois parties, pour ensuite les raccorder : la région macroscopique, le film précurseur et la région statique.

La situation est comparable à celle étudiée précédemment, pour le cas du mouillage partiel, mais il nous faut de surcroît tenir compte des forces d'interactions entre le substrat et le liquide. Ces forces résultent des interactions de van der Waals, interactions électriques de faible intensité, qui induisent une pression dans le liquide, appelée *pression de disjonction* et notée  $P_d$ , de la forme :

$$P_d \approx \frac{\mathcal{A}}{6\pi h} \quad (1.27)$$

avec  $\mathcal{A}$  la constante de Hamaker du liquide, avec  $\mathcal{A} < 0$ . L'équation à résoudre devient donc :

$$\partial_{xxx} h = -\frac{3\text{Ca}}{h^2} - \frac{\mathcal{A}}{2\pi\gamma} \frac{\partial_x h}{h^4} \quad (1.28)$$

Devant la complexité de cette équation, une solution est proposée dans la thèse de J-F Joanny [34] : découper le problème en régions où certaines composantes du problème pourront être négligées.

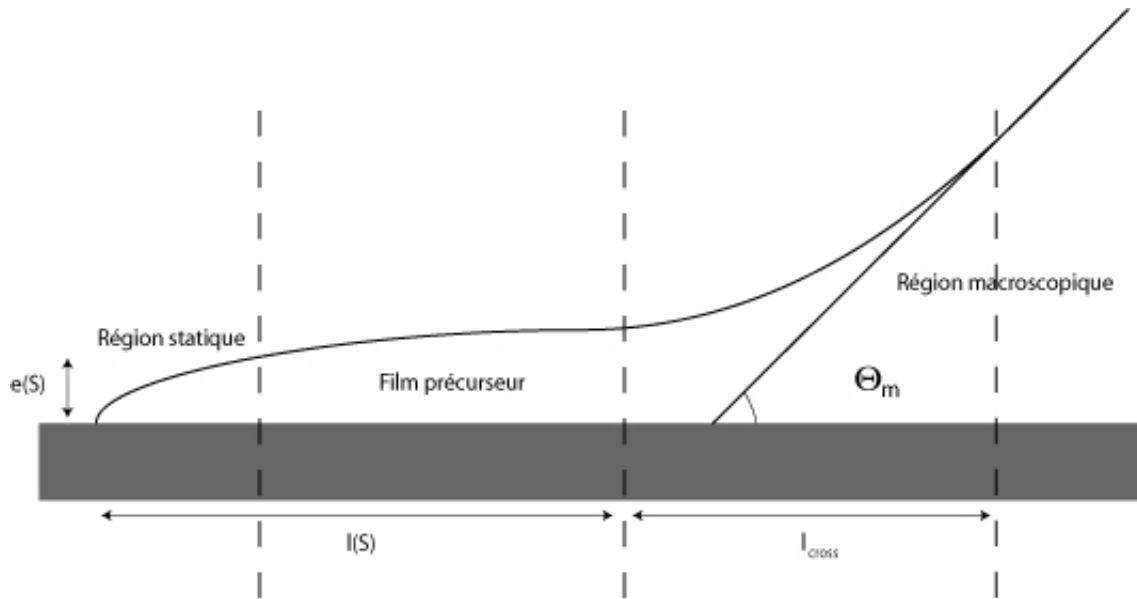


FIGURE 1.6: notations pour le mouillage total

### La région macroscopique

La région que nous appelons "région macroscopique" est la partie du liquide qui présente une épaisseur suffisamment grande pour que l'influence des forces microscopiques d'interaction entre le liquide et le substrat soient négligeables.

Nous nous placerons donc dans une région où l'on peut négliger cette pression de disjonction devant la pression capillaire, c'est à dire que  $P_d \ll |\gamma \partial_{xx} h|$ . Cette région macroscopique sera raccordée au film précurseur sur une longueur  $x_1$ , et avec un angle  $\theta_m$ .

Dans cette région, la pression de disjonction y étant négligeable, la pression à l'intérieur du liquide est réduite à la composante capillaire, de façon analogue au mouillage total, et l'on est amené à résoudre à nouveau l'équation :

$$-\frac{3Ca}{h^2} = \partial_{xxx} h \quad (1.29)$$

En supposant que dans cette région l'interface forme un dièdre avec un angle  $\theta_m$ , nous pouvons appliquer la loi proposée par Tanner [35] :

$$\theta_m^3 = 6Ca \log \frac{L}{l} \quad (1.30)$$



### Le film précurseur

Le film précurseur est une région où le film liquide est très mince. Dans un tel cas, les forces capillaires deviennent négligeables devant les forces de van der Waals, la pression à l'intérieur du liquide se résume donc à celle engendrée par ces forces microscopiques. Dans ces conditions, l'équation de Stokes (équation (1.4)) s'écrira :

$$\eta U = -\frac{h^2}{3} \frac{d}{dx} (P_d) = \frac{\mathcal{A}}{6\pi h^2} \frac{dh}{dx} \quad (1.31)$$

Cette équation peut s'intégrer en :

$$h(x) = \frac{\mathcal{A}}{6\pi\eta U (x_1 - x)} = \frac{a^2}{\text{Ca} (x_1 - x)} \quad (1.32)$$

où  $a = \sqrt{\frac{\mathcal{A}}{6\pi\gamma}}$  est une longueur moléculaire. Il reste à déterminer la constante d'intégration  $x_1$ , ce que l'on peut faire via le raccordement à la région macroscopique. Pour cela, on peut supposer que l'interface a une pente faiblement variable à proximité du film précurseur (ce qui est cohérent avec l'hypothèse de Voïnov pour le calcul de cette pente),  $h \approx \theta_m x$ . Les conditions de raccord à la longueur  $l_{\text{cross}}$  sont donc :

$$h(l_{\text{cross}}) = \theta_m l_{\text{cross}} \quad (1.33)$$

$$\frac{\partial h}{\partial x}(l_{\text{cross}}) = \theta_m \quad (1.34)$$

On trouve alors :

$$x_1 = \frac{a}{\theta_d^2} \quad (1.35)$$

### La région statique

Le film précurseur possède une épaisseur minimale, à partir de laquelle il n'est plus stable. Si l'on considère que dans cette région, les forces de friction visqueuses sont négligeables, nous sommes dans un cas proche du cas statique. Dans ces conditions, l'épaisseur minimale du film dépend des caractéristiques de mouillage des matériaux mis en jeu :

$$e(S) = \sqrt{\frac{3\gamma}{2S}} a \quad (1.36)$$

Nous avons donc une borne inférieure pour l'épaisseur du film précurseur, qui nous permet de calculer sa longueur  $L(S)$  :

$$L(S) = \frac{a^2}{\text{Ca} e(S)} \quad (1.37)$$

## Résolution numérique

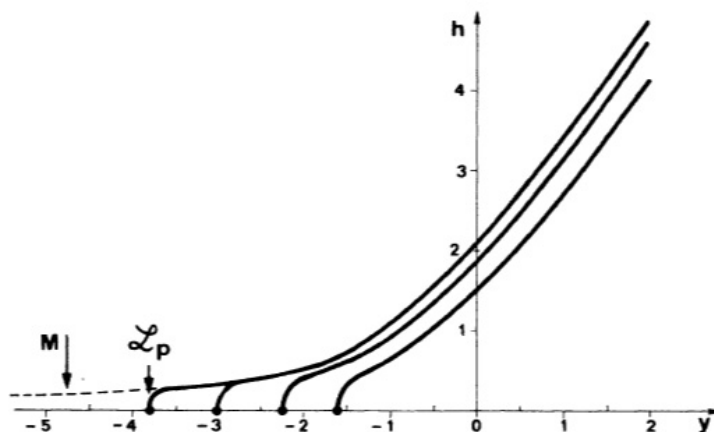


FIGURE 1.7: Résolution numérique réalisée par de Gennes et Hervet [36]. Les différentes courbes sont obtenues pour des longueurs de film précurseur différentes, la courbe pointillée étant la courbe asymptotique obtenue dans le cas d'un film précurseur infini.

De Gennes et Hervet [36] ont pu résoudre l'équation complète de façon numérique, en spécifiant la longueur du film précurseur  $\mathcal{L}_p$ , le résultat apparaît sur la figure 1.7.



# Chapitre 2

## L'évaporation

Pour bien comprendre l'influence que pourrait avoir l'évaporation sur le mouillage d'un liquide, et sur l'angle de contact qu'il présente à une échelle donnée, il est nécessaire de se pencher en détail sur les mécanismes de l'évaporation. Pour ce faire, nous pouvons commencer par une expérience très simple et faire le point sur l'état de l'art.

### 2.1 Évaporation d'une goutte : quelques rappels

Commençons donc par nous intéresser à l'évaporation d'une goutte de liquide sur un substrat. Ce substrat est posé sur une balance, et au moyen d'une caméra nous pouvons suivre le rayon de cette goutte. Dans cette expérience, on suppose que l'environnement de la goutte liquide est contrôlé de sorte qu'il n'y ait aucun mouvement de l'air : l'évaporation sera donc le résultat de la diffusion de molécules de liquide dans le gaz, sans convection.

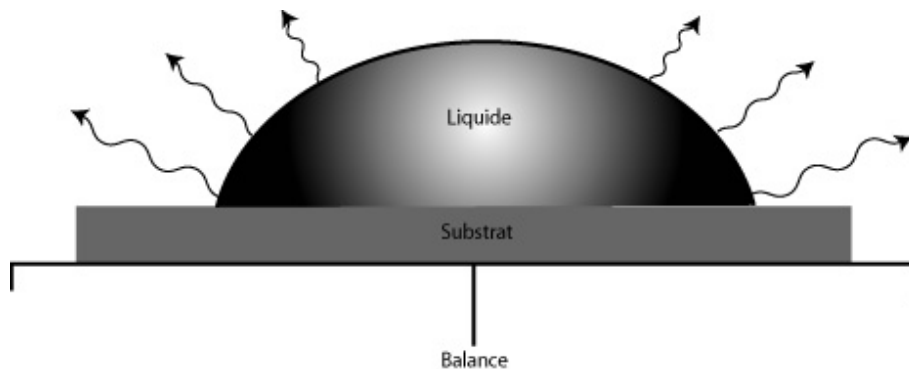


FIGURE 2.1: Expérience de Deegan

Intuitivement, on peut penser que l'évaporation est proportionnelle à la surface de cette interface. Pour mesurer cette évaporation, on s'intéressera aux variations temporelles de la masse de la goutte, mesurée par la balance.

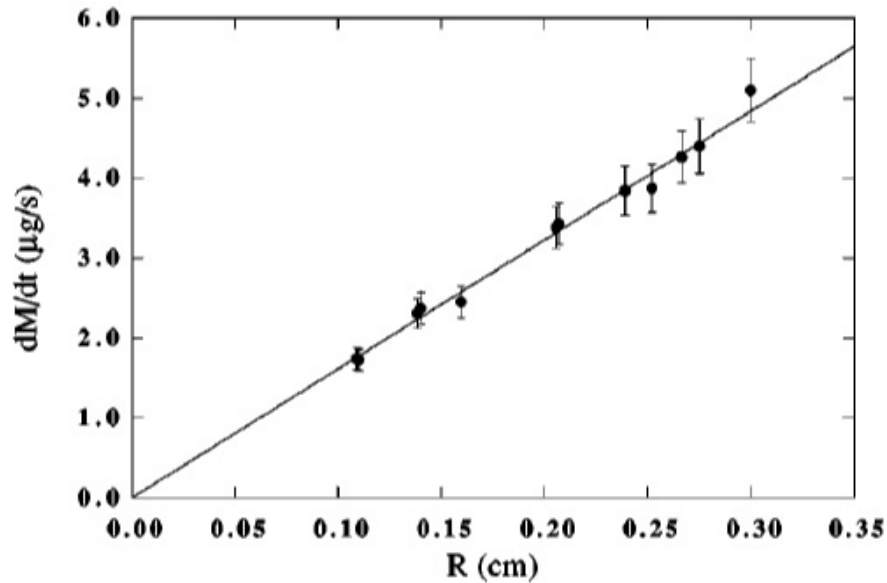


FIGURE 2.2: Résultat de l'expérience de pesage d'une goutte de liquide volatil [9]

R.D. Deegan a réalisé cette expérience dans son laboratoire de Chicago [9] et ses résultats sont tracés dans la figure 2.2. On se rend compte dès lors en traçant la variation de la perte de masse, normalisée à 0% d'humidité et 20°C en fonction du rayon que cette perte est proportionnelle au rayon de la goutte, et non à sa surface :

$$\frac{dM}{dT} \propto R \quad (2.1)$$

Pour comprendre qualitativement ce résultat, on peut revenir à 1877 et la revue de Maxwell [5] sur la diffusion : la diffusion des particules d'un liquide dans un gaz est rapprochée des phénomènes électrostatiques, davantage étudiés à l'époque. Ici, le taux d'évaporation par unité de surface  $J$  et la concentration de vapeur  $c$  du liquide dans la phase vapeur autour d'une goutte sphérique de rayon  $R$  (dans le cas où  $R$  est plus petit que la longueur capillaire, on peut considérer la goutte comme une sphère) seront les analogues du champ électrique  $\vec{E}$  créé par une sphère conductrice portée à un potentiel  $V$  constant.

Dans le cas électrostatique (*diffusif*), les conditions aux limites sont indépendantes du temps : le potentiel vaut  $V_0$  au contact de la sphère (*la concentration en liquide de la phase vapeur est  $c_0$  au contact de la goutte*) et  $V_\infty$  à grande distance (*la concentration de liquide dans la phase vapeur est  $c_\infty$  à grande distance*).

Dans cette situation, la même façon que  $\Delta V = 0$ , on a  $\Delta c = 0$ , ce qui va nous permettre d'utiliser les lois de l'électrostatique.

De la même façon, Langmuir [37] a montré que l'on pouvait faire une analogie avec la diffusion de chaleur, ce qui a l'avantage de faire intervenir le coefficient de diffusion  $D$ . Ainsi, si l'on applique le théorème de Gauss à une sphère de rayon  $a > R$ , on obtient :

$$J = -\frac{dM}{dT} = +4\pi a^2 D \frac{dc}{da} \quad (2.2)$$

On peut alors intégrer cette équation en utilisant nos conditions aux limites :

$$c - c_\infty = \frac{J}{4\pi D} \frac{1}{a} \quad (2.3)$$

On obtient donc l'expression du flux d'évaporation total  $J_0$  en écrivant l'équation 2.3 avec  $a = R$  et  $c = c_0$  :

$$J = -\frac{dM}{dT} = 4\pi R D (c_0 - c_\infty) \quad (2.4)$$

qui est cohérent avec l'expérience de Deegan. On remarque que ce calcul est fait dans le cadre d'une goutte supposée sphérique, et même dans ce cas, la perte de masse n'est pas proportionnelle à la surface d'échange entre liquide et atmosphère.

## 2.2 Divergence de l'évaporation

Deegan *et al* [9] tente d'étendre l'analogie électrostatique au cas classique du mouillage, celui d'une goutte posée sur un substrat, formant un angle  $\theta$  avec celui-ci. L'analogue de cette goutte en électrostatique est une lentille biconvexe conductrice, portée à un potentiel constant. Le taux d'évaporation peut alors être calculé sous la forme d'intégrales de fonctions de Legendre en passant en coordonnées toroïdales. Ce calcul très complexe peut être compris plus simplement.

Si l'on considère que le flux d'évaporation est orthogonal à la surface du liquide, on obtiendra des lignes de courant pour les molécules de liquide dans la vapeur comparables à celles tracées sur la figure 2.3. Tout d'abord, un argument de symétrie nous montre que dans le système de coordonnées  $(r, \Phi)$  les lignes de flux des particules, et l'angle  $\alpha(r, \Phi)$  que forme leur direction avec l'horizontale, sont indépendantes de  $r$ . Au premier ordre, nous allons supposer que la direction du flux dépend linéairement de l'angle  $\Phi$ , soit  $\alpha = \beta\Phi + \delta$ . Nos conditions aux limites sont telles que  $\alpha = \frac{\pi}{2} - \theta$  pour  $\Phi = \pi - \theta$  et  $\alpha = 0$  lorsque  $\Phi = 0$ . Cela nous donne alors :

$$\beta = \frac{\frac{\pi}{2} - \theta}{\pi - \theta} \quad \delta = 0 \quad (2.5)$$

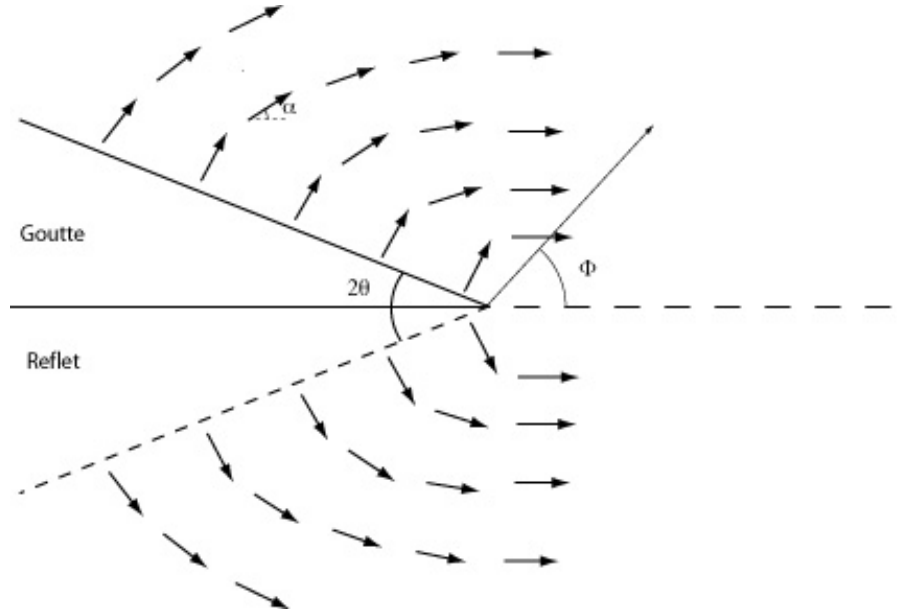


FIGURE 2.3: Flux d'évaporation à la surface d'une goutte

De plus, en appliquant l'analogie électrostatique au flux d'évaporation par unité de surface  $\vec{J}$ , on a :

$$\text{div} \vec{J} = 0 \quad (2.6)$$

Ce qui nous donne, en projetant dans notre système de coordonnées :

$$J_r = J(r) \cos(\alpha - \Phi) \quad (2.7)$$

$$J_\Phi = J(r) \sin(\alpha - \Phi) \quad (2.8)$$

En intégrant, on arrive à :

$$J(r) = J_0 r^{-\frac{\pi-\theta}{\pi-\theta}} \quad (2.9)$$

et donc dans l'approximation de petits angles de contact ( $\theta \ll \frac{\pi}{2}$ ) :

$$J(x) = J_0 x^{-\frac{1}{2}} \quad (2.10)$$

avec  $x$  la distance à la ligne de contact, et dans le cas d'un séchage diffusif (c'est à dire que l'on néglige les mouvements convectifs dans le gaz) :

$$J_0 = \frac{D}{\sqrt{\lambda}} \frac{c^{\text{sat}}}{\rho_{\text{liq}}} \quad (2.11)$$

Avec  $c^{\text{sat}}$  la concentration de vapeur saturante du liquide et  $\rho_{\text{liq}}$  sa masse volumique. La longueur  $\lambda$  est une longueur caractéristique du problème : ainsi, si une goutte

d'eau a un angle de contact est faible, on peut l'approcher par un disque chargé de rayon  $R$  à un potentiel constant, pour lequel la formule est plus simple :

$$J(r, R) = \frac{J_1}{R\sqrt{1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2}} \quad (2.12)$$

ce qui revient à écrire qu'à proximité de la ligne de contact (pour  $r \approx R$ ),  $\lambda \approx R$ . Dans le cas de l'eau, pour une goutte d'un rayon d'1 mm :

$$J_0 \approx 10^{-9} \text{m}^{\frac{3}{2}} \cdot \text{s}^{-1} \quad (2.13)$$

On se rend alors compte que le flux d'évaporation  $J$  diverge à la ligne de contact. On retrouve alors la forme de l'évaporation déjà proposée par Deegan [9], qui se base sur des mathématiques plus complexes.

D'un point de vue moins calculatoire, on peut retrouver cette divergence, en prenant en compte le trajet d'une molécule de liquide qui diffuse dans le gaz à partir de l'interface, comme montré à la figure 2.4. Cette molécule se déplacera suivant une marche aléatoire, et l'on comprend qu'elle aura une probabilité d'autant plus grande de retourner dans le liquide qu'elle est éloignée de la ligne de contact.

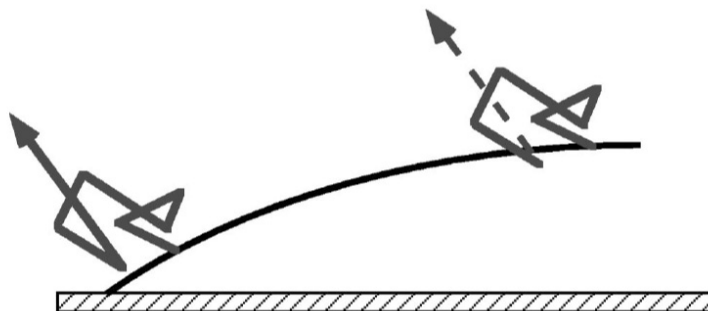


FIGURE 2.4: Trajet de diffusion aléatoire d'une particule de liquide s'échappant dans l'atmosphère [9]

Cette divergence est d'ailleurs visible dans la vie de tous les jours. En effet, lorsqu'une goutte d'une solution de petites particules (comme, par exemple, le café), la divergence de l'évaporation va créer un flux de liquide vers l'endroit où l'évaporation est maximale, c'est à dire vers la ligne de contact, entraînant ainsi les particules. De fait, on constatera que les particules sont beaucoup plus concentrées à la ligne de contact initial, qui a été piégée à cet endroit par l'amoncellement de particules, qu'au centre de la goutte. La divergence de l'évaporation n'est, comme



nous le verrons dans la partie consacrée à l'étude de la tache de café, en fait pas essentielle dans la formation d'un anneau dense de particules à l'emplacement de la ligne de contact originale, mais amplifie le phénomène.

# Chapitre 3

## Evaporation et mouillage : le cas du mouillage partiel

Maintenant que nous en savons plus sur les conditions d'évaporation d'une goutte de liquide sur un substrat, nous allons pouvoir nous pencher sur le cas d'une ligne de contact en mouvement, pour un liquide volatil [38]. A notre connaissance, si le cas du mouillage total a été abordé [8], le cas d'un liquide volatil en mouillage partiel n'apparaît pas dans la littérature.

Cette partie, et la suivante concernant le mouillage total, a été effectuée en collaboration avec Chi-Tuong Pham.

### 3.1 Vers une loi de Voïnov modifiée

#### Deux sources de mouvement dans le fluide

Dans le cas d'un liquide volatil, la vitesse d'une particule fluide n'est plus uniquement due au mouvement de la ligne de contact, il existe une autre source de mouvement, l'évaporation (comme l'illustre l'exemple de la tache de café) qui va induire un flux de liquide vers la ligne de contact, et ce même si cette dernière est fixe. Toutefois, cela ne change pas en soi le raisonnement qui nous a permis, dans le cadre du mouillage partiel d'un liquide non volatil (et particulièrement en négligeant les effets de pression gravitationnels), d'écrire l'équation (1.9) (comme notre étude porte historiquement sur des lignes de contact en reculée, et pour des raisons de simplicité dans l'écriture de la singularité de l'évaporation, l'axe des abscisses a été inversé, comme le montre la figure 3.1) :

$$\frac{3\eta U}{\gamma h^2} = \partial_{xxx} h$$

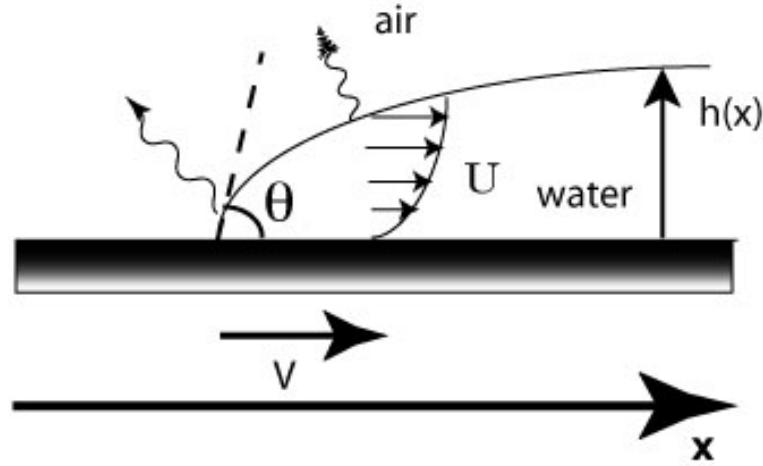


FIGURE 3.1: notations utilisées dans le cadre du mouillage dynamique d'un liquide volatil. L'axe des  $x$  a été inversé, afin de placer la singularité d'évaporation en  $x = 0$ , la vitesse de la ligne de contact  $V$  est donc comptée positivement pour une ligne en reculée.

Cependant, la vitesse  $U$  n'est plus ici simplement due au mouvement de la ligne de contact, que l'on supposera uniforme et de vitesse  $V$  (nous nous plaçons dans un cas où la ligne de contact recule, en particulier pour les signes, il suffira toutefois de prendre une vitesse  $V$  négative pour retrouver le cas de l'avancée). La conservation de la masse impose que la hauteur du liquide  $h(x - Vt)$  vérifie :

$$\partial_t h + \partial_x (hU) + J(x) = 0 \quad (3.1)$$

qui nous donne :

$$\frac{\partial}{\partial x} [h(U - V)] + J(x) = 0 \quad (3.2)$$

Or nous connaissons désormais la forme du flux d'évaporation, qui est donné par l'équation (2.10), nous pouvons donc intégrer l'équation précédente :

$$U(x) = V - 2J_0 \frac{\sqrt{x}}{h} \quad (3.3)$$

On constate donc qu'il y a deux sources de mouvement dans le fluide, le déplacement de la ligne de contact et l'évaporation.

Une autre façon de voir cette équation est de se placer du point de vue du mouvement de la ligne de contact : on peut la comprendre comme le fait que la ligne de contact recule en raison du mouvement du fluide et de la perte de liquide par évaporation. Cela nous permet alors de remplacer le terme  $U$  dans l'équation

(1.9), pour aboutir à une nouvelle équation différentielle :

$$V = \frac{2J_0}{h}\sqrt{x} + \frac{\gamma}{3\eta}h^2h_{xxx} \quad (3.4)$$

Nous pouvons alors construire un autre nombre capillaire Ca basé sur la ligne de contact :

$$\text{Ca} = -\eta V/\gamma \quad (3.5)$$

Si ce nombre capillaire Ca est positif, la ligne de contact sera alors en avancée, et en reculée si il est négatif. Et notre équation à résoudre devient alors :

$$h_{xxx} = -\frac{3\text{Ca}}{h^2} - \frac{6\eta J_0}{\gamma} \frac{\sqrt{x}}{h^3} \quad (3.6)$$

Cette équation différentielle est non-linéaire et ne peut être intégrée de façon analytique. Toutefois, nous pouvons proposer des approximations afin d'obtenir une bonne approximation de la distribution de pente le long de l'interface  $\theta(x)$  puis de l'angle de contact dynamique  $\theta_m$ .

## Approximation et loi de Voïnov modifiée

Nous allons donc supposer que la pente  $\theta = \frac{\partial h}{\partial x}$  de l'interface varie lentement, et que nous pouvons de plus supposer que  $h \approx \theta x$ . Pour retrouver un analogue de la loi de Voïnov en mouillage partiel (celle de l'équation (1.15)), nous allons nous intéresser plus particulièrement à l'angle  $\theta$ . Réécrivons donc l'équation (3.6) :

$$\theta_{xx} = -\frac{3\text{Ca}}{h^2} - \frac{6\eta J_0}{\gamma} \frac{\sqrt{x}}{h^3} \quad (3.7)$$

ou encore, en utilisant l'approximation d'une pente  $\theta$  lentement variable, ce qui revient à considérer  $\theta$  comme un invariant de  $x$  :

$$\theta_{xx} \approx -\frac{3\text{Ca}}{x^2\theta^2} - \frac{6\eta J_0}{\gamma x^{\frac{5}{2}}\theta^3} \quad (3.8)$$

Nous allons alors intégrer cette équation :

$$\theta^2\theta_x = \frac{3\text{Ca}}{x} + \frac{4\eta J_0}{\gamma x^{\frac{3}{2}}\theta} + \alpha \quad (3.9)$$

où  $\alpha$  est une constante d'intégration. Pour déterminer cette constante, il nous faut utiliser une condition aux limites du problème. Nous allons donc nous placer dans un cadre où, loin de la ligne de contact, la courbure de l'interface est nulle (ce

qui est le cas de la géométrie du dip-coating, qui sera étudiée plus en détail dans le chapitre suivant), ce qui se traduit mathématiquement par  $\theta_x(L) = 0$  avec  $L$  grand.

Nous pouvons intégrer à nouveau cette équation, entre une abscisse microscopique  $l$  où la pente est (de manière analogue à la démarche de Voinov)  $\theta_s$ , déterminée par les forces d'interactions microscopiques entre liquide et substrat, et l'abscisse  $x$  :

$$\frac{1}{3}(\theta^3 - \theta_s^3) = 3\text{Ca} \ln \frac{x}{l} - \frac{4\eta J_0}{\gamma} \int_l^x \frac{1}{y^{\frac{3}{2}} \theta(y)} dy + \alpha(x - l) \quad (3.10)$$

On va là encore se servir du fait que la pente de l'interface  $\theta$  est lentement variable, en considérant que  $\theta(y) \approx \theta_s$ . On aboutira donc à :

$$\theta^3(x) = \theta_s^3 + 9\text{Ca} \ln\left(\frac{x}{l}\right) + \frac{24\eta J_0}{\gamma \theta_s} \left(\frac{1}{l^{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{x^{\frac{1}{2}}}\right) + \alpha(x - l) \quad (3.11)$$

En règle générale, on se placera dans des cas où  $x \gg l$ , ce qui nous donne une approximation de la formule précédente :

$$\theta^3(x) = \theta_s^3 + 9\text{Ca} \ln\left(\frac{x}{l}\right) + \frac{24\eta J_0}{\gamma \theta_s} \frac{1}{l^{\frac{1}{2}}} + \alpha x \quad (3.12)$$

On peut calculer la constante  $\alpha$  dans le cas simple où  $L \rightarrow \infty$  : dans ce cas,  $\alpha = 0$  et :

$$\theta^3(x) = \theta_s^3 + 9\text{Ca} \ln\left(\frac{x}{l}\right) + \frac{24\eta J_0}{\gamma \theta_s} \frac{1}{l^{\frac{1}{2}}} \quad (3.13)$$

Dans ces conditions, on peut retrouver une loi analogue à la loi de Voinov, en calculant un angle de contact macroscopique  $\theta_m$  observé à la distance  $L$  de la ligne de contact :

$$\theta_m^3 - \theta_s^3 = +9\text{Ca} \ln\left(\frac{L}{l}\right) + \frac{24\eta J_0}{\gamma \theta_s} \frac{1}{l^{\frac{1}{2}}} \quad (3.14)$$

On peut alors tracer l'angle  $\theta_m$  en fonction du nombre capillaire  $\text{Ca}$ , comme nous l'avons fait à la figure 1.5. Pour se faire, nous prendrons  $l = 10^{-9}\text{m}$ ,  $L = 10^{-3}\text{m}$  et  $J_0 = 10^{-7}\text{m}^{\frac{3}{2}}\text{s}^{-1}$ , et nous obtenons la figure 3.2. Nous obtenons alors la même courbe que Voinov, mais décalée par le terme d'évaporation.

## Vérification de l'approximation

Maintenant que nous avons une formule approchée, que nous appellerons ici  $\theta_{\text{ansatz}}$  de la solution  $\theta_{\star}$  de l'équation (3.7), nous allons tenter de voir quelle erreur nous commettons.

La solution  $\theta_{\star}$  vérifie alors :

$$(\theta_{\star})_{xx} = -\frac{3\text{Ca}}{\theta_{\star}^2} \frac{1}{x^2} - 6 \frac{\eta J_0}{\gamma} \frac{1}{\theta_{\star}^3 x^{\frac{5}{2}}} \equiv F(\theta_{\star}, x) \quad (3.15)$$

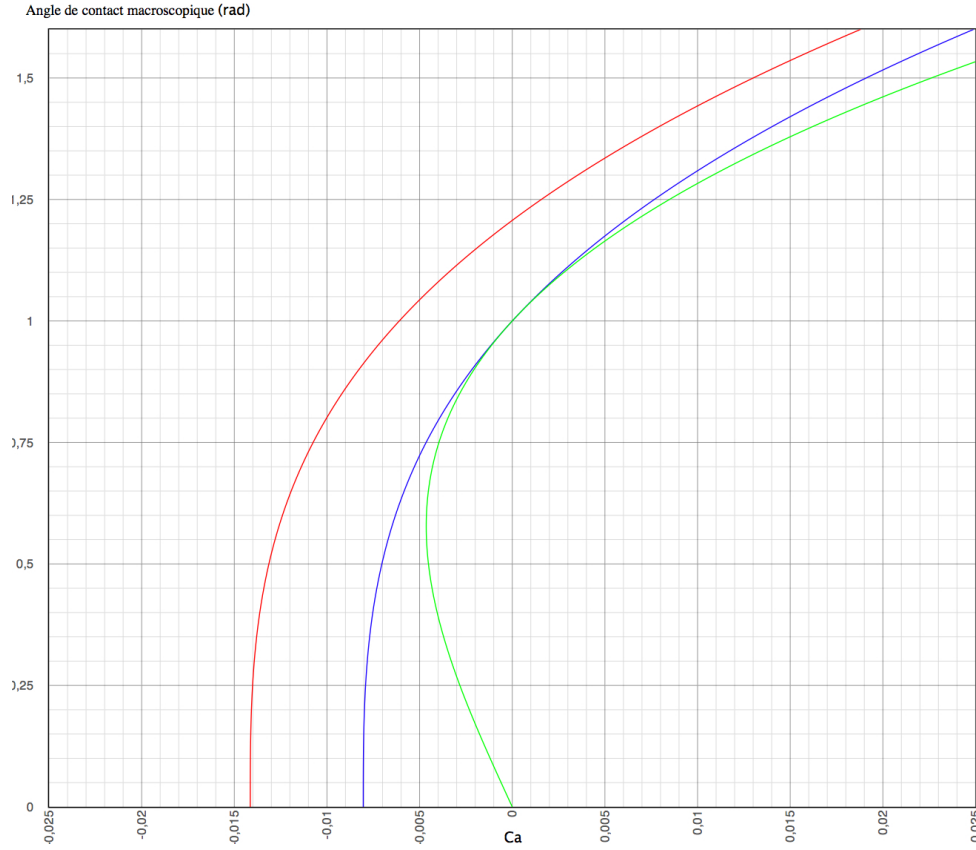


FIGURE 3.2: Comparaison des approches de Voinov, de Gennes et de l'approche incluant l'évaporation, pour  $\theta_s=1$  rad,  $\ln \frac{L}{l} = 10$ ,  $J_0 = 10^{-7} \text{m}^{\frac{3}{2}} \text{s}^{-1}$ ,  $l = 10^{-9} \text{m}$ ,  $L = 10^{-3} \text{m}$ .

et à partir de l'équation(3.13), nous pouvons écrire que :

$$\theta_{\text{ansatz}}^{-1} = \theta_s^{-1} g(x) \quad (3.16)$$

où  $g(x) \simeq 1 - \frac{3\text{Ca}}{\theta_s^3} \ln \frac{x}{a} + 8 \frac{\eta J_0}{\gamma \theta_s^4} (x^{-\frac{1}{2}} - a^{-\frac{1}{2}})$ . Et donc on peut estimer  $\theta_{\text{ansatz}}$  en fonction de  $\theta_*$  :

$$\begin{aligned} F(\theta_{\text{ansatz}}, x) &\simeq -\frac{3\text{Ca}}{\theta_s^2} \frac{1}{x^2} g(x)^2 - 6 \frac{\eta J_0}{\gamma \theta_s^3} \frac{1}{x^{\frac{5}{2}}} g(x)^3 \\ &\simeq (\theta_{\text{ansatz}})_{xx} \\ &\quad - \frac{3\text{Ca}}{\theta_s^2} \frac{1}{x^2} \left[ \frac{6\text{Ca}}{\theta_s^3} \ln \frac{x}{a} + 16 \frac{\eta J_0}{\gamma \theta_s^4} \left( \frac{1}{x^{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{a^{\frac{1}{2}}} \right) \right] \\ &\quad - 6 \frac{\eta J_0}{\gamma \theta_s^3} \frac{1}{x^{\frac{5}{2}}} \left[ \frac{9\text{Ca}}{\theta_s^3} \ln \frac{x}{a} + 24 \frac{\eta J_0}{\gamma \theta_s^4} \left( \frac{1}{x^{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{a^{\frac{1}{2}}} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.17)$$

Or les termes des deux dernières lignes sont de l'ordre de  $10^{-7}$  pour  $x$  de l'ordre de 1 mm, ce qui conforte notre approximation.

## 3.2 Vérification numérique

Nous allons maintenant vérifier directement numériquement la validité de notre modèle approché. En effet, nous avons fait dans notre modèle plusieurs approximations, que nous allons vérifier en comparant notre expression approchée à la résolution numérique de l'équation complète.

### Adimensionnement

Afin de simuler numériquement l'équation 3.6, il nous faut la simplifier : nous allons donc utiliser les variables adimensionnées  $H = \frac{h}{h_0}$  et  $X = \frac{x}{x_0}$  avec :

$$\begin{aligned} x_0 &= \left( \frac{2J_0}{V} \right)^2 (3Ca)^{-\frac{2}{3}} \\ h_0 &= \left( \frac{2J_0}{V} \right)^2 (3Ca)^{-\frac{1}{3}} \end{aligned}$$

On notera que cet adimensionnement conduit à des grandeurs énormes numériquement, dont il ne faudra pas s'inquiéter. L'équation à simuler devient alors :

$$H_{XXX} = \frac{1}{H^2} - \frac{\sqrt{X}}{H^3}. \quad (3.18)$$

### La méthode : méthode de tir (*shooting*)

Afin de simuler l'équation (3.18), il faut prendre en compte les conditions aux limites. Celles-ci sont de deux types :

- à la ligne de contact, la thermodynamique nous impose que la pente de l'interface soit l'angle de contact statique entre le solide et le liquide :  $\Theta(0) = \theta_s \frac{h_0}{x_0}$ . De plus, l'évaporation diverge à la ligne de contact, autrement dit à l'endroit où  $h(x, t) = 0$ . Il faut donc s'assurer que  $h(0) = 0$ , afin que la divergence de l'évaporation dans notre système de coordonnées corresponde bien à la ligne de contact.
- à grande distance (à la distance  $L$  de la ligne de contact), nous avons choisi d'imposer une courbure nulle, ce qui signifie que  $\Theta_X(L) = 0$

Nous avons donc un jeu de trois conditions définies en deux abscisses différentes, ce qui ne vérifie pas les critères du théorème de Cauchy-Lipschitz, qui exige que

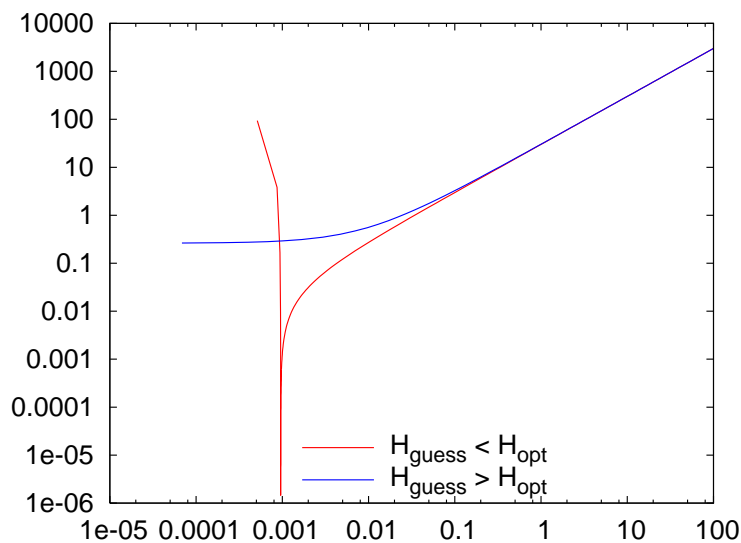


FIGURE 3.3: Exemple de deux mauvais shootings.

toutes les conditions soient définies au même point : pour résoudre ce problème, nous allons utiliser le *shooting* numérique, autrement dit une méthode de tir.

Cette méthode consiste à définir des conditions aux limites en un point, ici à grande distance  $L$  de la ligne de contact, et à les faire varier jusqu'à satisfaire les conditions imposées en d'autres endroits. Dans notre cas, la première condition est celle de courbure nulle, soit  $\Theta_X(L) = 0$ . Il nous reste donc deux autres conditions,  $H(L)$  et  $\Theta(L)$ . Nous avons choisi, par souci de simplicité, de fixer  $\Theta(L)$  et de ne faire varier que  $H(L)$ , lui donnant une valeur  $H_{\text{guess}}$ .

De plus, à cause des singularités présentes en  $x = 0$ , nous ne pouvons pas travailler avec  $\Theta(0)$  et  $H(0)$ . Nous prendrons donc une longueur de coupure microscopique  $l$  ( $l \ll L$ ). Il y a alors deux possibilités :

- soit  $H(L)$  a été pris trop petit, et il existera un  $\Lambda$  positif tel que  $H(\Lambda) = 0$ , ce qui se traduira graphiquement par un "rebond" de  $H(X)$
- soit  $H(L)$  a été pris trop grand, et dans ce cas il n'y aura aucun  $X$  tel que  $H(X) = 0$

Ces deux possibilités sont illustrées par la figure 3.3



## Vérifications

En utilisant cette méthode numérique, nous pouvons comparer la solution de l'équation (3.18) intégrée numériquement et l'ansatz (2.13) que nous proposons.

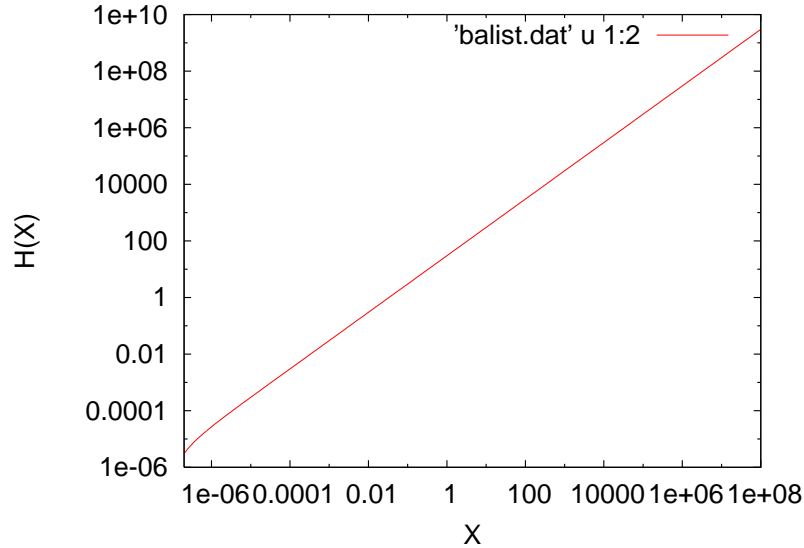


FIGURE 3.4: Résolution numérique de l'équation (3.18) : profil de hauteur.

Les figures 3.4 et 3.5 montrent respectivement le profil de hauteur  $H(X)$  et le profil de pente  $\Theta(X)$ . Dans notre résolution numérique, les seuls paramètres ajustables sont  $L$  et  $\Theta(L)$  : on a pris ici  $L = 10^6$  m (ce qui correspond à 10 cm) et  $\Theta(L) = 30$  (ce qui correspond à 0,1 radians). On peut alors comparer ce dernier à celui que donne l'ansatz (2.13), à la figure 3.6. On voit un bon accord entre la solution numérique et la proposition analytique.

On peut enfin vérifier l'approximation ayant mené à notre proposition, à savoir  $h(x) \approx \theta x$ . On peut voir sur la figure 3.7 que notre approximation est très bonne jusqu'à de très faibles distances de la ligne de contact.

### importance dans le cas des petits angles

Une représentation donnée par l'expression de la loi de Voïnov pour un liquide non volatil est aussi tracée sur la figure 3.6, prise pour un angle de contact macroscopique  $\theta_m$  égal. Toutefois, l'angle imposé par la physique est l'angle de contact

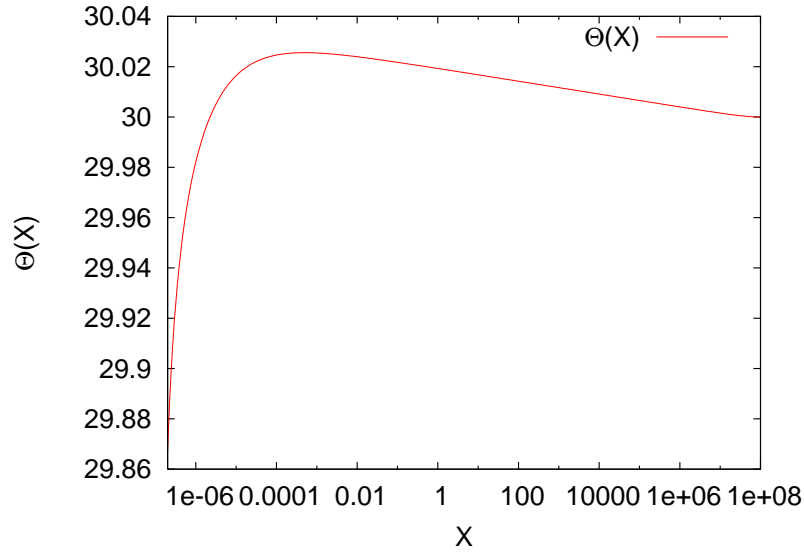


FIGURE 3.5: Résolution numérique de l'équation (3.18) : profil de pente.

statique  $\theta_s$  à la distance de coupure microscopique  $l$ , on a alors une variation  $\Delta\theta$  dans la prédiction de l'ordre de :

$$\frac{\Delta\theta}{\theta} \approx \frac{8\eta J_0}{\gamma\sqrt{l}\theta_s^4} \quad (3.19)$$

Avec une longueur microscopique  $l$  de l'ordre du nanomètre, un angle d'équilibre statique  $\theta_s \approx 10^{-1}$ rad, on arrive à un écart de 15 % avec la théorie de Voïnov, ce qui n'est pas négligeable, comme montré sur la figure 3.8.

A la lueur des deux derniers graphes, on se rend compte que si l'on néglige la volatilité d'un liquide, on s'expose :

- à une erreur dans l'angle de contact macroscopique observé, si on le prédit à l'aide d'une valeur tabulée de  $\theta_s$
- à une estimation fautive de  $\theta_s$ , si on le déduit de l'observation de  $\theta_m$

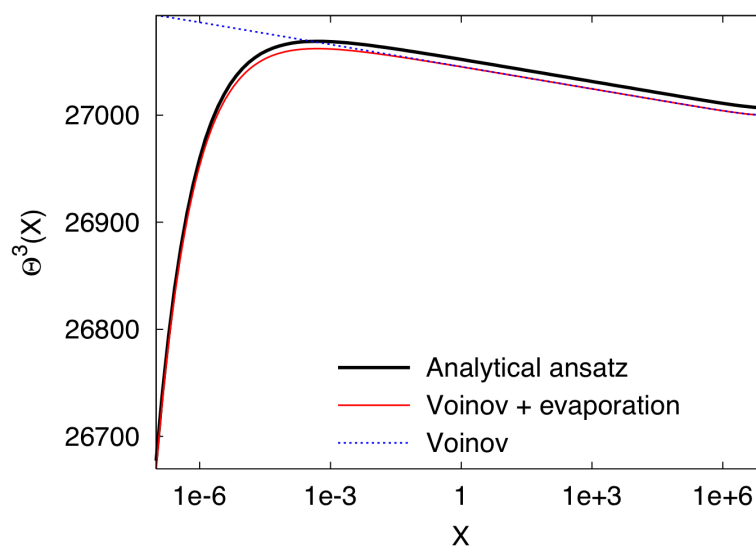
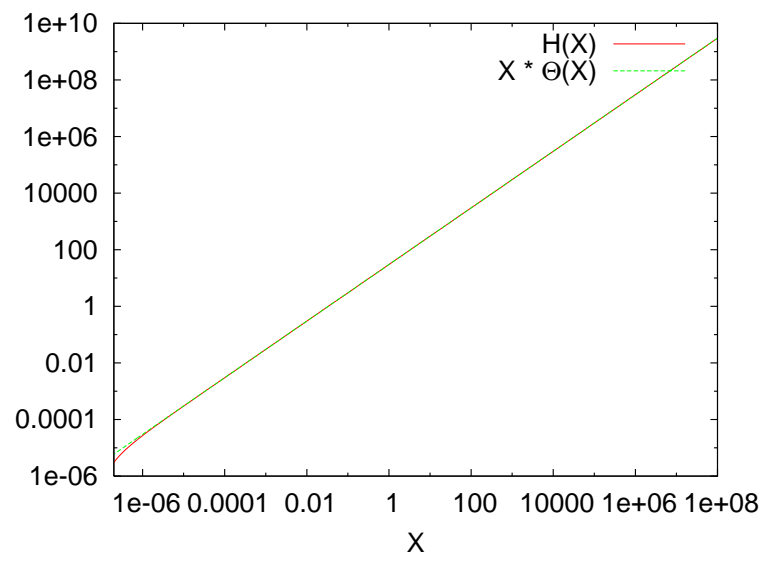


FIGURE 3.6: Vérification numérique et comparaison avec la loi de Voïnov pour un même angle macroscopique.

FIGURE 3.7: Vérification de l'approximation  $h(x) \approx \theta x$ .

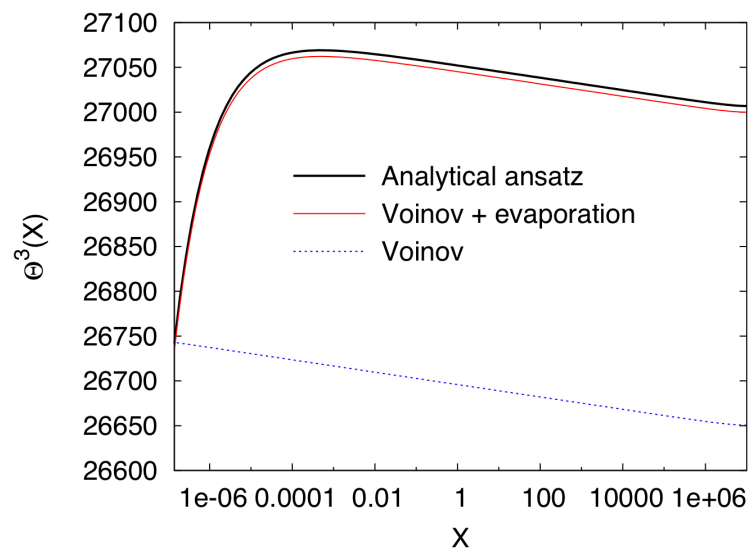


FIGURE 3.8: Vérification numérique et comparaison avec la loi de Voïnov pour un même angle microscopique

### 3.3 Longueur de capture

Cette étude révèle un autre phénomène. Pour le découvrir, il faut revenir aux conséquences de la conservation de la masse, écrites à l'équation 3.9 que nous rappelons ici :

$$U(x) = V - 2J_0 \frac{\sqrt{x}}{h}$$

On constate alors qu'il est possible que  $U(x) = 0$  si :

$$2J_0 \frac{\sqrt{x}}{h} = -V \quad (3.20)$$

ou encore, en reprenant l'approximation  $h \approx \theta x$ ,

$$2J_0 \frac{1}{\sqrt{x}} = -V \quad (3.21)$$

Comme le membre de gauche de cette équation est positif, puisque  $J_0$  l'est, cette relation n'est possible que si  $V > 0$ , c'est à dire, étant donné nos conventions, si le liquide est en reculée. Il existera dans ce cas une longueur de capture  $l_d$  telle que  $U(l_d) = 0$  :

$$l_d = \left( \frac{2J_0}{V} \right)^2 \quad (3.22)$$

Même si il faut garder à l'esprit que  $U$  est une moyenne sur l'épaisseur de liquide  $h$ , schématiquement, tout ce passera comme si, pur un liquide en avancée, tout le liquide situé à une distance plus petite que  $l_d$  se déplacera vers la ligne de contact, tandis que le liquide situé à plus grande distance se déplacera dans le sens opposé, comme illustré sur la figure 3.9.

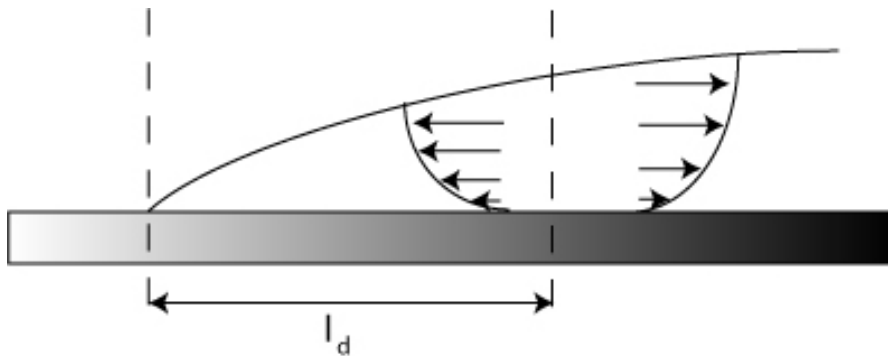


FIGURE 3.9: En reculée, il existe une longueur où la vitesse du fluide est nulle en moyenne.



# Chapitre 4

## Evaporation et mouillage : le cas du mouillage total

La même démarche que celle utilisée dans le cadre du mouillage partiel au chapitre précédent peut être reprise dans le cas du mouillage total. En nous inspirant de la méthode de J.-F. Joanny et P.-G. De Gennes [11] qui consiste à séparer le problème en plusieurs domaines, nous étendons les résultats des travaux d'une première approche théorique due à Poulard *et al* [8].

### 4.1 Prédictions théoriques

#### Equation différentielle régissant la forme de l'interface

La situation du mouillage total ressemble beaucoup à celle du mouillage partiel, à condition de prendre en compte les forces microscopiques d'interaction entre le substrat et le liquide. Dans l'équation de Stokes,

$$\partial_x P = \frac{3\eta U}{h^2}$$

cela se traduit par l'ajout à la pression capillaire d'une pression de disjonction, comme dans le cas non volatil. Le terme de pression  $P$  devient ainsi

$$P = -\gamma h_{xx} + \frac{\mathcal{A}}{2\pi h^3} \quad (4.1)$$

soit

$$\partial_x P = -\gamma h_{xxx} - \frac{3\mathcal{A}h_x}{2\pi h^4}. \quad (4.2)$$

Ici encore, l'équation de conservation de la masse (3.2) reste valable, ce qui nous permet d'écrire

$$V = \frac{2J_0}{h} \sqrt{x} + \frac{\gamma}{3\eta} h^2 h_{xxx} + \frac{\mathcal{A}}{6\pi\eta} \frac{h_x}{h^2} \quad (4.3)$$



c'est-à-dire, à la manière de Voinov,

$$h_{xxx} = \frac{3Ca}{h^2} - \frac{6\eta J_0 \sqrt{x}}{\gamma h^3} - \frac{\mathcal{A} h_x}{2\pi\gamma h^4}. \quad (4.4)$$

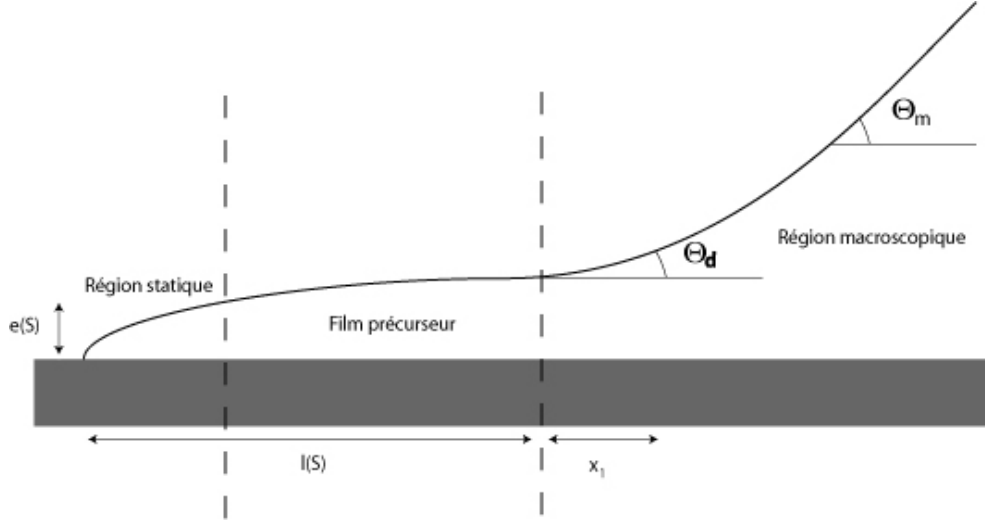


FIGURE 4.1: Notations pour le mouillage total.

Afin de résoudre l'équation (4.4), comme l'avaient fait Joanny et de Gennes dans le cas non évaporatif, nous allons séparer notre domaine en deux régions (cf. Fig. 4.1) : une région macroscopique où l'on peut négliger les effet de pression de disjonction et une région microscopique en bord de liquide où les effets de pression de disjonction seront dominants.

### La région macroscopique

En utilisant l'approximation  $h \approx \theta x$ , comme dans le cas du mouillage partiel, nous transformons l'équation en l'inconnue  $h$  (4.4) en une équation en la pente  $\theta$  de l'interface liquide :

$$h_{xxx} = \theta_{xx} = \frac{3Ca}{x^2\theta^2} - \frac{6\eta J_0}{\gamma x^{\frac{5}{2}}\theta^3} - \frac{\mathcal{A}}{2\pi\gamma x^4\theta^3}. \quad (4.5)$$

Nous supposons à nouveau que la pente  $\theta$  est lentement variable. Pour se placer dans un cas analogue au cas du mouillage partiel, et à la différence de P.-G. de Gennes, nous supposerons que le film précurseur de longueur  $l_f$  se raccordera immédiatement à notre région microscopique (ce qui revient, avec les notations précédentes, à prendre  $x_1 = 0$ ), et que celui-ci aboutit à une pente  $\theta(l_f) = \theta_d$ . En

intégrant l'équation (4.5) avec notre approximation de façon identique au cas du mouillage partiel, nous obtenons :

$$\theta^3(x) = \theta_d^3 - 9\text{Ca} \ln\left(\frac{x}{l_f}\right) + \frac{24\eta J_0}{\gamma\theta_d} \left( \frac{1}{l_f^{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{x^{\frac{1}{2}}} \right) - \frac{\mathcal{A}}{24\pi\gamma\theta_d} \left( \frac{1}{l_f^2} - \frac{1}{x^2} \right) + \alpha(x - l_f) \quad (4.6)$$

Le dernier terme de cette expression assure la condition aux limites de courbure nulle à grande distance.

En négligeant le terme en  $\alpha$  ainsi que les termes de pression de disjonction dans cette région loin du film précurseur (soit  $x \gg l_f$ ), cette expression se simplifie en

$$\theta^3(x) = \theta_d^3 - 9\text{Ca} \ln\left(\frac{x}{l_f}\right) + \frac{24\eta J_0}{\gamma\theta_d} \frac{1}{l_f^{\frac{1}{2}}} \quad (4.7)$$

## Une première approche du film précurseur

Pour connaître la forme de l'interface au voisinage de  $x = 0$ , nous pouvons chercher des solutions en puissances de  $x$  de l'équation (4.4) comme l'on fait Poulard *et al* [8]. Au premier ordre, il découle d'une telle recherche que

$$h \sim \alpha\sqrt{x} \quad (4.8)$$

avec :

$$\alpha^4 = \frac{2}{3\pi} \frac{(-\mathcal{A})}{\gamma} \quad (4.9)$$

Il existe donc une solution parabolique à cette équation, qui peut être reliée à la région macroscopique où  $h \approx \theta_d x$  au bout d'une longueur :

$$l_{\text{cross}} \sim \frac{1}{\theta_d^2} \left( \frac{2}{3\pi} \frac{|\mathcal{A}|}{\gamma} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.10)$$

Toutefois, on s'aperçoit alors que, dans ce cas qui a été étudié par les auteurs [8], il n'y ait pas de réel film précurseur mais un "coin parabolique", sur lequel l'évaporation n'aurait aucun effet. Cette approche revient à ignorer la singularité de l'évaporation au voisinage de la ligne de contact. Or ce film précurseur a été observé pour un liquide volatil par l'équipe du Pr. Kavehpour (non encore publiée). Bien qu'admissible (et vérifiée numériquement, cf. infra), nous cherchons une autre solution du modèle en procédant dans ce qui suit à la manière de Joanny et de Gennes.

## Le film précurseur

Dans cette région, les forces macroscopiques (ici les forces capillaires) sont dominées par les forces microscopiques. L'équation (4.3) peut alors être approchée par

$$V = \frac{2J_0}{h} \sqrt{x} + \frac{\mathcal{A}}{6\pi\eta} \frac{h_x}{h^2} \quad (4.11)$$

Cette équation différentielle est une équation de Bernoulli, qui a pour solution générale :

$$h(x) = \frac{h_0 \exp \left[ + \left( \frac{x}{l_f} \right)^{\frac{3}{2}} \right]}{1 + \varepsilon \frac{h_0}{l_f} \int_0^{(x/l_f)^{3/2}} \exp(y) y^{-\frac{1}{3}} dy} \quad (4.12)$$

avec  $\varepsilon$  qui vaut 1 pour un liquide en reculée,  $-1$  en avancée et 0 dans le cas statique.

L'équation (4.12) montre qu'il existe une longueur typique  $l_f$  pour le film précurseur :

$$l_f = \left( \frac{|\mathcal{A}|}{8\pi J_0 \eta} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (4.13)$$

La hauteur  $h_0$  est l'épaisseur du film au bord du liquide, donné par l'expression (??) [CTP : FAIRE LE BON RENVOI].

De la formule (4.12), nous pouvons déduire un angle microscopique  $\theta_d$

$$\theta_d = \left. \frac{dh}{dx} \right|_{x=l_f} \quad (4.14)$$

## Une loi de Tanner modifiée

On peut alors remplacer, avec l'expression obtenue pour  $\theta_d$  à l'équation (4.14), cet angle par sa valeur dans l'expression (4.7), en prenant une condition aux limites de courbure nulle à l'infini (ce qui se traduit mathématiquement par  $\alpha = 0$ ) :

$$\theta_m^3 = \theta_d^3 - 9\text{Ca} \ln\left(\frac{L}{l_f}\right) + \frac{24\eta J_0}{\gamma \theta_d} \frac{1}{l_f^{\frac{1}{2}}} \quad (4.15)$$

## 4.2 Vérification numérique

On va une nouvelle fois utiliser une méthode de shooting afin de résoudre de façon numérique. Toutefois, la présence d'un film précurseur complique un peu la tâche. En effet, nous avons vu qu'il existait plusieurs classes de solutions, et si l'on procède de la même façon que pour le mouillage partiel, nous obtenons alors au voisinage de la ligne de contact une pointe liquide telle que dans la figure 4.2.

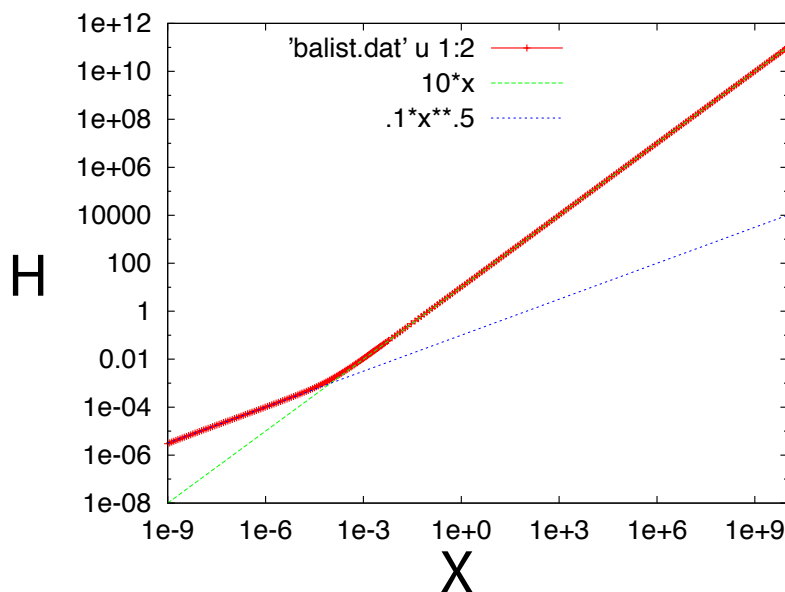


FIGURE 4.2: Analyse numérique de la pointe statique du liquide en partant de conditions aux limites macroscopiques : hauteur  $H$  en fonction de la distance  $X$  à la ligne de contact

On voit alors émerger la solution en  $H \propto \sqrt{X}$  dont nous connaissons déjà l'existence et que nous avons écarté au moyen d'arguments physiques : il va donc falloir procéder différemment.

Nous allons donc partir cette du voisinage de la ligne de contact, à une longueur microscopique  $l$  de celle-ci, au lieu de préciser comme auparavant nos conditions aux limites à grande distance. De plus, afin d'éviter la solution en  $H \propto \sqrt{X}$ , nous allons présupposer l'existence d'un film précurseur, d'une hauteur  $H_{\text{film}}$ . Il nous reste alors deux conditions libres à la distance  $l$ , et nous allons chercher à en fixer une pour utiliser l'autre comme variable de shooting, afin d'atteindre la condition  $\Theta_X(L) = 0$ . Ces deux conditions libres portent sur  $H_X(l)$  et  $\Theta_X(l)$ .

Or, l'analyse précédente nous apprend que l'on peut raisonnablement, au voisinage de la ligne de contact, négliger les effets capillaires. Ainsi, si l'on utilise l'équation (4.11) et que l'on connaît  $H(l)$ , alors  $H_X(l)$  est déterminé, et l'on peut shooter en utilisant  $\Theta_X(l)$ .

En utilisant cette méthode, on peut alors simuler la solution de l'équation générale (4.4), sans aucune approximation, et la comparer aux solutions trouvées pour la région macroscopique ainsi que pour le film précurseur. Le résultat, pour

un liquide en avancée, est donné pour le profil de hauteur par la figure 4.3 et la figure 4.4 pour le profil de pente et par les figures 4.5 et 4.6 pour un liquide en reculée.

Il reste encore le problème du raccord entre les deux domaines : si un raccord qualitatif, "à la main", est possible, comme sur les simulations obtenues, une prédiction théorique de ce raccord est, elle, bien plus ardue.

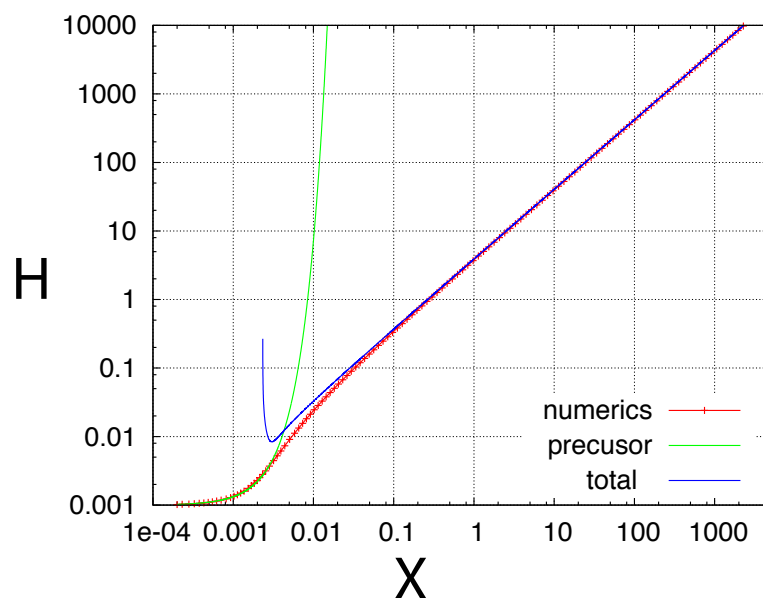


FIGURE 4.3: Simulation numérique de l'avancée d'un liquide : profil de hauteur (en ordonnée) en fonction de la distance  $X$  à la ligne de contact.

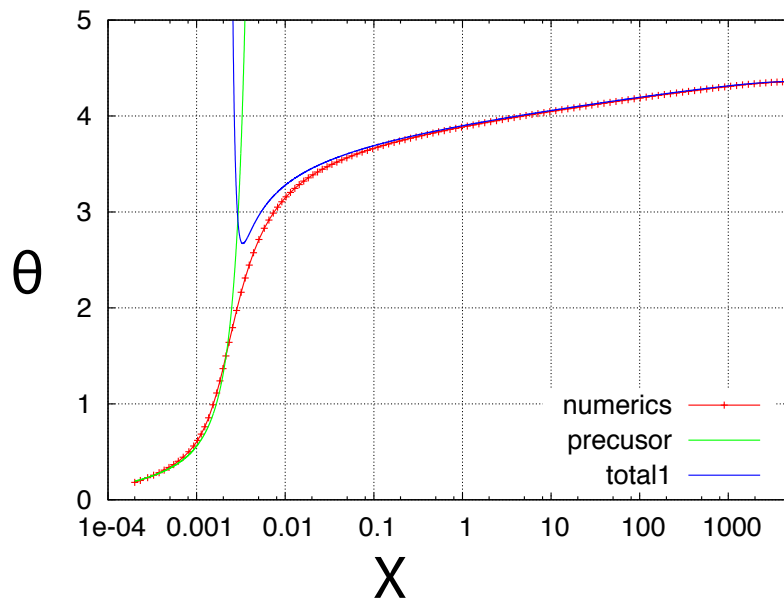


FIGURE 4.4: Simulation numérique de l'avancée d'un liquide : profil de pente (en ordonnée) en fonction de la distance  $X$  à la ligne de contact.

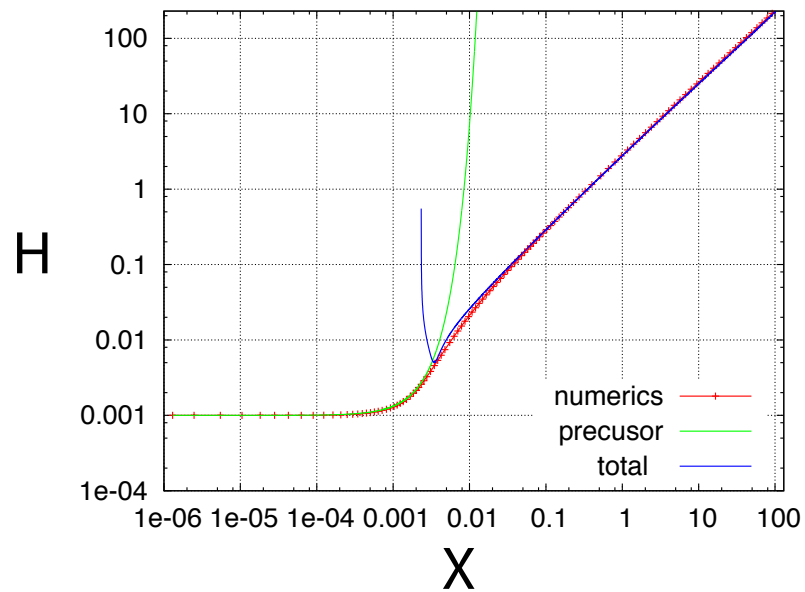


FIGURE 4.5: Simulation numérique de la reculée d'un liquide : profil de hauteur (en ordonnée) en fonction de la distance  $X$  à la ligne de contact.

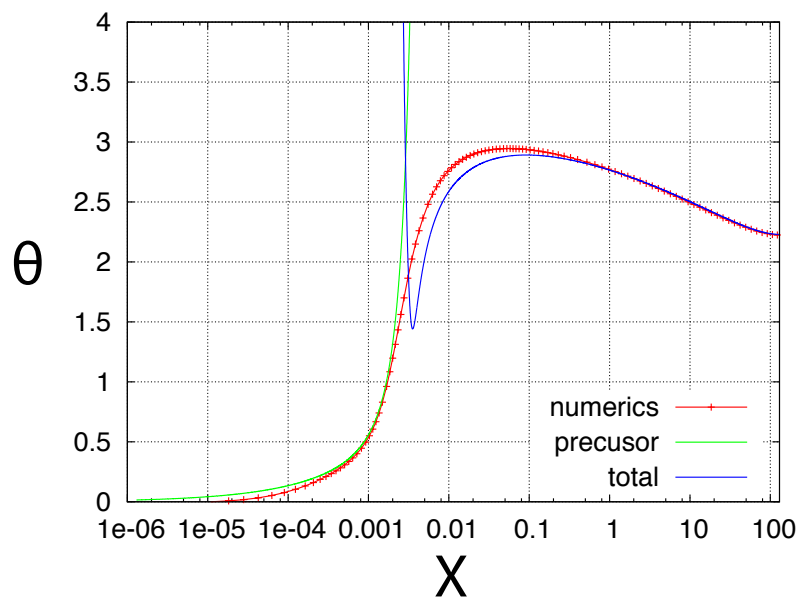


FIGURE 4.6: Simulation numérique de la reculée d'un liquide : profil de pente (en ordonnée) en fonction de la distance  $X$  à la ligne de contact.



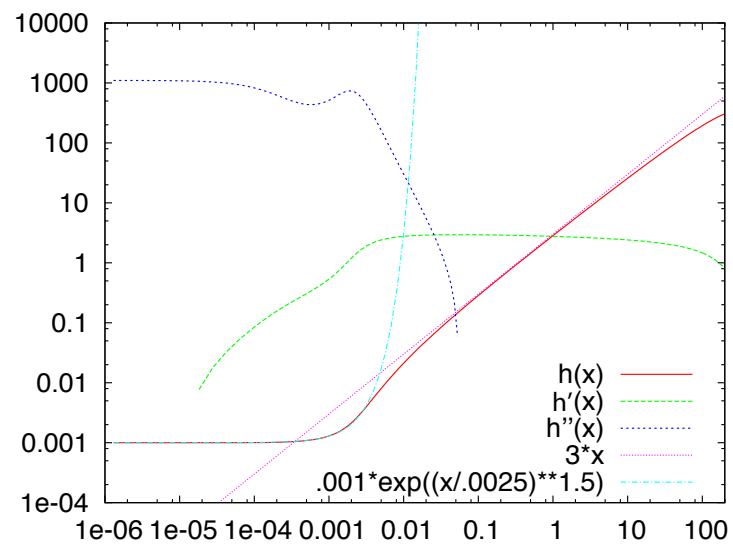


FIGURE 4.7: Analyse numérique du film précurseur en fonction de la distance  $X$  à la ligne de contact.

# Conclusion

Cette tentative de comparaison entre les effets du mouillage et de l'évaporation nous ont permis de montrer l'influence de cette dernière, bien souvent négligée. Nous avons notamment pu donner de nouvelles prédictions théoriques, en utilisant la méthode classiquement utilisée pour les problèmes de mouillage dynamique.

Ainsi, nous pouvons observer des variations significatives de l'angle de contact macroscopique prédit pour le cas du mouillage partiel, grâce à une loi de Voïnov modifiée. De plus, nous proposons une loi de Tanner modifiée pour le mouillage total. Ces prédictions ont été validées numériquement, et pourraient être testées expérimentalement. Enfin, nous mettons en évidence l'existence d'une longueur de capture, où la vitesse dans le liquide est nulle, qui montrera son importance lorsque nous ajouterons des particules dans le problème à ligne de contact mobile.

Pour cela, une intégration de celles-ci aux méthodes de calcul classiques pour l'étalement d'une goutte de liquide pur pourrait permettre de calculer le rayon de cette goutte au cours du temps, et de comparer au résultats d'expériences conduites par exemple par Poulard *et al* [8].

Nous allons appliquer ces prédictions à des cas plus complexes, plus proches des applications industrielles du problème : nous allons nous intéresser à l'évaporation d'une suspension de particules, tout d'abord dans un cas simplifié, où la ligne de contact est fixée sur le substrat, celui de la tache de café, et ensuite dans un cas plus complexe, celui du processus industriel de *dip-coating*.



Deuxième partie  
De la tache de café



# Introduction

Les colloïdes sont des substances présentes en abondance dans notre vie de tous les jours (le lait est par exemple un système colloïdal), et sont souvent utilisés comme enduits. En effet, recouvrir la surface d'un substrat par un système colloïdal permet, une fois que l'on a séparé le solvant, de changer ses propriétés. L'exemple le plus courant est la peinture, composée de pigments en suspension dans un solvant qui peut être de différentes natures (huile, eau...) : une fois le solvant évaporé, on ne trouve sur le substrat que les pigments qui changent la couleur de sa surface. De la même façon, on peut en déposant des particules en suspension altérer les propriétés optiques d'un verre [39, 40].

Tous ces enduits reposent chacun sur un mécanisme spécifique de déposition par évaporation du solvant. Si l'on peut se contenter de méthodes simples, comme dans le cadre d'applications de peinture où un front de séchage se propage [41], il existe plusieurs autres façons d'étaler la suspension de façon industrielle pour aboutir à un dépôt contrôlé, comme le flow-coating, le dip-coating [42], qui fera l'objet du prochain chapitre, ou encore l'étalement à l'aide d'une lame inclinée [43], qui impliquent à la fois évaporation du solvant et présence d'une ligne de contact. Pour espérer comprendre ces processus, il est donc intéressant de comprendre comment se produit le dépôt de particules dans un cas simple impliquant la présence d'une ligne de contact : le cas de l'évaporation d'une gouttelette de suspension.

Ainsi, dans cette partie, nous étudierons ce problème dit depuis les travaux de Deegan *et al* [9] de la "tache de café". Après avoir rappelé ce qu'était un système colloïdal, et plus particulièrement la suspension de silice utilisée, nous nous intéresserons au dépôt laissé par l'évaporation d'une gouttelette de suspension. Une fois la forme générale de ce dépôt caractérisés, nous nous intéresserons à l'observation en temps réel de ce dépôt, grâce à l'emploi de diverses techniques de microscopie, ce qui nous permettra de mettre en évidence plusieurs étapes dans la formation de ce dépôt. Nous pourrons alors fournir des explications sur ces différentes étapes, ainsi qu'un modèle pour la phase initiale de la déposition.



# Chapitre 1

## Les suspensions colloïdales

L'objectif de ce chapitre étant de comprendre comment se déposent les particules colloïdales, il est important d'avoir une idée de ce que sont les suspensions colloïdales.

### 1.1 Qu'est-ce qu'un colloïde ?

Un colloïde est une substance composée de deux phases distinctes, et dont les particules d'une phase discontinue sont de petite taille, et dispersées dans l'autre phase. Il existe ainsi de nombreux types de colloïdes suivant la nature des deux phases en présence. On peut citer par exemple :

- les *aérosols*, liquides (le brouillard ou les nuages) ou solides (fumées), ou la phase continue est une phase gazeuse
- les *mousses*, ou la phase dispersée est gazeuse, la phase continue pouvant être liquide (comme dans la crème fouettée) ou solide (comme dans le polystyrène expansé)
- les *sols*, ou la phase dispersée est solide, la phase continue liquide (comme dans une peinture)
- les *émulsions*, dispersions d'un liquide dans un autre (le cas le plus connu étant la mayonnaise)...

Il est fréquent que lorsque l'on parle de colloïdes, on fasse référence uniquement à la phase dispersée.

L'objet de notre étude étant le dépôt de particules solides par le biais de l'évaporation, nous allons nous concentrer sur les sols. En particulier, nous nous pencherons sur le cas des suspensions colloïdales, c'est à dire de solutions liquide (le milieu continu, ou solvant, étant la majorité du temps l'eau) contenant des particules qui ne sédimentent pas. C'est le cas de solutions contenant des particules de petites tailles, inférieures au micron, pour lesquelles l'agitation thermique (énergie



de l'ordre de  $k_B T$ ) est suffisamment grande pour que la gravité soit négligeable : les particules sont donc, avec ou sans convection du solvant, soumises à un mouvement brownien.

## 1.2 Interactions et stabilité

### Différentes interactions

Dans le cas de suspensions colloïdales, les particules de la phase dispersée interagissent entre elles, et plusieurs interactions sont possibles :

- *les interactions de volume exclus* : elles symbolisent le fait que les particules ne peuvent s'interpénétrer
- *les interactions électrostatiques* : si les particules sont chargées, elles peuvent alors s'attirer ou se repousser, comme n'importe quel objet chargé
- *les interactions de Van Der Waals* : il s'agit ici de l'interaction entre deux dipôles, permanents ou induits. Même si les particules n'ont pas de dipôles permanents, une fluctuation de la densité d'électrons peut créer un dipôle instantané, qui induira un dipôle dans les particules voisines, et ces dipôles interagiront pour donner une force attractive. Cette force est toujours présente, à très courte portée, et attractive.
- *les forces entropiques* : le système tend, d'après la thermodynamique, vers un état où son entropie est maximale, ce qui peut résulter en des interactions entre particules
- *les forces stériques* : dans le cas de particules colloïdales recouvertes de polymères, des effets stériques peuvent agir, en plus des interactions de volume exclus, comme dans le cas de particules recouvertes d'une couche de polymères

### Théorie DLVO et stabilité

Dans le cas de particules dont la surface est chargée (comme dans le cas de la silice colloïdale, dont la surface se charge par dissociation des groupements silanols présents sur celle-ci), on peut approximer leurs interactions grâce à la théorie Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) [6, 44], qui est une approximation de champ moyen. Cette théorie combine à la fois les effets de l'interaction de Van der Waals et l'écrantage de la double couche de contre-ions, présents dans la solution afin de garantir l'électroneutralité de celle-ci.

L'énergie d'interaction entre deux sphères chargées de rayon  $R$ , séparées d'une distance  $D$ , s'écrit [45] :

$$W(D)_A = -\frac{\mathcal{A}R}{12D} \quad (1.1)$$

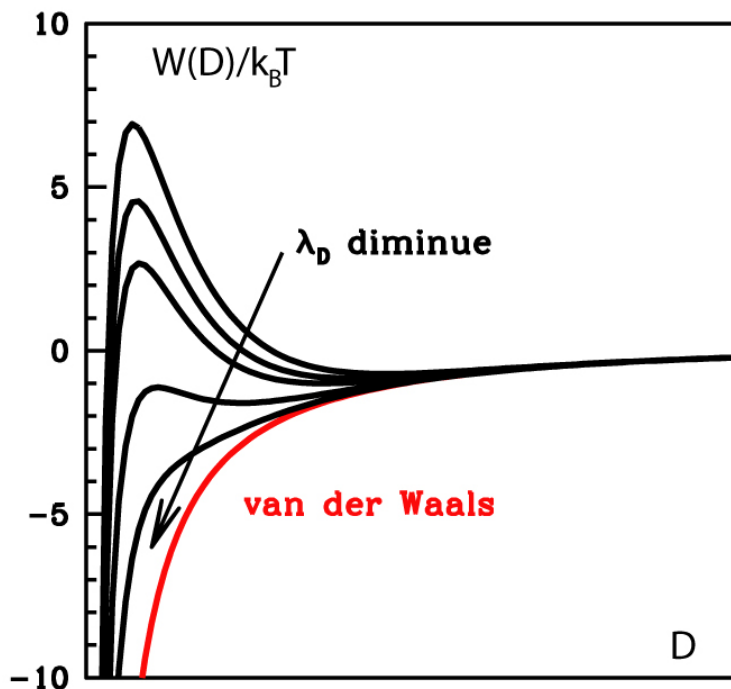


FIGURE 1.1: Énergie d'interaction calculée par la théorie DLVO en fonction de la longueur de Debye.

où  $\mathcal{A}$  est la constante de Hamaker définie pour les surfaces des deux sphères et prenant en compte leur densité de charges notamment.

La double couche de contre-ions présent en solution agit elle via une interaction coulombienne. La taille de cette double couche est donnée par la longueur de Debye, notée  $\lambda_D$  :

$$\lambda_D = \frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon_d k_B T}{\sum_i q_i^2 c_i^0}} \quad (1.2)$$

où  $\epsilon_d$  est la permittivité diélectrique du solvant,  $T$  la température du solvant,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $c_i^0$  la concentration en ions de charge  $q_i$  à grande distance de la particule (en ions par unités de volumes).

L'énergie d'interaction entre deux sphères de rayon  $R$  sera alors donnée par :

$$W(D)_R = 2\pi R \epsilon \psi_0^2 e^{-\kappa D} \quad (1.3)$$

où  $\psi_0$  est le potentiel de la surface de la sphère.

L'énergie d'interaction globale sera donc donnée par l'addition de ces deux termes :

$$W(D) = W(D)_A + W(D)_R \quad (1.4)$$

soit :

$$\frac{W(D)}{R} = 2\pi\epsilon\psi_0^2 e^{-\kappa D} - \frac{\mathcal{A}}{12D} \quad (1.5)$$

Fonction qui est tracée sur la figure 1.1. On voit ainsi qu'il existe, en fonction de l'épaisseur de la double couche de contre-ions, plusieurs scénarios :

- si cette épaisseur est faible, l'énergie d'interaction est monotone, décroissante, et toujours négative : les particules subissent une interaction attractive et vont se coller les unes aux autres, formant ainsi une phase continue : la suspension colloïdale n'est alors pas stable.
- en faisant croître cette épaisseur, nous voyons apparaître une barrière énergétique. Toutefois, il existe alors un minimum secondaire dans l'énergie d'interaction, et donc une distance préférentielle entre les deux particules : nous assisterons alors à une floculation, qui sera réversible si on communique de l'énergie au système (par exemple, de l'agitation).
- à partir d'une certaine valeur, la barrière d'énergie est toujours présente, toutefois il n'y a plus de minimum secondaire : dans ce cas, la suspension est stable.

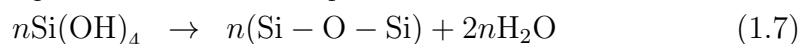
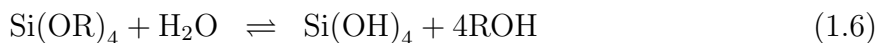
L'épaisseur de la double couche étant inversement proportionnelle à la concentration en contre-ions (et donc, à la concentration en particules colloïdales), on peut déduire de cette théorie une concentration de coagulation critique en particules colloïdales, au delà de laquelle la solution ne sera plus stable.

Afin de stabiliser les colloïdes, plusieurs méthodes peuvent être envisagées, et notamment :

- la greffe de polymère à la surface des particules, qui entraînera une répulsion stérique.
- un ajout de sel dans la solution, pour augmenter la concentration en contre-ions.

### 1.3 La silice colloïdale

Les particules de silice que nous utilisons sont synthétisées grâce aux travaux de Iler [46], puis de Stöber *et al* [47]. Une des voies privilégiées est basée sur l'hydrolyse et la condensation d'alcoxysilanes en présence d'ammoniac :



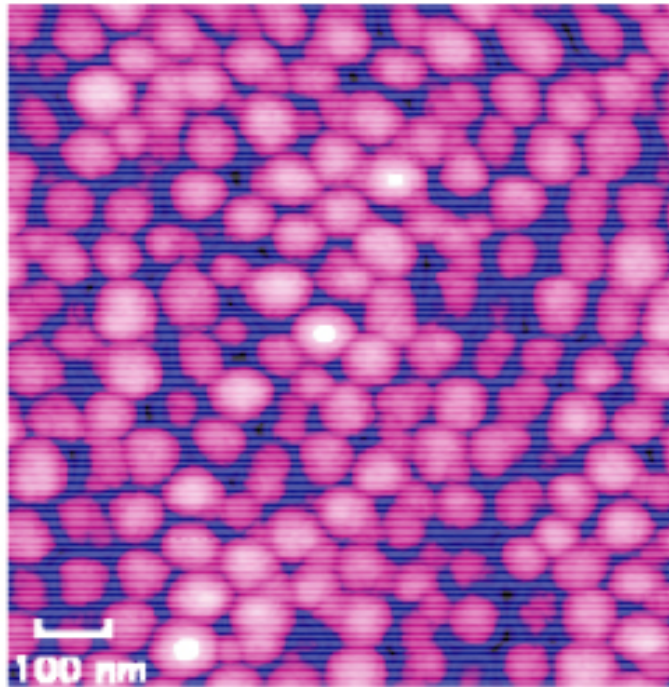


FIGURE 1.2: Observation de particules de silice au microscope à force atomique

La taille des particules dépendra alors du type d'alcoxyane utilisé, ainsi que des conditions expérimentales.

La surface de ces particules sera formée de groupements  $-(OH)$ , ce qui donne leur polarité à nos particules, qui sont relativement réactives. La présence de ces groupements peut également être utile dans le cadre d'une fonctionnalisation des particules : on peut les utiliser pour greffer, par exemple, des chaînes organiques ou inorganiques, afin de rendre les particules fluorescentes.



## Chapitre 2

### La tache de café d'un point de vue macroscopique

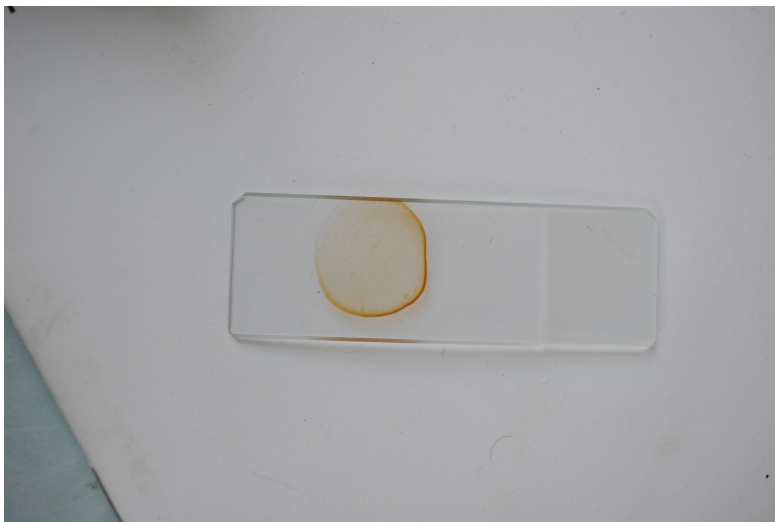


FIGURE 2.1: tache de café laissée sur un substrat en verre : la tache est plus foncée aux bords de la goutte.

Les suspensions colloïdales sont présentes dans notre vie de tous les jours, et nombre d'entre nous font quotidiennement l'expérience de ce qui arrive lors de l'évaporation d'une goutte de suspension : en effet, le café peut être considéré comme une suspension, et lorsqu'une goutte de café sèche sur un substrat solide (une table, une soucoupe), elle laisse une tache, composée des particules de café et qui a une caractéristique particulière : ses bords sont plus sombres que son centre.

En effet, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, une goutte de colloïdes (notre goutte de café) présente à la ligne de contact une singularité d'évaporation :

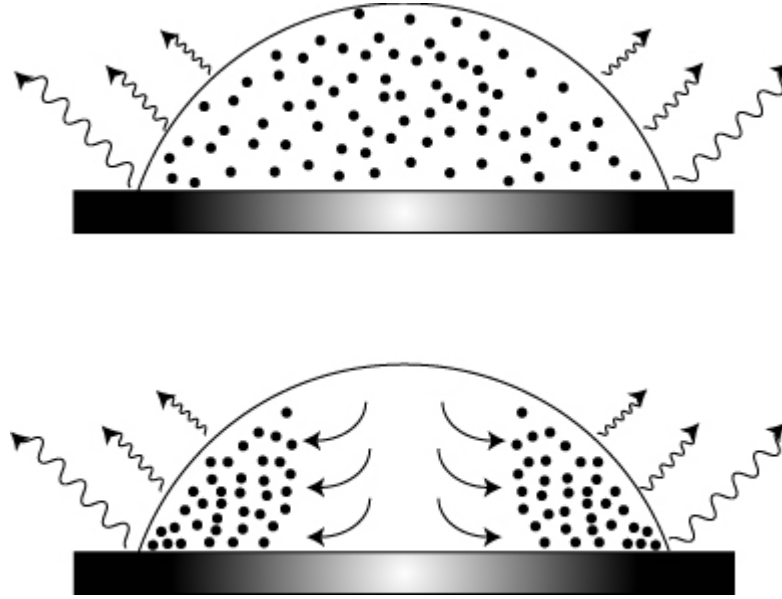


FIGURE 2.2: Mécanisme de formation général d'un dépôt de colloïdes par évaporation : les particules sont emmenées vers la singularité d'évaporation par le solvant.

le solvant (dans le cas du café, l'eau) s'évapore donc plus par les bords de la goutte que par son centre. Cela va provoquer un mouvement de solvant vers la ligne de contact, en emportant par convection les particules colloïdales, comme sur la figure 2.2. De plus, les particules s'accumulent à la ligne de contact, celle-ci va être piégée : il n'y aura plus de variation du rayon [9].

Cette forme de dépôt, avec un contour plus épais que le centre, est donc dépendante des conditions d'évaporation. Pour illustrer ceci, Deegan *et al* [48] ont laissé sécher des gouttes de suspension colloïdales de trois façons différentes (représentées schématiquement sur la figure 2.3) :

- la première a pu sécher normalement, posée sur un substrat de verre à l'air libre.
- la seconde a séché placée sur une colonne, de sorte à ce qu'elle affleure à peine de la surface d'un bain d'eau, garantissant ainsi une évaporation constante le long de l'interface.
- la troisième a été recouverte d'un couvercle percé d'un trou en son centre, de façon à avoir une évaporation maximale au centre de la goutte.

Le résultat est illustré sur la figure 2.4. On constate alors que pour que l'on ait une morphologie de dépôt tel que celui décrit précédemment, avec un anneau plus concentré à la ligne de contact, il faut que la forme de l'interface soit différente de la forme du profil d'évaporation. En effet, le profil de hauteur  $h$  mesure la quantité

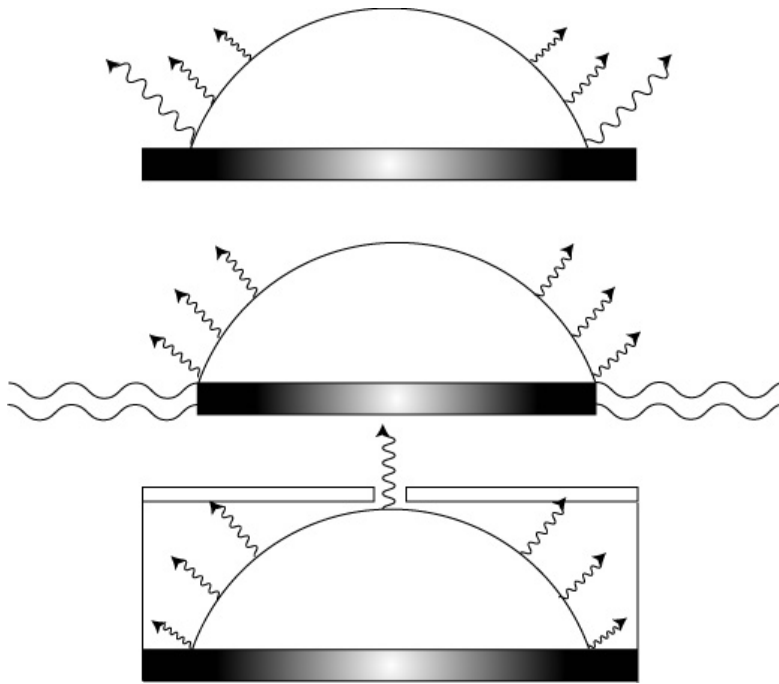


FIGURE 2.3: Différentes conditions de séchage imaginées par Deegan [48]

de particules disponibles, tandis que  $J$  nous donne une idée de la quantité de solvant qui va disparaître par évaporation. Remarquons que la divergence n'est pas nécessaire à la formation d'un anneau, mais va amplifier le phénomène.

On peut également noter l'étude d'Adachi *et al* [49], qui ont mis en évidence le phénomène de stick-slip de la ligne de contact, dont nous reparlerons dans la partie suivante. Dans ce cas, le dépôt est suffisant pour piéger la ligne de contact, mais celle-ci peut se décrocher : on aboutit alors à une série de dépôts circulaires concentriques.



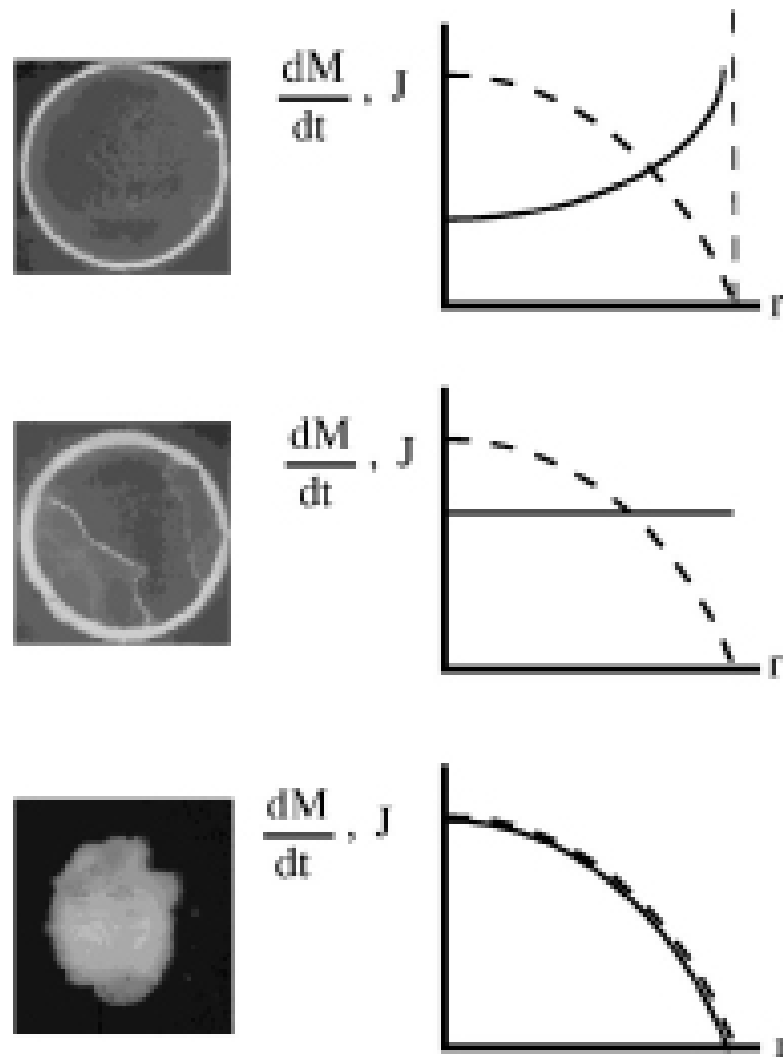


FIGURE 2.4: Résultat des expériences de séchage de Deegan *et al* [48], dans les conditions présentées à la figure 2.3. Sur les graphes est représentée en trait plein le profil d'évaporation, en trait pointillé celui d'épaisseur de liquide : on constate qu'un anneau se forme si le profil d'évaporation est différent de celui d'épaisseur.

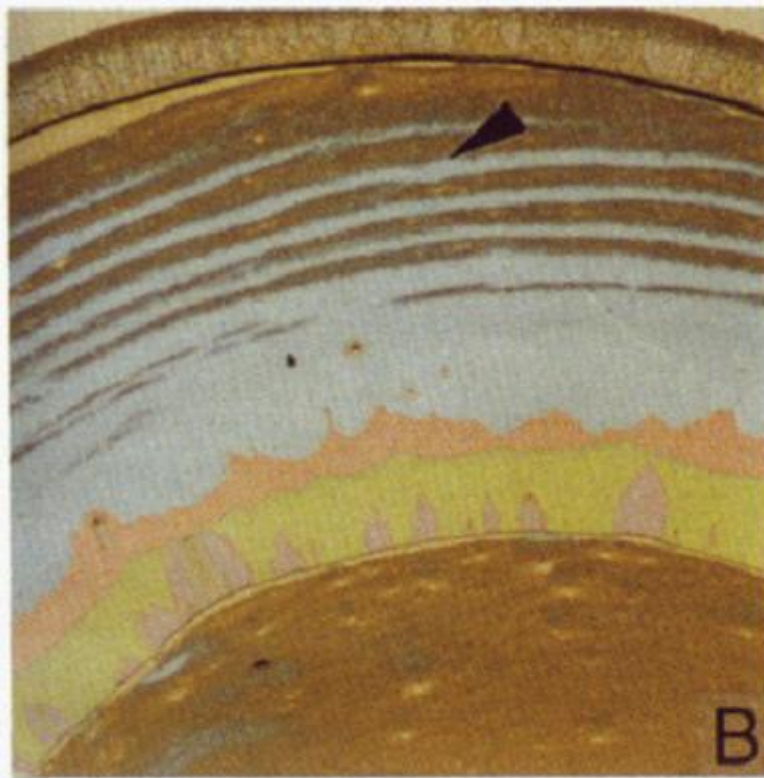


FIGURE 2.5: Visualisation de dépôts concentriques de particules de polystyrène [49]



# Chapitre 3

## Croissance d'un dépôt colloïdal

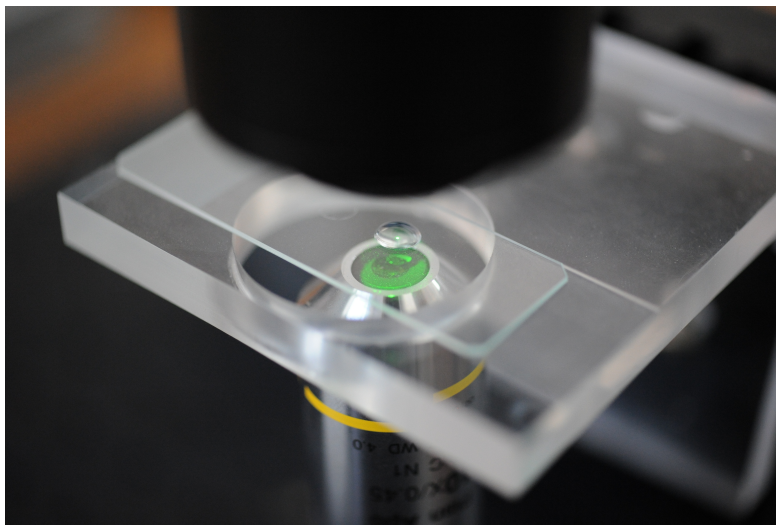


FIGURE 3.1: Dispositif expérimental réalisé au laboratoire MSC.

Les études précédentes ont porté sur le dépôt colloïdal, la fameuse tache de café, mais ont été réalisées uniquement :

- de façon macroscopique, c'est à dire que l'on ne s'intéresse en aucun cas à la structure microscopique éventuelle de ce dépôt
- *a posteriori*, c'est à dire que l'on ne s'intéresse au dépôt qu'une fois celui-ci formé

Nous nous sommes donc attachés à développer une nouvelle façon d'observer la déposition de particules colloïdales en continu et *in situ*. Une première observation a été faite en collaboration avec le laboratoire "Complex Fluids and Interface Physics" de l'University of California, Los Angeles, où nous avons pu une fois sur

place disposer d'un microscope inversé, capable d'être également utilisé en microscopie de fluorescence, au cours d'une mission durant l'été 2008. Une fois de retour à Paris, nous avons construit au laboratoire un microscope inversé, de grossissement  $20\times$ , à l'aide de composants optiques.

Sur la tablette de ce microscope, nous plaçons une lame de verre. Nous voulons étudier une goutte de suspension colloïdale, et ceci nous impose des conditions sur l'état de surface de cette lame : celle-ci doit être propre, afin de ne pas introduire d'impureté dans la suspension ou d'accrocher la ligne de contact sur des défauts macroscopiques, mais sans l'être trop, le verre propre étant mouillant pour l'eau, sous peine de ne plus déposer une gouttelette mais un film qui s'étalera sur l'ensemble de la lame. De plus, dans un souci de reproductibilité, il nous faut trouver un traitement le plus homogène possible. La solution retenue a été d'utiliser des lames de verre neuves, fraîchement sortie de leur emballage. Dans ce cas, l'angle de contact est d'environ  $10^\circ$ .



FIGURE 3.2: Microscope construit au laboratoire MSC

Sur cette lame nous allons déposer plusieurs suspensions. La suspension la plus couramment utilisée (par défaut, sauf mention contraire) est une suspension de particules de silice de 50 nm, concentrées à 2,5%, fabriquée par Klébosol et fournie

par la société A.Z. France.

### 3.1 Différentes phases de croissance

Dans un premier temps, nous nous sommes contentés de l'observation du phénomène. Celui-ci semble se produire en différentes phases, comme illustré par les Figures 3.3, 3.5 et 3.6.

Tout d'abord intervient une très courte phase d'étalement de la goutte de suspension. Puis, un équilibre est atteint, et la ligne de contact est accrochée sur le substrat par l'arrivée des premières particules de silice, amenées par le flux de liquide induit par l'évaporation.

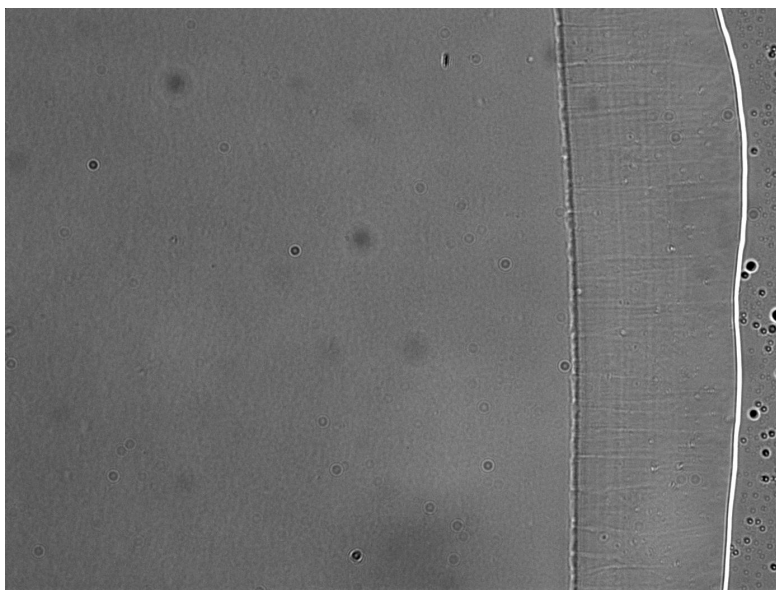


FIGURE 3.3: Observation aux temps courts : à droite, on peut voir le substrat de verre nu, la ligne de contact originelle puis l'apparition d'un dépôt "solide" (observation au microscope  $20\times$ , avec des particules de 50 nm concentrées à 2,5%). L'image montre une surface de  $350\mu\text{m}\times 350\mu\text{m}$ .

Une fois cet équilibre atteint, nous pouvons voir apparaître une ligne, ou plus exactement un front de déposition, comme illustré par la figure 3.3. Ce front marque la délimitation entre la suspension et le dépôt de particules proches de la concentration maximale possible (que l'on notera plus tard  $\Phi_c$ ). Cette ligne de déposition se déplace vers l'intérieur de la goutte, signe que le dépôt grandit en taille. Ce mouvement continue, et nos premières observations semblent indiquer

qu'il s'amplifie : la ligne se meut de plus en plus rapidement. Toutefois, il peut arriver que lors de ce mouvement, on puisse observer des arrêts brusques de la ligne, voire épisodiquement un recul de celle-ci vers la ligne de contact initiale. De plus, nous pouvons, observer des instabilités comme celles visibles sur la Figure 3.4. Ces instabilités rappellent les instabilités vues dans les expériences de solidifications, où un front de solidification peut être comparé à notre front de déposition, et où des motifs similaires sont explicables par la diffusion de particules [50].

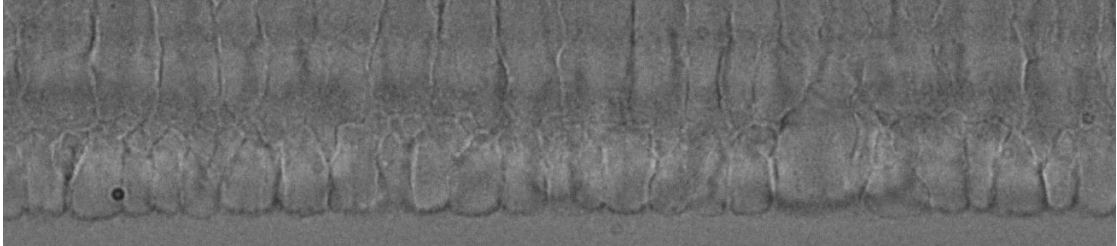


FIGURE 3.4: La ligne de déposition n'est pas homogène, mais présente des "fjords" (observation au  $60\times$  (la hauteur de l'image représente  $5\mu\text{m}$ ), le liquide est en bas).

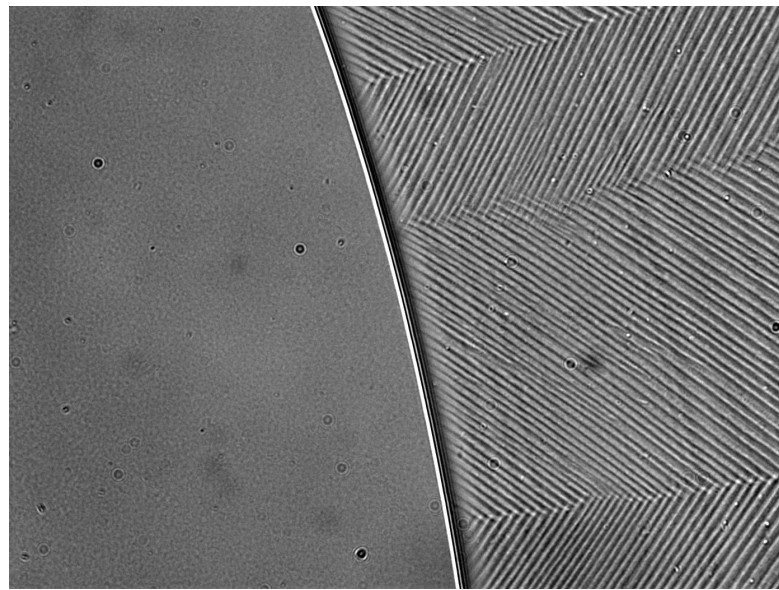


FIGURE 3.5: Suite de l'observation de la figure 3.3 : apparition d'une structure microscopique. L'image montre une surface de  $350\mu\text{m}\times 350\mu\text{m}$ .

Une fois que le dépôt a atteint une taille de plusieurs centaines de microns, sa surface ne paraît plus uniforme, mais semble texturée. Lorsque ce changement



apparaît, ces motifs sont larges, très espacés et relativement irréguliers. Cependant, plus la ligne de déposition avance, plus elle laisse derrière elle un motif régulier et serré, comme le montre la Figure 3.5. Ce motif consiste en des "chevrons", organisés à  $45^\circ$  de la ligne de déposition, et se croisant, formant des domaines d'orientations de tailles différentes. Plus la ligne de déposition avance, plus ces chevrons se rapprochent, jusqu'à devenir indiscernables.

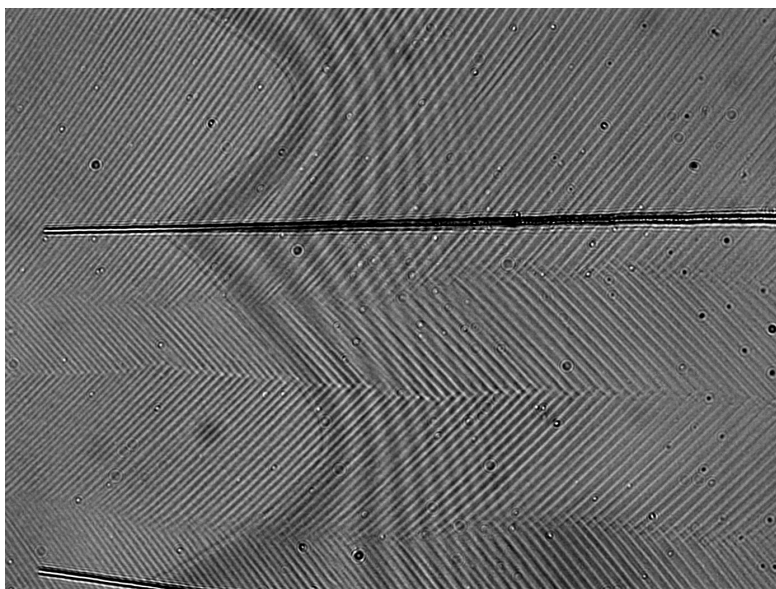


FIGURE 3.6: Observation aux temps longs : des fractures se propagent au sein du dépôt. L'image montre une surface de  $350\mu\text{m} \times 350\mu\text{m}$ .

Enfin, lorsque le dépôt a pris une taille conséquente (de quelques millimètres, il est alors visible à l'œil nu), des fractures apparaissent à sa surface, comme sur la Figure 3.6. Celles-ci partent des environs de la ligne de contact originelle, et se propagent vers le centre de la goutte, de façon radiale, se resserrant de plus en plus. Quelques fractures secondaires peuvent apparaître, mais elles sont peu nombreuses.

Dans le même temps, le dépôt se décolle du substrat. On peut s'en rendre compte à l'œil nu, mais aussi via une observation au microscope : les franges d'interférence apparaissant entre deux fractures, comme sur la Figure 3.6, montrent l'apparition d'une lame d'air entre le dépôt et le substrat, qui s'élargit et se propage elle aussi avec les fractures.



## 3.2 Courbes de taille du dépôt en fonction du temps

A l'aide du microscope, nous pouvons effectuer des mesures plus précises : nous pouvons mesurer la distance séparant la ligne de déposition de la ligne de contact originelle. Ces mesures sont reprises sur le graphe de la Figure 3.7. Une fois tracées dans un graphe aux axes logarithmiques, nous pouvons nous rendre compte de plusieurs choses.

Tout d'abord, les courbes sont très proches les unes des autres, pour quatre expériences différentes. Elles ne se recouvrent pas exactement, en raison de plusieurs éléments. Tout d'abord, nous pouvons voir sur la Figure 3.8 que la ligne de contact ne se déplace pas toujours dans le même sens, et a parfois un mouvement de recul, ce qui peut induire un décalage entre les courbes. Mais surtout, le protocole expérimental a un défaut intrinsèque : une fois la gouttelette de suspension colloïdale déposée, il nous faut trouver la ligne de contact, puis mettre au point dessus. Cela prend un temps difficilement quantifiable, et pose donc le problème de l'origine du temps dans nos courbes, qui va jouer pour beaucoup dans le décalage. Enfin, le taux d'évaporation  $J_0$  est difficilement mesurable, et l'angle de contact  $\theta$  n'est pas suivi au cours de l'expérience, ce qui peut poser des problèmes au moment de confronter ces expériences avec un modèle théorique.

Toutefois, nous pouvons observer un comportement général. Tout d'abord, comme nous l'avons observé précédemment, le dépôt croit effectivement de plus en plus vite. Au vu des courbes, nous pouvons même préciser qu'aux temps courts, les courbes semblent, en représentation logarithmique, linéaires, puis croître de façon non linéaire.

Nous reviendrons sur chacun de ces aspects de la déposition plus en détail par la suite.

Enfin, nous pouvons également tenter de faire varier un paramètre de l'expérience : dans notre cas, nous avons choisi de faire varier la concentration, comme montré sur la Figure 3.9. Nous avons choisi soit de diluer deux fois la solution de référence, soit d'en utiliser une deux fois plus concentrée. Ainsi, nous pouvons voir que la concentration semble jouer un rôle important aux temps courts, mais beaucoup moins au temps longs.

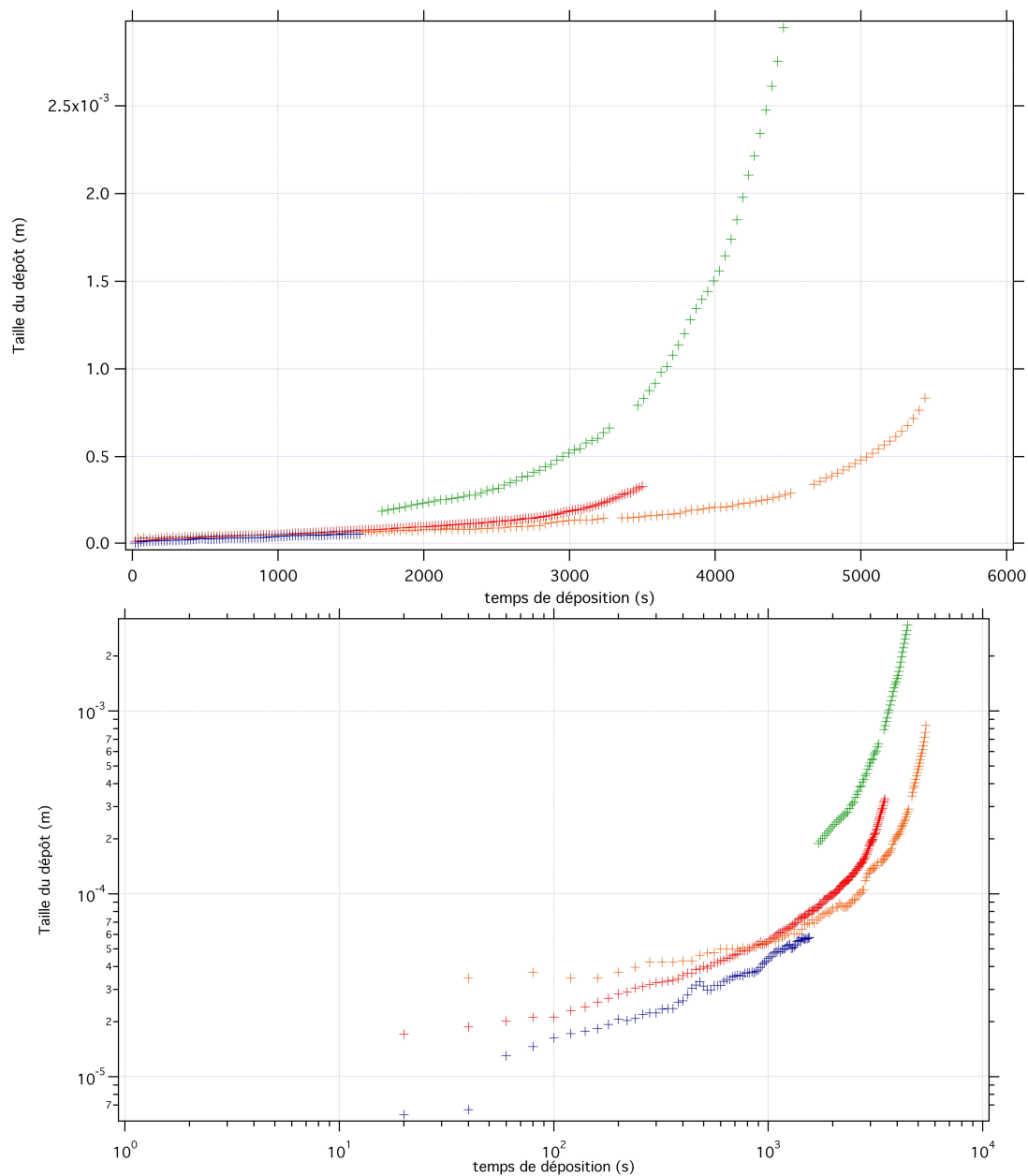


FIGURE 3.7: Plusieurs mesures de la taille du dépôt en fonction du temps. Ces mesures sont effectuées avec différents objectifs (la courbe bleue est obtenue avec l'objectif 60x, les orange et rouge avec l'objectif 40x, et la verte avec l'objectif 20x), afin d'avoir des gammes de mesures différentes. Les solutions utilisées sont des solutions de particules de 50 nm concentrées à 2,5%.

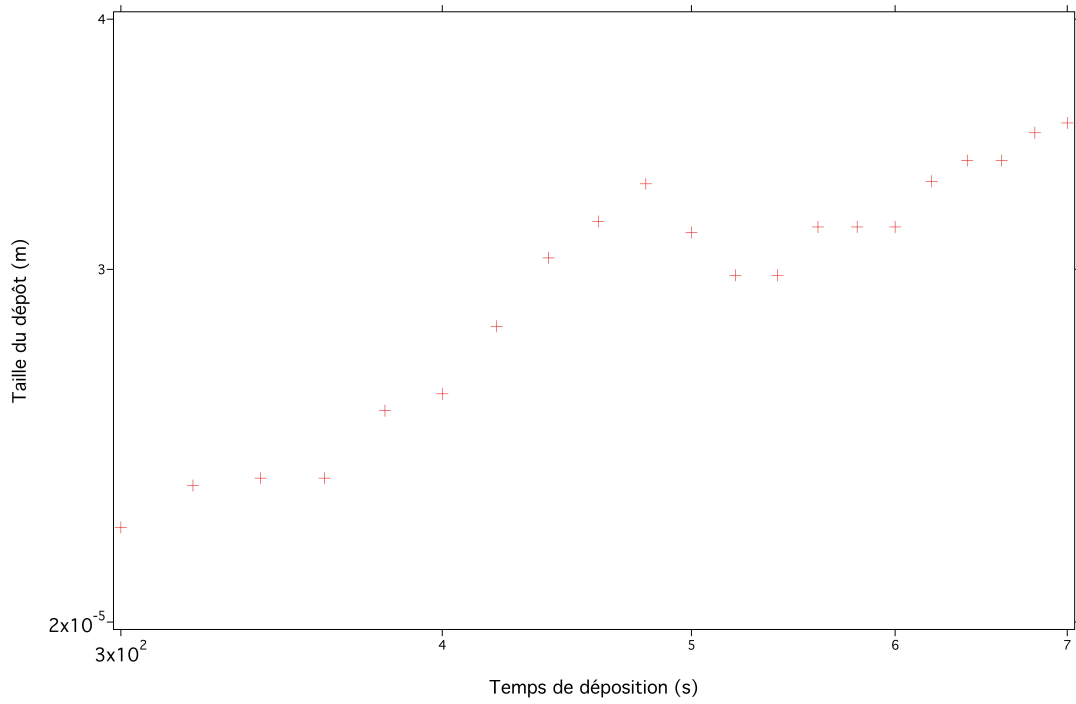


FIGURE 3.8: Mesure de la taille du dépôt en fonction du temps : mise en évidence de l'irrégularité du mouvement de la ligne de contact.

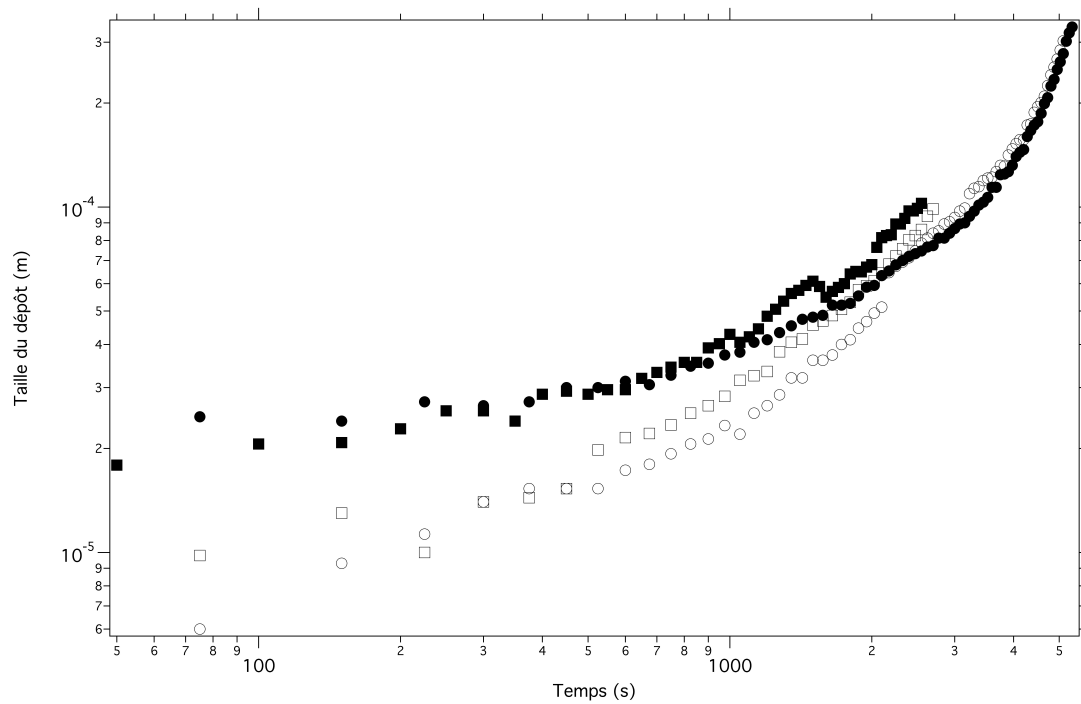


FIGURE 3.9: Mesures de la taille du dépôt en fonction du temps : effet de la concentration. Les symboles vides ont été obtenus pour des concentrations de 1,25%, les symboles pleins pour des concentrations de 5%. Un objectif différent a été utilisé pour les différentes expériences : les ronds ont été observés à l'objectif 20x, les carrés au 60x.



# Chapitre 4

## Microscopie de fluorescence

Le microscope utilisé à U.C.L.A. nous a permis également de tirer profit d'une autre technique : la microscopie de fluorescence. Ainsi, nous avons pu utiliser un solvant mélangé à un colorant fluorescent, ou des particules colloïdales fluorescentes.

La première de ces possibilités ne nous apprend malheureusement que très peu de chose. Nous pouvons juste apprendre qu'à l'intérieur du dépôt, il reste du solvant, qui s'évapore au fur et à mesure du temps de séchage. Toutefois, puisque la teinture utilisée perd rapidement ses facultés de fluorescence, nous ne pouvons pas obtenir d'informations quantitatives sur ce phénomène. Au bout de quelques minutes, le phénomène de *bleaching* fait que l'on ne peut observer une même région que quelques minutes, avec une dérive importante de l'intensité de fluorescence, alors que le séchage a lieu pendant presque une heure. En revanche, la seconde approche se révèle plus riche.

### 4.1 Des recirculations

La première expérience réalisée consiste en l'observation de particules fluorescentes, d'une taille de  $3 \mu\text{m}$ , concentrées à 1%. Ces particules sont suffisamment grandes pour pouvoir être distinguées à l'objectif du microscope, même lorsqu'il s'agit d'un objectif 2x, comme sur la figure (4.1). Nous pouvons ainsi suivre le trajet de ces particules au cours du temps, et nous avons pu constater que la direction du mouvement de celles-ci n'était pas homogène. Au contraire, on trouve deux types de particules :

- celles qui ont un mouvement centrifuge, vers la ligne de contact, vers la singularité d'évaporation
- celles qui ont un mouvement centripète, fuyant la singularité d'évaporation



FIGURE 4.1: Observation de particules fluorescentes, de  $3 \mu\text{m}$  de diamètre concentrées à 1% au microscope à fluorescence, avec un objectif  $2\times$ . L'image montre une surface de  $3.5 \text{ mm} \times 3.5 \text{ mm}$ .

Nous avons donc au sein de notre goutte des recirculations, qui peuvent être dues à un effet Marangoni. En effet, puisque l'évaporation présente une singularité à la ligne de contact, nous aurons par voie de conséquence une différence de température entre le centre de la goutte et la ligne triple [51]. Cette différence de température induit une différence de tension de surface (ces deux grandeurs étant liées), et nous pouvons donc observer des recirculations dues à cette différence. La possibilité d'un tel effet fait encore débat, le substrat et sa conductivité thermique (ou son épaisseur) semblant jouer un rôle important [51–53].

Afin d'illustrer ces recirculations, nous pouvons utiliser la technique de PIV (Particle Image Velocimetry). Cette technique consiste à repérer les particules, et à calculer leurs déplacements entre deux images par cross-corrélation (recherche des maxima du taux de corrélation spatial entre deux images). On peut ainsi avoir des informations sur le champ de vitesse, dans notre cas comme sur la figure (4.2). Sur cette figure on peut apercevoir des flèches pointant vers le centre et vers l'extérieur de la goutte, conformément aux observations vidéos.

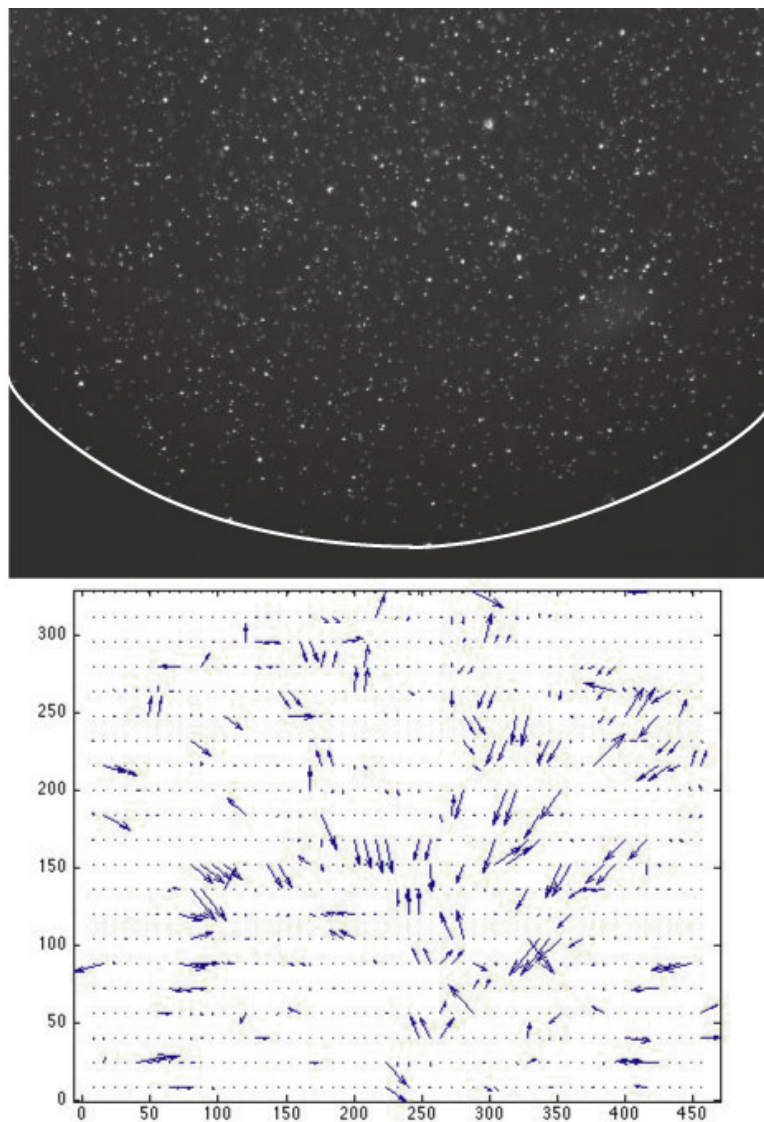


FIGURE 4.2: Utilisation de la PIV : nous pouvons apercevoir deux types de flèches, indiquant deux types de mouvement, centrifuge et centripète. La ligne de contact originale a été ajoutée en blanc. Les conditions expérimentales sont les mêmes qu'à la figure 4.1.

## 4.2 Deux types de croissance

L'autre expérience a été conduite en utilisant des particules fluorescentes de 50nm de diamètre, concentrées elles aussi à 1%. De ce fait, nous ne pouvons plus



distinguer les particules, mais nous pouvons avoir un renseignement sur la forme du dépôt : l'intensité observée est proportionnelle au nombre de particules fluorescentes. Si l'on considère que leur concentration est fixe une fois que le dépôt solide est constitué, nous avons alors proportionnalité entre intensité du signal lumineux et hauteur du dépôt. Sur la figure (4.3) sont affichés :

- l'image vue au microscope, en haut à gauche
- la soustraction de l'image précédente à l'image actuelle en haut à droite
- la reconstruction en trois dimensions de l'image en bas à gauche
- la reconstruction en trois dimensions de la soustraction en bas à droite

et cela en trois instants différents : en tout début d'expérience, 400s après le début de l'expérience et juste avant l'apparition de fractures, soit 5600s après le début.

On peut alors voir, en observant la soustraction d'une image à celle qui la suit, que l'on observe deux phénomènes :

- aux temps courts, on constate que les plus fortes intensités (là où le plus de changements se produisent) sont situées le long de la ligne de contact initiale.
- aux temps longs, les plus fortes intensités se détachent de la ligne de contact originale, et se déplacent vers l'intérieur de la goutte. Cela correspond aussi à une accélération prononcée du front de déposition.

Pour mieux comprendre ce à quoi correspondent ces deux phases, nous pouvons aussi représenter, le long d'une ligne, l'intensité observée en fonction du temps, ce qui nous donne la figure 4.4. On retrouve là encore deux modes de croissance, de la même façon que dans l'expérience précédente, que l'on peut dès lors affiner quelque peu :

- aux temps courts, on constate une augmentation de la quantité maximale de fluorescence observée, ce qui signifie que le dépôt gagne en nombre de particules et donc, si l'on considère que ce dépôt à une concentration fixe  $\Phi_c$ , en hauteur. On constate également que le profil de fluorescence forme aux abords de la ligne de contact un angle fixe : le dépôt se forme comme si les particules remplissaient un coin liquide dont l'angle de contact varie peu. De plus, l'espacement entre les différentes mesures (séparées d'un intervalle fixe de 200s) semble régulier.
- aux temps longs, un maximum dans la fluorescence est atteint. La construction du dépôt se fait alors à partir du coin formé, avec une hauteur qui décroît au fur et à mesure que l'on se rapproche du centre de la goutte. De plus, on constate que l'espacement entre les différentes traces issues des différentes mesures augmente significativement : on retrouve l'accélération du mouvement du front de séchage précédemment observé.

De ces différentes observations, que ce soit en microscopie optique ou en microscopie de fluorescence, nous pouvons conclure que la phase initiale de déposition, avant l'apparition d'éventuelles structures ou fractures, se fait en deux temps :

tout d'abord les particules se comportent comme si elles remplissaient un coin liquide, puis le manque de particules les pousse à se déposer avec une hauteur d'autant plus faible que l'on se trouve proche du centre de la goutte. Toutefois, si la microscopie de fluorescence nous renseigne sur le nombre de particules à une certaine distance de la ligne de contact, elle ne nous donne pas d'indication sur la répartition de ces particules sur la hauteur : elles peuvent former une "peau" à l'interface liquide/vapeur, ou au contraire un dépôt à l'interface liquide/substrat. Il est néanmoins beaucoup plus probable que les particules aillent vers l'interface liquide/vapeur, étant donné qu'il s'agit de l'endroit où se fait l'appauvrissement en solvant.

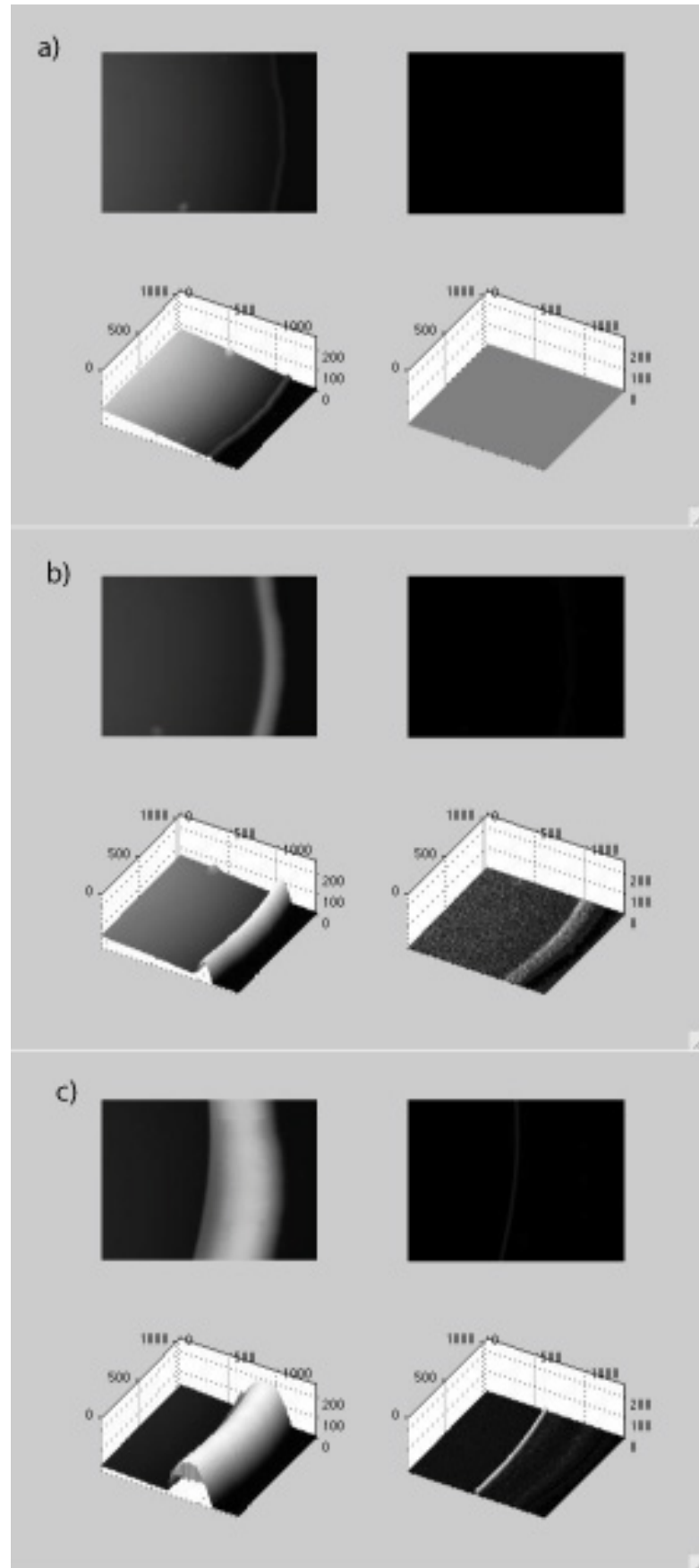


FIGURE 4.3: Reconstruction du profil 3D du dépôt grâce à l'intensité de fluorescence. Les conditions expérimentales sont les mêmes qu'à la figure 4.1. Chaque image montre une surface de  $700\mu\text{m} \times 700\mu\text{m}$ .

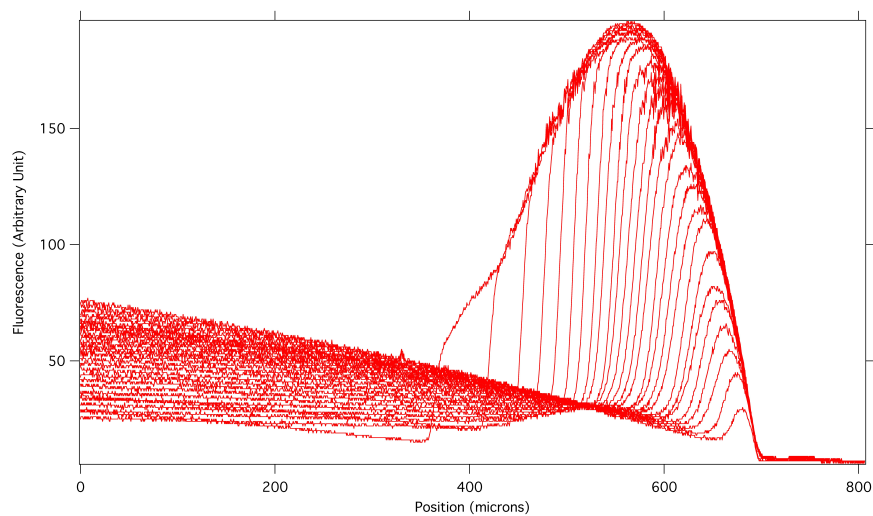


FIGURE 4.4: Intensité de fluorescence d'une ligne, en fonction de la position. Chaque courbe est décalée de 200s.

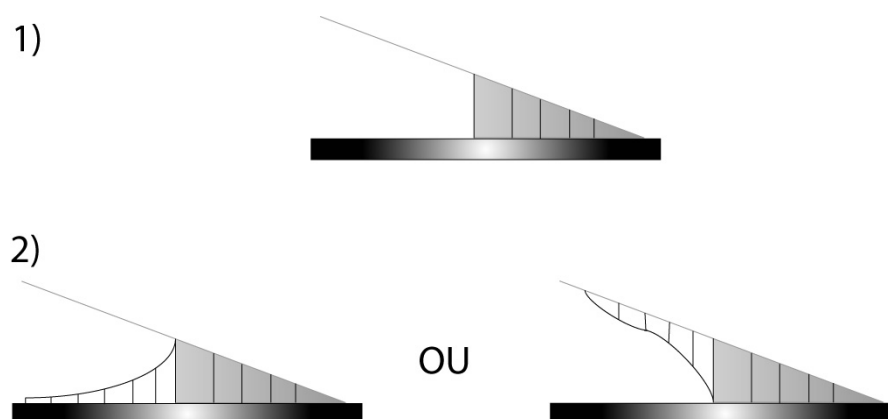


FIGURE 4.5: Interprétation des deux modes de croissance correspondant à la figure 4.4. Nous ne pouvons en principe pas choisir entre les deux interprétations pour le deuxième mode, mais celle de droite est plus probable.



# Chapitre 5

## Modèles théoriques

Nous pouvons tenter de modéliser ce qui se produit au tout début de l'expérience, juste après que la ligne de contact soit accrochée au substrat par les particules colloïdales.

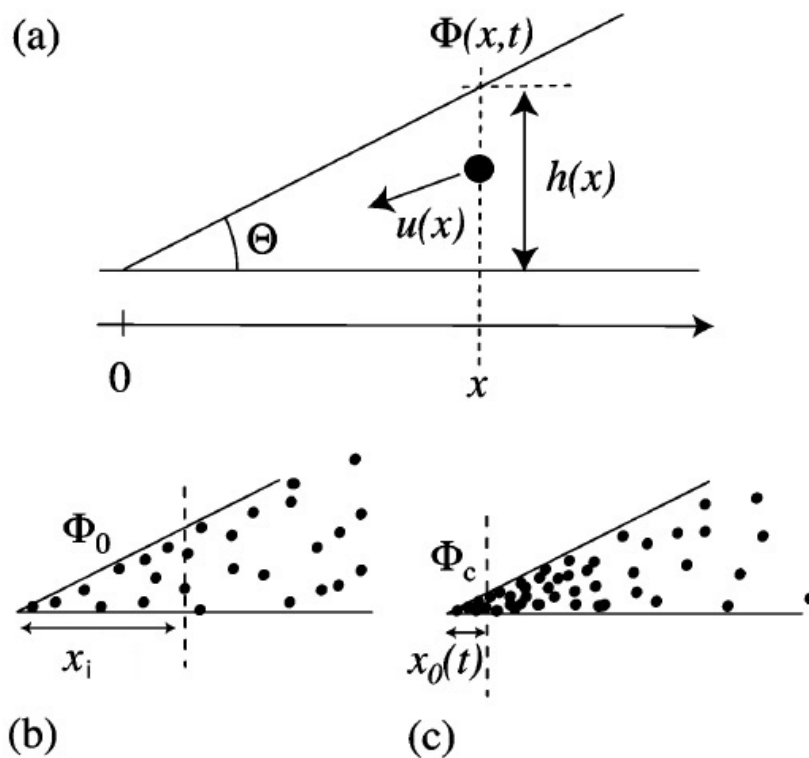


FIGURE 5.1: Modèle du système et notations employées

Nous allons donc supposer une goutte de suspension colloïdale, de concentration

initiale  $\Phi_0$ . Cette goutte aura, à proximité de la ligne de contact, une interface avec l'air environnant et avec le substrat telles qu'elle prendra la forme d'un coin liquide, avec un angle de contact  $\theta$ . De plus, on considérera que les particules ne peuvent s'empiler avec une concentration supérieure à  $\Phi_c$ .

## 5.1 Modèle existant

Un premier modèle pour décrire ce phénomène a été proposé par Emmanuelle Rio *et al* [3], dans le cadre de l'étude du *stick-slip* d'une suspension colloïdale en avancée. Ce modèle suppose une évaporation du même type que celle proposée par Deegan, c'est à dire que  $J(x) = J_0 x^{-\frac{1}{2}}$ . Il comporte plusieurs hypothèses :

- la diffusion est négligée devant la convection
- les effets de conductivité thermique pouvant donner des instabilités de Marangoni sont négligés. Bien que dans le cas de l'eau, la présence d'impuretés va à l'encontre de cet effet [52], nous l'avons tout de même observé grâce à la microscopie de fluorescence. Toutefois, dans une première approche, nous négligerons cet effet, et l'intégrerons si notre modèle n'est pas une représentation convenable des expériences.
- l'évaporation n'est pas altérée par l'accumulation de particules
- l'angle de contact  $\theta$  est petit devant  $\pi/2$

On peut assez facilement justifier la première approximation : pour cela, il convient de comparer les temps caractéristiques de convection  $t_{\text{con}}$  et de diffusion  $t_{\text{diff}}$ . Or :

$$t_{\text{con}} \approx \frac{x}{U} \approx \frac{x}{J_0 x^{-\frac{1}{2}}} \quad (5.1)$$

et :

$$t_{\text{diff}} \approx \frac{x^2}{D} \quad (5.2)$$

Pour que notre approximation soit valable, il faut que  $t_{\text{diff}} \gg t_{\text{con}}$ , ce qui signifie :

$$\frac{D}{x^2} \gg J_0 x^{-\frac{3}{2}} \quad (5.3)$$

soit :

$$x \ll \left( \frac{D}{J_0} \right)^2 \quad (5.4)$$

Ce qui donne, avec les valeurs numériques usuelles,

$$x \ll 10^8 \text{m} \quad (5.5)$$

Il est alors évident que dans nos conditions (notre laboratoire ne nous permettant pas d'observer des gouttelettes d'une telle taille), nous pouvons négliger la diffusion.

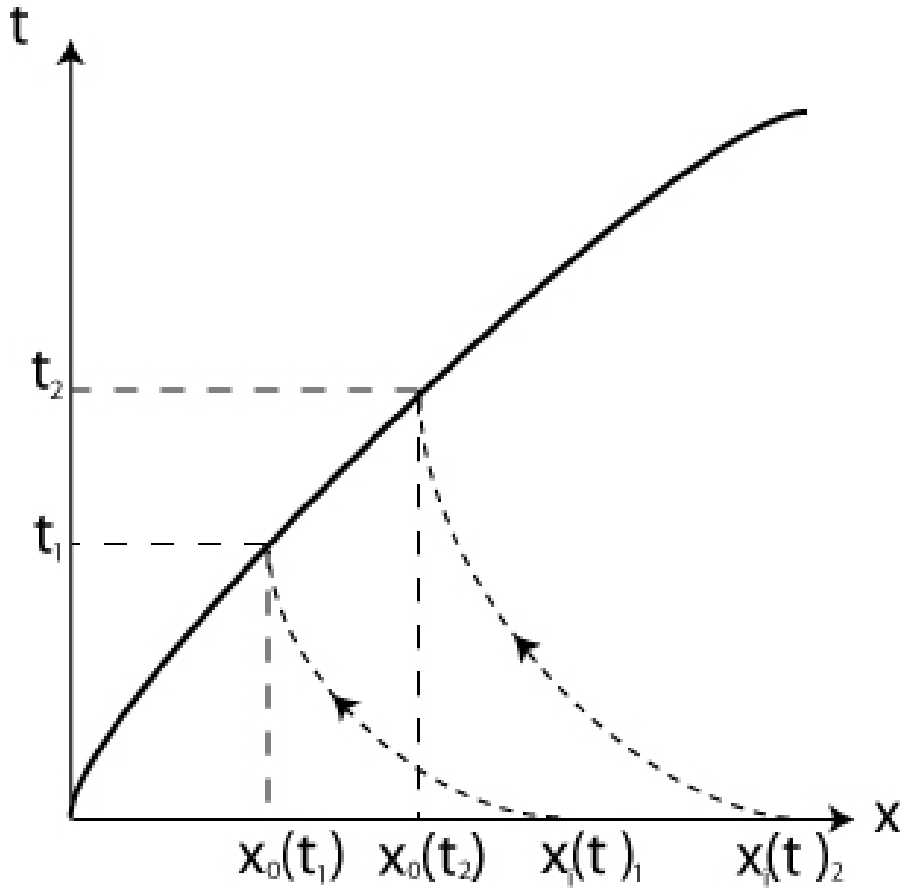


FIGURE 5.2: Illustration des notations

Dans ces conditions, le flux de liquide amenant les particules à la ligne de contact n'est autre que le flux d'évaporation, la trajectoire d'une particule  $x_p(t)$  est donc soumise à :

$$\frac{dx_p}{dt} = \langle U \rangle \approx \frac{1}{h} \int_0^{x_p} \frac{J_0}{\sqrt{x}} dx \quad (5.6)$$

soit, avec  $h \approx \theta x$  :

$$\frac{dx_p}{dt} = \frac{J_0}{\theta} x_p^{-\frac{1}{2}} \quad (5.7)$$

Ce qui s'intègre en :

$$x_p(t) = \left( -\frac{3}{2} J_0 t + x_p(0)^{\frac{3}{2}} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{1}{\theta^{\frac{2}{3}}} \quad (5.8)$$

Le dépôt solide a lui une taille  $x_0(t)$ , et son extrémité est formé des particules pour lesquelles :

$$x_0(t) = x_p(t) \quad (5.9)$$



et qui sont donc issues de la portion  $[0, x_i(t)]$  telle que :

$$x_i(t) = x_p(0) = \left( \frac{3}{2} J_0 t + x_p(t)^{\frac{3}{2}} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{1}{\theta^{\frac{2}{3}}} \quad (5.10)$$

Cette longueur  $x_i(t)$  représentera une longueur de captation, toutes les particules se trouvant dans  $[0, x_i(t)]$  à  $t = 0$  seront dans le dépôt au temps  $t$  (voir la figure 5.2).

En sus, nous pouvons écrire une équation de conservation des particules :

$$\Phi_i \theta x(0)^2 = \Phi(t) \theta x_p(t)^2 \quad (5.11)$$

Où dans ce cas,  $\Phi_i$  et  $\Phi(t)$  sont des concentrations moyennées, respectivement sur les intervalles  $[0, x(0)]$  et  $[0, x(t)]$ . Mais ces moyennes ne sont en générales pas significatives, puisque l'évaporation va créer un gradient de concentration de particules. Cependant, il existe deux situations où ces moyennes ont un sens :

- à  $t = 0$ , on suppose que la solution est homogène au moment où elle s'accroche sur le substrat
- une fois la concentration  $\Phi_c$  atteinte, on se trouve alors dans un dépôt solide de particules, de taille  $x_0$

On peut alors écrire, pour une équation de conservation, concernant toutes les particules se trouvant dans le dépôt solide au temps  $t$  :

$$\Phi_0 \Theta x_i^2 = \Phi_c \Theta x_0(t)^2 \quad (5.12)$$

ce qui, combiné avec l'équation (5.8), nous donne la taille du dépôt solide en fonction du temps :

$$x_0(t) = \left( \frac{3J_0}{2\theta \left( \frac{\Phi_c}{\Phi_0}^{\frac{3}{4}} - 1 \right)} \right)^{\frac{2}{3}} t^{\frac{2}{3}} \quad (5.13)$$

Ce résultat peut en partie se retrouver grâce à une analyse dimensionnelle. En effet, on a :

$$[J_0] = L^{\frac{3}{2}} T^{-1} \quad (5.14)$$

$$[t] = T \quad (5.15)$$

Si l'on suppose que l'on a  $x_0 = f(J_0, t)$ , alors il vient que :

$$x_0 \propto (J_0 t)^{\frac{2}{3}} \quad (5.16)$$

## 5.2 Modèle à singularité mobile

Le modèle présenté suppose que l'évaporation n'est pas affectée par le dépôt solide en train de se former. Toutefois, on peut raisonnablement penser qu'entre  $x = 0$  et  $x = x_0$ , l'évaporation est considérablement ralentie, le liquide devant s'écouler à travers le dépôt solide. On peut alors supposer que l'évaporation gardera une singularité, mais que celle-ci sera localisée sur le front de séchage, à l'extrémité du dépôt, et que l'on aura un flux d'évaporation de la forme :

$$J(x, t) = J_0 (x - x_0(t))^{-\frac{1}{2}} \quad (5.17)$$

Dans ce cas, la vitesse moyennée sur la hauteur des particules  $U(x) = \frac{dx}{dt}$  suivra la loi :

$$2J_0 \sqrt{x - x_0(t)} = \theta x U(x) \quad (5.18)$$

Nous allons alors faire un changement de variable dans l'équation (5.18), en introduisant la variable  $\xi(t) = x - x_0(t)$ , ce qui nous donnera une nouvelle équation :

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{2J_0}{\theta} \frac{\sqrt{\xi}}{\xi + x_0} \quad (5.19)$$

Nous allons maintenant faire une approximation supplémentaire : celle d'une croissance lente du dépôt devant la vitesse du liquide. Cette approximation peut être confirmée par l'expérience, dans le cas où les particules sont suivables une à une (grâce à la microscopie à fluorescence, par exemple), où l'on voit que les particules libres se déplacent très rapidement dans le liquide : leur vitesse est de l'ordre de  $1 \text{ mm.s}^{-1}$ , là où le dépôt grandit à une vitesse d'environ  $1 \text{ }\mu\text{m.s}^{-1}$ . Cela se traduit mathématiquement par  $\frac{dx_0}{dt} \ll \frac{dx}{dt}$ , et dans (5.19) par :

$$\frac{\xi + x_0}{\sqrt{\xi}} d\xi = -\frac{2J_0}{\theta} dt \quad (5.20)$$

Il nous reste alors à intégrer (5.20) entre  $t = 0$  et  $t$ , pour une particule partant de  $x(0)(t)$  et arrivant en  $x_0(t)$ , ou en utilisant la variable  $\xi$  :

$$\begin{aligned} -\xi(0) &= x(0) - x_0(t) = \left(\sqrt{\frac{\Phi_c}{\Phi_0}} - 1\right) x_0(t) \\ -\xi(t) &= x_0(t) - x_0(t) = 0 \end{aligned}$$

L'intégration entre ces bornes nous permet alors d'écrire :

$$x_0(t) = \left( \frac{\frac{J_0}{\theta}}{\frac{1}{3} \left(\sqrt{\frac{\Phi_c}{\Phi_0}} - 1\right)^{\frac{3}{2}} + \left(\sqrt{\frac{\Phi_c}{\Phi_0}} - 1\right)^{\frac{1}{2}}} \right)^{\frac{2}{3}} t^{\frac{2}{3}} \quad (5.21)$$

On remarquera que la puissance de  $t$  ne varie pas entre notre modèle et le modèle à singularité fixe. Seul change le préfacteur, ce qui est conforme à l'analyse dimensionnelle.

### 5.3 Modèle à angle de contact variable

Le modèle précédent représente une avancée, toutefois, il ne rend pas tout à fait compte de la géométrie expérimentale de notre problème. En effet, les deux modèles font l'hypothèse d'un coin liquide, relié à un réservoir de suspension colloïdale infini. Dans notre problème, celui d'une goutte posée sur un substrat, ce réservoir n'est pas infini, et cela a une conséquence pratique : l'angle  $\theta$  décroît au cours du temps. Nous allons donc tenter de prendre en compte cette variation, pour le cas d'une goutte dont la ligne de contact accrochée est un cercle de rayon  $R$ . Dans ce cas, nous pouvons utiliser la perte de volume  $V$  calculée par Deegan, proportionnelle au rayon de la goutte  $R$ , avec  $V_0$ ,  $R_0$  et  $\theta_0$  respectivement les volume, rayon et angle de contact initiaux de la goutte de suspension :

$$V = \frac{\pi}{4} R^3 \theta \quad (5.22)$$

$$V = V_0 - 2\pi J_O R t \quad (5.23)$$

On peut donc en déduire l'angle de contact  $\theta(t)$  au cours du temps :

$$\theta(t) = \theta_0 - 8R^{-\frac{3}{2}} J_O t \quad (5.24)$$

Cette condition modifie l'intégration de l'équation (5.20) pour aboutir à la formule :

$$x_0(t) = -\Psi \ln \left( \theta_0 - 8R^{-\frac{3}{2}} J_O t \right)^{\frac{2}{3}} \quad (5.25)$$

où :

$$\Psi = \left( \frac{1}{8R^{-\frac{3}{2}} \left( \frac{1}{3} \left( \sqrt{\frac{\Phi_c}{\Phi_0}} - 1 \right)^{\frac{3}{2}} + \left( \sqrt{\frac{\Phi_c}{\Phi_0}} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \right)} \right)^{\frac{2}{3}}$$

En pratique, la variation de  $\theta$  est très faible, toutefois ce modèle peut être appliqué dans des cas où l'angle de contact varie avec une plus grande ampleur.

### 5.4 Limites du modèle

Si l'on veut adapter notre modèle à l'expérience, il faut de plus se rappeler de quelque chose : nous sommes dans un problème concernant une goutte, avec une symétrie de révolution, et de rayon  $R$  : il n'est alors plus cohérent de considérer des positions initiales situées à une distance supérieures à  $R$  de la ligne de contact.

Cela nous donnera donc une limite théorique au dépôt  $x_{0_{\max}}$  que peut prédire notre modèle, et qui nous est donnée par le bilan de particules :

$$\Phi_0 \Theta R = \Phi_c \Theta x_{0_{\max}}^2 \quad (5.26)$$

Ce qui correspond à :

$$x_{0_{\max}} = R \sqrt{\frac{\Phi_0}{\Phi_c}} \quad (5.27)$$

Dans nos expériences, nous avons généralement :

$$\frac{\Phi_0}{\Phi_c} = \frac{0,025}{0,64} \approx 0,04 \quad (5.28)$$

soit :

$$\sqrt{\frac{\Phi_0}{\Phi_c}} \approx 0,2 \quad (5.29)$$

et donc, pour des gouttes de 3 mm de rayon :

$$x_{0_{\max}} \approx 600 \mu\text{m} \quad (5.30)$$

Nous pouvons constater sur la figure 3.7 que lorsque nous sortons de cette gamme, le dépôt croît significativement plus rapidement.

## 5.5 Vérification du modèle

Pour vérifier notre modèle, on peut reprendre les données obtenues précédemment. Néanmoins, on s'intéressera cette fois à la quantité  $x^{\frac{3}{2}}$ , qui est prédite par notre modèle comme étant linéaire avec le temps  $t$ . La figure 5.3 nous montre que cette quantité est effectivement linéaire en  $t$ , si l'on excepte les "accidents", les moments où la ligne de contact semble reculer. De plus, cette linéarité s'estompe une fois que le dépôt a atteint une taille de l'ordre de  $10^{-4}$  m. Cette mesure est plus petite que la valeur prédite par notre limite (pour se repérer sur la figure 5.3,  $(6 \times 10^{-4})^{\frac{3}{2}} \approx 4 \times 10^{-6}$ ), ce qui indique qu'il faut soit prendre en compte la variation de l'angle de contact, soit la raréfaction des particules.

De plus, le préfacteur est ici d'environ  $0,5 \times 10^{-9}$  USI. Or, en utilisant les approximations  $J_0 \approx 10^{-9} \text{m}^{\frac{3}{2}} \text{s}^{-1}$  et  $\theta \approx 10^\circ$ , on a pour estimation pour ce préfacteur de  $10^{-9}$  USI : nous avons donc le bon ordre de grandeur.

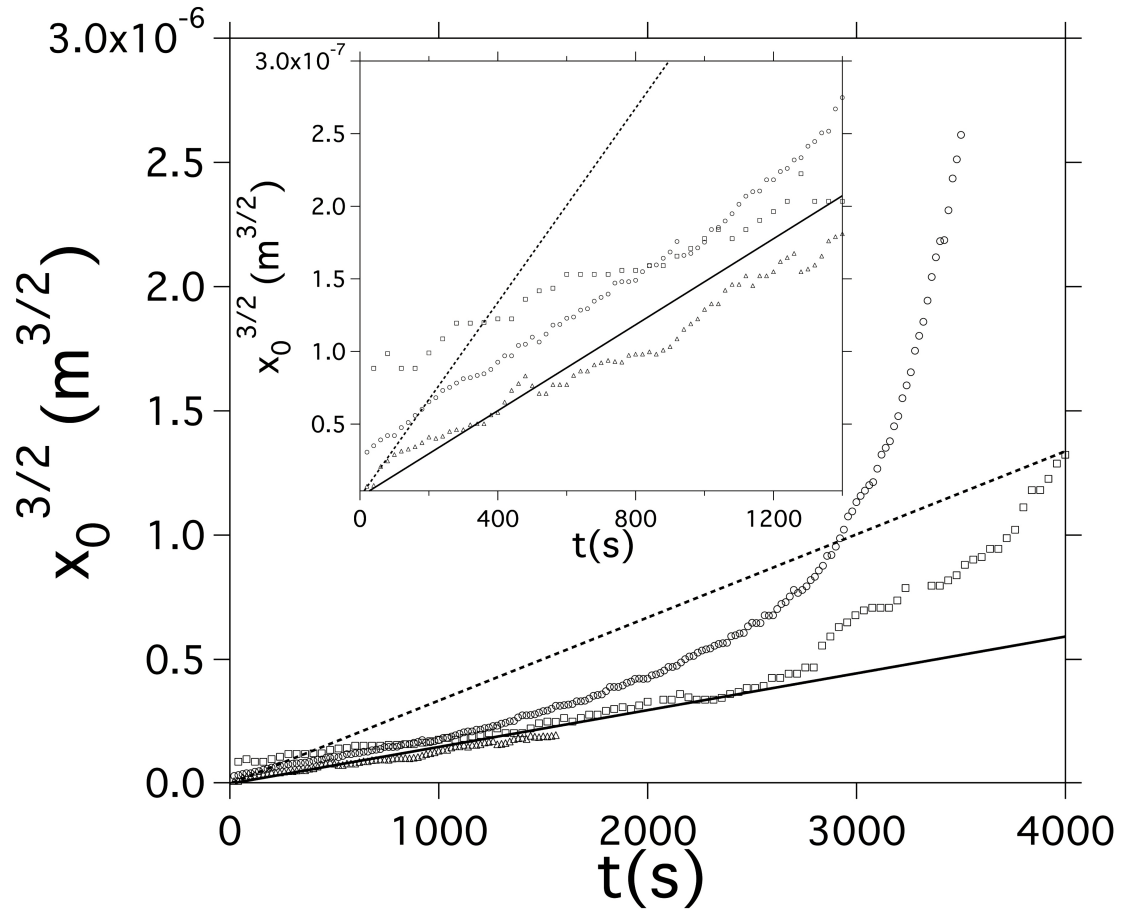


FIGURE 5.3: Vérification expérimentale du modèle. On peut noter le comportement linéaire aux temps courts.

# Chapitre 6

## Considérations sur l'origine des motifs

### 6.1 Observations

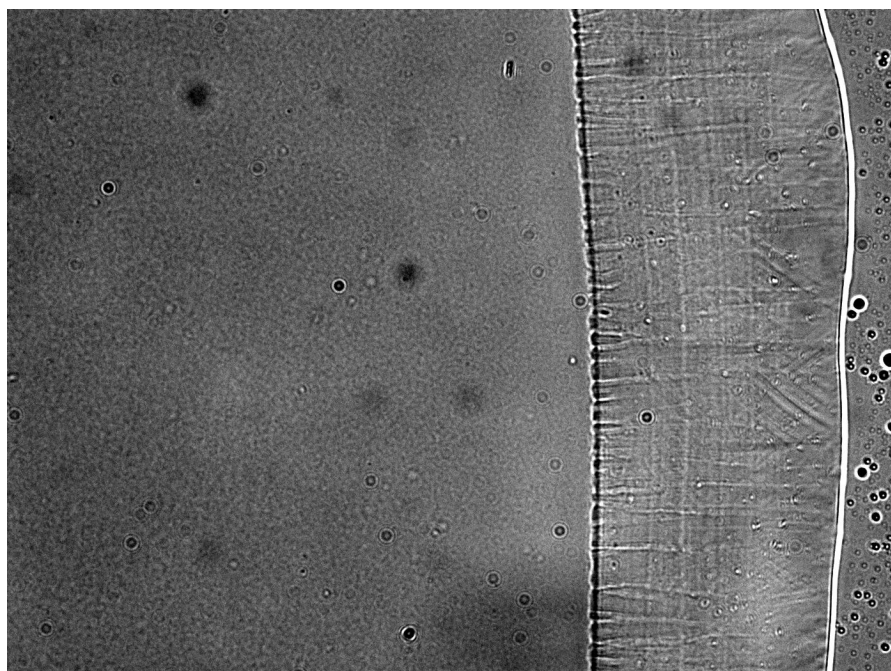


FIGURE 6.1: Apparition des stries, à proximité de la ligne de contact originale. Photo prise à l'objectif  $20\times$  pour des particules de 50 nm concentrées à 2,5%, après 800s. L'image montre une surface de  $350\mu\text{m}\times 350\mu\text{m}$ .

Au cours du séchage et de la déposition, le dépôt ne reste pas uniforme, mais

montre des changements d'aspects. Outre les instabilités déjà évoquées visibles au niveau du front de déposition apparaissent des motifs qui, malgré leur irrégularité initiale, deviennent de plus en plus réguliers. Ces motifs consistent en des stries, inclinées à  $45^\circ$  de la ligne de contact, avec deux orientations possibles. L'observation de l'apparition de ces motifs nous renseigne sur leur origine au sein de notre système : elles commencent par apparaître à proximité de la ligne de contact originelle, comme sur la figure 6.1, et se propagent vers le front de déposition. Elles finissent par le rattraper, et donner l'illusion de croître à partir de ce dernier.

L'observation de ces motifs est rendue difficile par la fragilité du dépôt une fois sec, en raison de l'apparition de fractures et d'un phénomène de délamination, déjà évoqués et dont nous reparlerons plus loin. Toutefois, nous avons pu observer ces dépôts au microscope à force atomique (AFM), pour obtenir la figure 6.2. Le profil de hauteur de l'échantillon présenté sur cette figure nous montre une succession de sommets, pouvant évoquer une suite de montagnes et de vallées.

Enfin, ces motifs ont été observés pour des particules de 50 nm, ainsi que pour des particules de 25 nm lorsque leur concentration était supérieure à 2,5%.

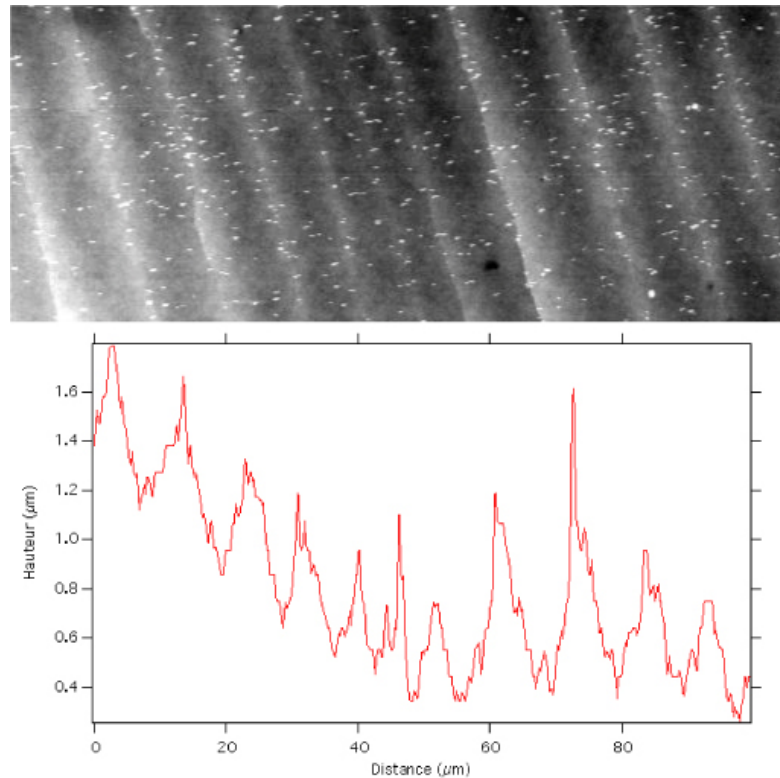


FIGURE 6.2: Observation des stries au microscope à force atomique (AFM) et profil de hauteur (la largeur de l'image est de  $100 \mu\text{m}$ ).

## 6.2 Flambage ou fluage d'un matériau sous contrainte ?

Au fur et à mesure que le temps s'écoule, le dépôt, c'est à dire la partie située entre le front de déposition et la ligne de contact originelle, continue à sécher : le solvant retenu entre les particules s'évapore. Ce dépôt est de plus accroché au substrat solide : en raison de sa perte de volume, il se trouve donc sous contrainte mécanique. D'autres effets peuvent venir s'ajouter à celui-ci : l'impact des nouvelles particules, et la compaction du dépôt.

Or, il est connu que certains matériaux sous contrainte font apparaître des "bandes de cisaillement". On peut voir par exemple sur la figure 6.3 que lorsqu'un métal amorphe (en l'occurrence, un alliage de Platine, Cuivre, Nickel et Phosphore) est soumis à une compression, il peut montrer des bandes de compressions, situées elles aussi à  $45^\circ$  de la contrainte appliquée au matériau [54]. Nous pouvons donc être dans un cas de fluage.

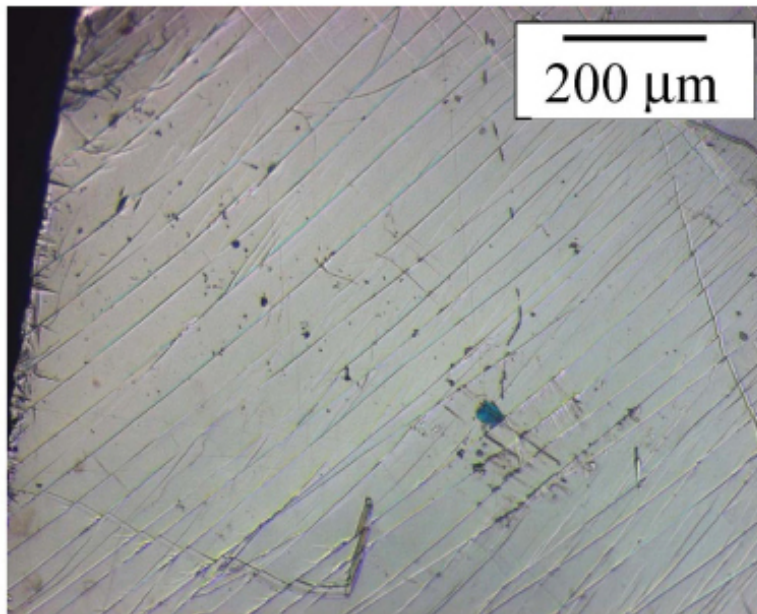


FIGURE 6.3: Echantillon de métal en compression : on note l'apparition de bandes de compression à  $45^\circ$  de la direction de la contrainte (verticale ici). [54]

Une autre hypothèse est à considérer : il est possible que ces motifs soient dus à un flambage de la surface du matériau. Au cours d'expériences de flambage, on sait que la déformation est du même ordre de grandeur que l'épaisseur du matériau. L'étude précédente, notamment en fluorescence, nous a appris que le dépôt, au fur



et à mesure que l'on s'éloigne de la ligne de contact originelle, connaissait d'abord une épaisseur croissante (sur une centaine de microns environ), pour arriver à un maximum, puis une épaisseur décroissante. Ceci est compatible avec l'observation : quand on est loin de la ligne de contact, on peut voir l'espacement du motif diminuer (voir la figure 6.4). Pour établir une corrélation quantitative, il faudrait pouvoir se repérer spatialement avec le microscope, et connaître *a posteriori* l'épaisseur du dépôt.

L'existence des "défauts" dans le mouvement du front de déposition va également dans ce sens : en effet, lorsque celle-ci semble reculer, on constate un recul de tout le dépôt, ce qui étaye la thèse d'un dépôt se comprimant.

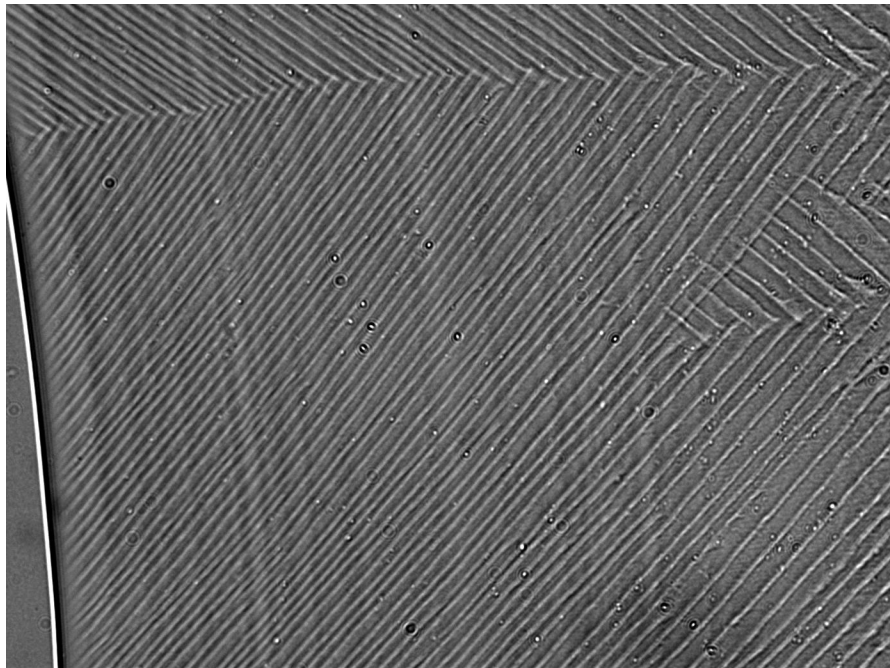


FIGURE 6.4: Observation du motif : on peut voir qu'il est plus espacé à droite de l'image (vers la ligne de contact originale) qu'à proximité du front de séchage. L'image montre une surface de  $350\mu\text{m} \times 350\mu\text{m}$ .

# Chapitre 7

## Fracture et délamination

### 7.1 Fracture du dépôt

Aux concentrations utilisées (1,25% et au delà, jusqu'à 50%), des fractures apparaissent, comme sur la figure 3.6 : le dépôt est mis sous contrainte. En effet, la matériau est toujours "humide", c'est à dire qu'il reste du solvant entre les particules colloïdales, et ce solvant continue à s'évaporer, par la surface en contact avec l'air. Ce faisant, le dépôt subit donc une perte de volume. Toutefois, en raison de son adhésion au substrat, ce dépôt ne peut se déformer dans toutes les directions de l'espace : il accumule donc de la contrainte interne de tension. Cette contrainte finit par dépasser le seuil de fracture du matériau, ce qui provoque l'apparition des craquelures. Ces craquelures n'apparaissent pas exactement à la ligne de contact originelle (début du dépôt), mais une centaine de micron environ ensuite.

Au cours du séchage, il n'apparaît qu'un réseau de fractures primaires (c'est à dire qu'elles ne sont pas connectées). Ces fractures sont radiales, et sont donc de moins en moins espacées à mesure que l'on se rapproche du centre de la goutte initiale. Ceci est en accord avec les observations faites en utilisant la microscopie de fluorescence : en effet il a été montré que les fractures dans un dépôt colloïdal sont espacé d'une distance qui varie de façon linéaire en fonction de l'épaisseur de ce dépôt [55]. Ainsi, ce dépôt étant de plus en plus fin, les fractures sont de plus en plus proches.

Enfin, on peut voir sur la figure 3.6 que les fractures se propagent sans être influencées par le motif en chevrons étudié précédemment : elles peuvent se propager à l'endroit où des stries d'orientations différentes se rejoignent tout comme à travers un domaine de stries de même orientation.

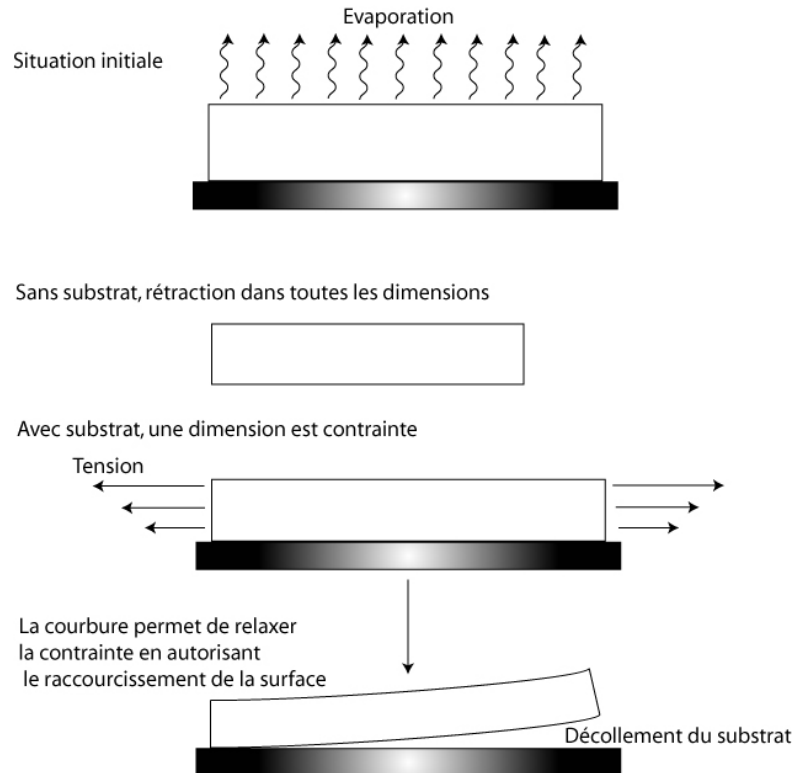


FIGURE 7.1: Mécanisme de la délamination : la surface du dépôt étant soumise à une plus forte contrainte que le fond de celui-ci, une courbure apparaît afin d'accomoder le différentiel de déformation du matériau.

## 7.2 Délamination

La dernière phase qui intervient au cours du séchage est une phase de délamination. Bien qu'une partie des contraintes dues au séchage puissent être évacuées par le biais des fractures, le matériau continue à sécher, et donc à être soumis à une perte de volume. Cette perte de volume entraîne une tension dans le matériau, puisqu'il est fixé et ne peut donc pas se déformer dans le plan du substrat.

Cette perte de volume est due au séchage, et celui-ci n'est pas uniforme au sein du dépôt : plus proche de l'air, le haut du dépôt séchera de façon plus rapide que le fond, et sera alors soumis à une perte de volume plus importante. La contrainte élastique ainsi stockée peut ainsi dépasser l'énergie d'adhésion entre le substrat et le dépôt : on assistera alors à un décollement du dépôt [56].

Une fois décollé, le dépôt est libre de dissiper ses contraintes élastiques internes en se déformant. Ainsi, la partie supérieure, soumise à une plus grande tension, se déformera de façon plus importante en relaxant cette tension à sa surface, ce qui

aboutira à la courbure du dépôt.

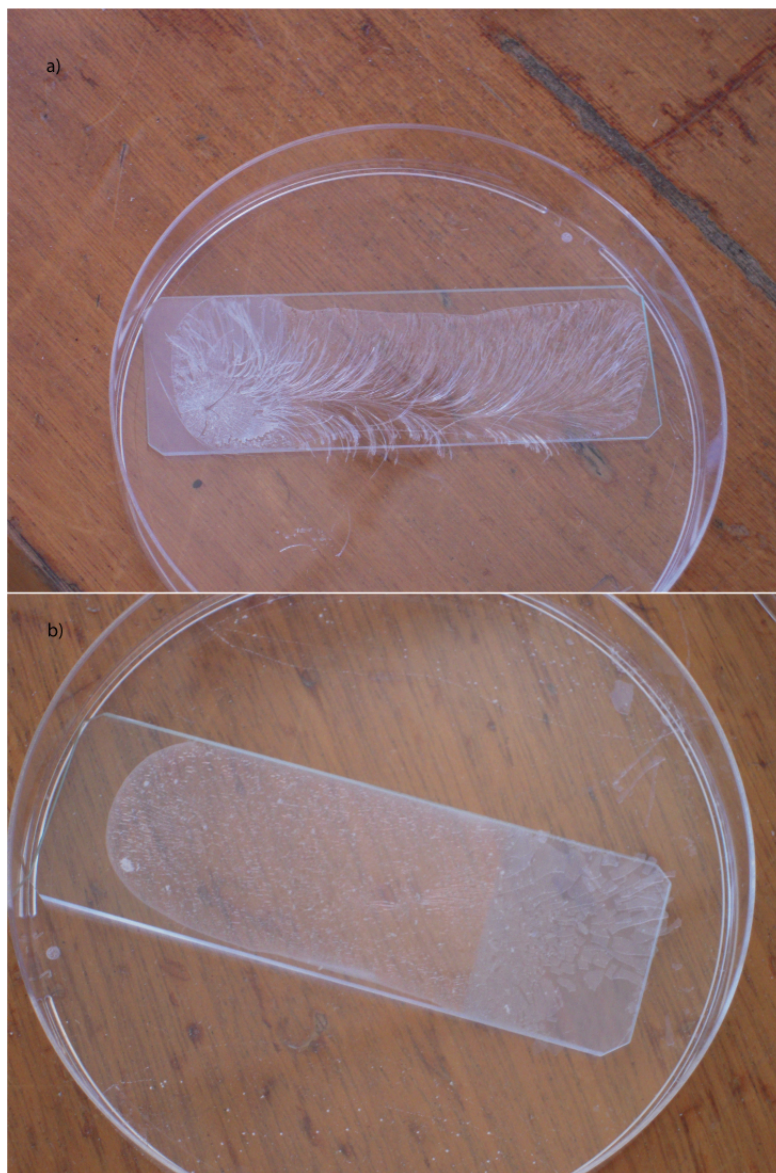


FIGURE 7.2: Dépôt après séchage de deux flaques de colloïdes. a) Séchage normal, rapide (quelques heures) : on peut voir clairement la délamination. b) Séchage lent (plusieurs jours), ou des fractures apparaissent toujours, mais aucune délamination n'est observée.

Pour illustrer ce phénomène, nous avons laissé deux "flaques" (c'est à dire des gouttes d'une extension spatiale supérieure à la longueur capillaire, d'un volume dans cette expérience d'1 mL) de suspension colloïdale de 25 nm, concentrée à

2,5% sous évaporation, sur un substrat en verre, dans deux boîtes de Petri très légèrement entrouvertes. Dans l'une de ces boîtes, nous avons placé autour de notre substrat deux réserves d'eau, afin de saturer l'atmosphère environnant en vapeur d'eau, et de cette façon ralentir le séchage de la solution. Le résultat est visible sur la figure 7.2. Nous pouvons y observer que :

- pour la solution ayant pu sécher normalement (en quelques heures), le dépôt s'est fracturé puis a délaminé, de sorte à ce que ne puissions voir un ensemble de "fibres" (en fait, petites parties de dépôt entre deux fractures) qui sortent du plan, et sont totalement détachées du substrat.
- dans le deuxième cas, où le séchage fut plus lent (plusieurs jours), le dépôt s'est fracturé par endroits, mais n'a pas délaminé : aucune déformation hors du plan du substrat n'est visible. Dans ce cas, le séchage est plus lent, le taux de contrainte dans le substrat ainsi que les différences de celui-ci en fonction de la profondeur aussi. Les contraintes internes ne sont donc pas suffisantes pour compenser l'énergie d'adhésion.

# Conclusion

Dans cette partie, nous avons, après avoir compris les mécanismes globaux de formation de la "tache de café" induits par la singularité de l'évaporation à la ligne de contact, pu observer de façon microscopique la formation de ce dépôt. Cela nous a permis d'isoler deux étapes dans la formation du dépôt, une première où la hauteur maximale augmente et une seconde où elle reste fixe, ainsi que plusieurs phénomènes tels que l'apparition de motifs ou de fracture, ou encore la délamination du dépôt. De plus, nous avons pu construire un modèle pour prédire la formation du dépôt lors de la première étape.

Néanmoins, il reste plusieurs inconnues, comme la cause de l'apparition des motifs que nous ne pouvons ici que présupposer. Pour ce faire, une étude utilisant la microscopie confocale, ou des expériences macroscopiques de pliage pourraient apporter un éclairage nouveau.

Une fois que nous aurons une meilleure compréhension de ces motifs, ils pourront peut-être être utilisés pour obtenir des surfaces texturées, qui peuvent être d'une grande importance dans l'industrie, et notamment l'industrie de la Défense.

Toutefois, cette étude permet de poser les bases de la compréhension de processus industriels plus complexes, comme le dip-coating.



Troisième partie

Déposition de particules par  
Dip-Coating





# Introduction

Après avoir vu dans le chapitre précédent les principes de la déposition de particules dans une situation modèle, nous allons nous intéresser à un cas plus complexe, mais plus proche des applications industrielles.

En effet, nous avons vu dans la partie précédente que si l'évaporation d'une goutte (ou d'une flaque, si l'on raisonne à plus grande échelle) de suspension était un moyen de déposer des particules sur un substrat, cette méthode pose plusieurs problèmes :

- cette méthode est lente (une goutte de quelques millimètres de diamètre met presque une heure à sécher, on imagine donc le temps nécessaire si l'on veut recouvrir de grandes surfaces)
- l'épaisseur déposée est dépendant de la distance par rapport à la ligne de contact initiale, ce qui signifie que le dépôt ne sera pas homogène en épaisseur, mais dépendra fortement de la géométrie initiale de la flaque
- le dépôt peut être structuré et déformé en surface, comme nous l'avons vu dans la partie précédente, ce qui peut poser problème dans le cadre d'applications optiques, par exemple

Les différentes industries ayant recours à l'enduisage de surface ont donc développé diverses techniques pour éviter ces inconvénients. La plupart de ces techniques, afin de pouvoir enduire de grandes surfaces, introduisent une ligne de contact mobile (dans le cas de la technique du flow-coating, par exemple, la suspension de particules est versée sur le substrat à enduire par une buse en mouvement). On aura donc un processus en deux étapes, consistant d'abord à enduire le substrat avec la suspension, puis de la faire évaporer.

Nous allons nous intéresser à l'une de ces techniques, la technique du *dip-coating*, consistant à plonger un substrat dans un bain de suspension et à le remonter. Cette technique est souvent utilisée par l'industrie, et marque une différence par rapport au cas simple étudié précédemment : la ligne de contact n'est cette fois plus fixe, mais recule sur le substrat.

Nous allons donc, après avoir présenté le dispositif expérimental et les procédés mis en jeu pour l'analyse des dépôts de particules, voir quels sont les effets de la mise en mouvement de cette ligne de contact. Nous le ferons tout d'abord

pour des vitesses de retrait élevées, où le mouvement du substrat aura pour effet d'entraîner un film de suspension. Dans une seconde partie, nous nous intéresserons au régimes de vitesses plus faibles, où la singularité de l'évaporation discutée au premier chapitre jouera un rôle important.



FIGURE 0.3: Exemple de montage de dip-coating industriel, produit par la société Denmac

# Chapitre 1

## Protocole expérimental

### 1.1 La technique du Dip-Coating

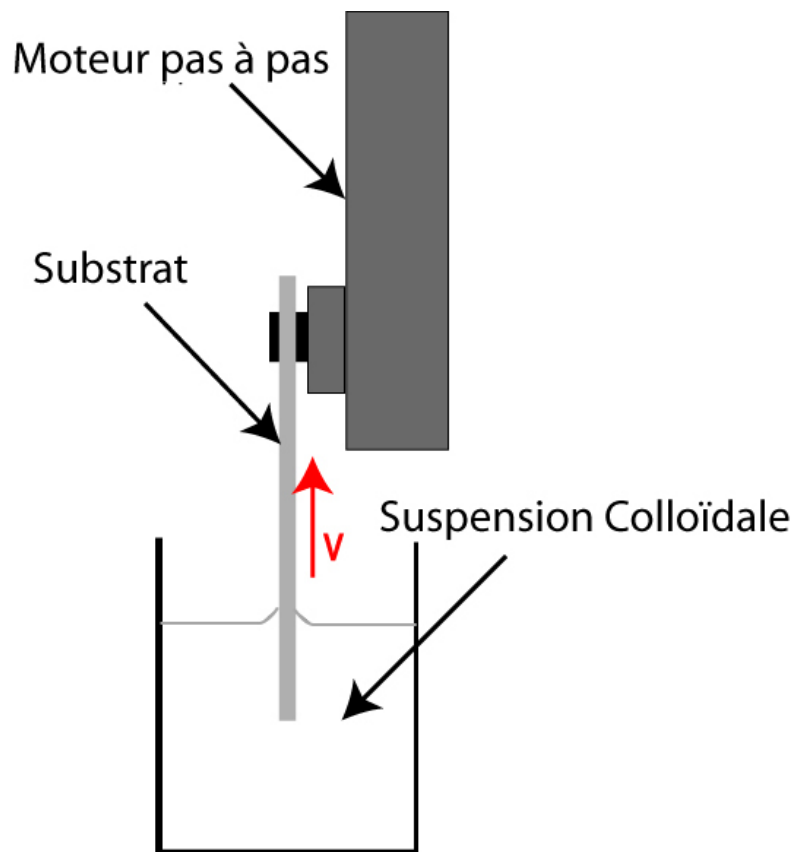


FIGURE 1.1: Schéma de principe du montage de dip-coating

L'expérience montée en laboratoire est régie par le même principe que le procédé industriel : il s'agit d'enduire un substrat en le plongeant dans une suspension de particules, et en l'en retirant à vitesse constante.

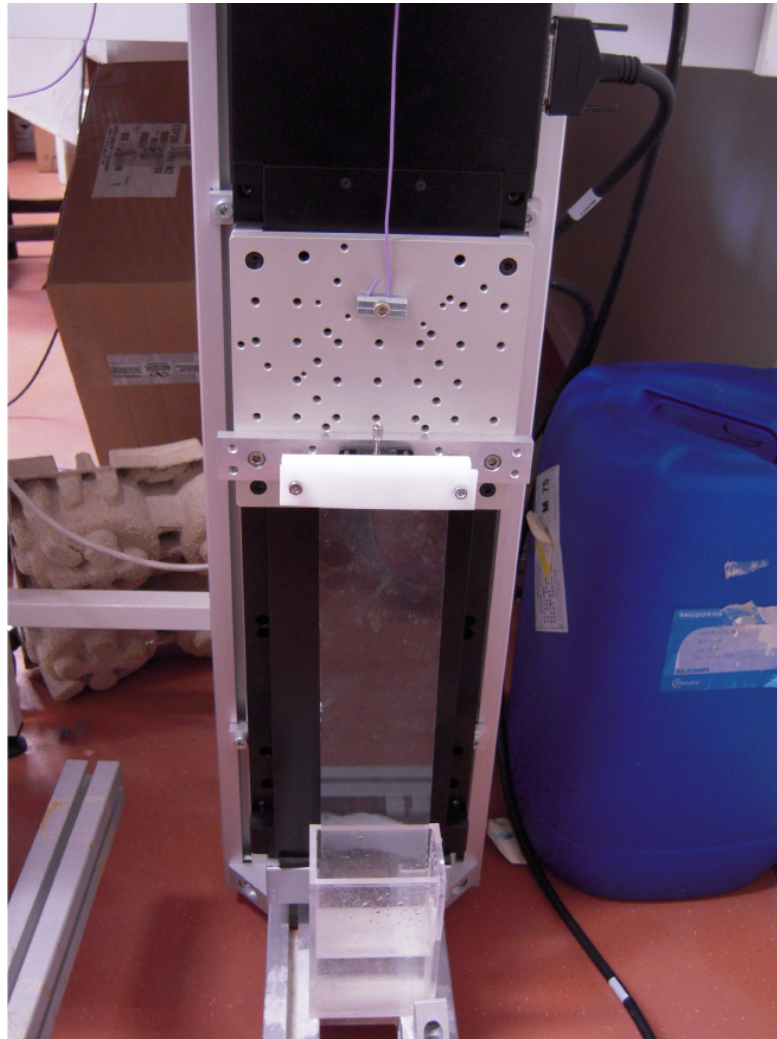


FIGURE 1.2: Montage de dip-coating réalisé au laboratoire

Nous avons donc utilisé un moteur pas à pas, muni d'un contrôleur (et pouvant éventuellement être contrôlé par ordinateur), nous permettant d'atteindre la vitesse minimale d' $1\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Sur ce moteur peut être fixé le substrat, une plaque de verre. Cette plaque de verre est plongée dans une cuve de Plexiglas contenant la suspension. Dans la largeur de cette cuve a été pratiquée une ouverture, de sorte que nous puissions observer la remontée du substrat sans être gêné par d'éventuels

ménisques, en plaçant une caméra devant cette ouverture. Le résultat est montré sur la figure 1.3.

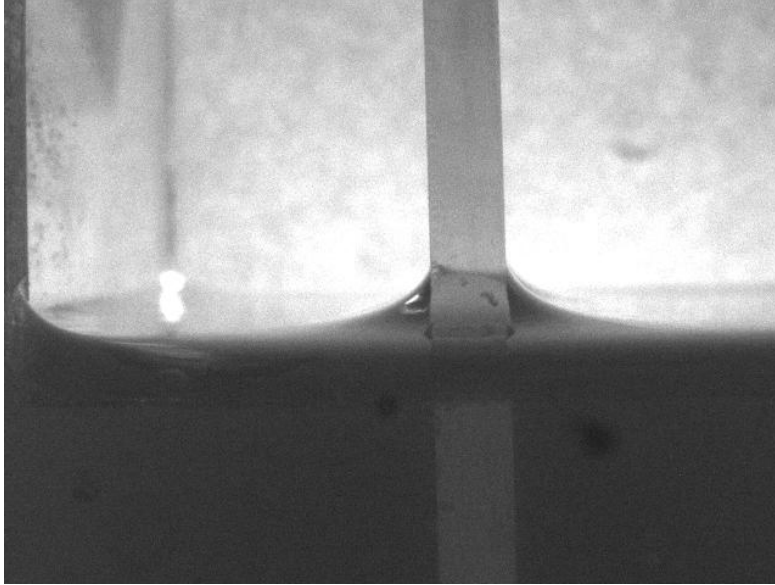


FIGURE 1.3: Vue à travers l'ouverture de la cuve en Plexiglas, la plaque de verre à enduire étant vue de côté (seule la tranche est visible, la plaque a une épaisseur de 3 mm).

## 1.2 Le substrat

Pour des raisons principalement historiques, l'étude de la déposition de particules colloïdales ayant débuté au laboratoire suite à une collaboration avec St-Gobain, le substrat que nous utilisons est le verre.

Le verre est un substrat de haute énergie, c'est à dire qu'il est mouillé par de très nombreux liquides. En effet, sa tension critique  $\gamma_C$  (définie comme la tension de surface maximale possible un liquide mouillant la surface) est grande (environ  $150\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ). Toutefois, l'état de surface du verre présente souvent des inhomogénéités, dont nous devons au maximum nous affranchir afin d'améliorer la reproductibilité des expériences. Nous avons donc combiné deux traitements de surface.

Le premier est inspiré du protocole employé par E. Rio dans son étude du stick-slip de suspensions colloïdales en avancée [3]. Il consiste :

- à frotter la surface de façon énergique avec de l'oxyde de Cérium en suspension (dilué à 20% dans de l'eau). Cette suspension abrasive sert à polir le

verre, c'est à dire à éliminer les défauts macroscopiques de surface et à en diminuer la rugosité.

- à rincer ensuite la surface à grande eau, afin d'évacuer le Cérium resté à la surface.
- à nettoyer la surface avec de l'éthanol, afin de dissoudre les corps gras en surface du verre.
- à rincer à l'eau distillée, afin d'évacuer l'éthanol.
- à sécher avec de l'air sec (éventuellement au chalumeau), pour ne pas laisser de traces minérales (l'eau distillée n'étant jamais parfaitement pure) et évacuer les corps gras persistants.

Ce protocole donne de bons résultats sur de petites surfaces. Toutefois nos substrats sont de taille relativement importantes (15 cm × 8 cm), la première étape est donc problématique (il faut à la main frotter de façon uniforme). Pour pallier à ce problème, nous utilisons après ce premier traitement un second traitement de surface : le nettoyage par plasma.

Le nettoyage par plasma permet d'éliminer les contaminations de surface que le premier traitement ne peut enlever. Le principe est de créer un plasma à partir d'un gaz rare (dans notre cas, l'Argon), plasma qui, grâce à ses hautes énergies, permet de rompre les liaisons entre les silanes à la surface du verre et les contaminants. Ces derniers sont alors vaporisés, et évacués.

En pratique :

- tout d'abord, le vide est fait dans l'enceinte plasma au moyen d'une pompe
- une fois le vide fait dans l'enceinte, l'argon est introduit dans l'enceinte avec un faible débit
- ensuite, le gaz est soumis à des champs électro-magnétiques radio-fréquence créé par la circulation d'un courant dans un solénoïde, ce qui permet de créer le plasma (on aperçoit alors un changement de couleur caractéristique dans l'enceinte)
- après quelques minutes, ce champ est éteint, le vide est cassé, et on peut alors récupérer le substrat.

Cette méthode permet d'avoir une surface traitée de façon homogène, et plus propre. On s'en rend facilement compte si l'on cherche à déposer une goutte de liquide à sa surface : si le traitement de surface a été effectué correctement, celle-ci s'étalera pour former un film liquide uniforme.

### 1.3 Le dépôt

Une fois le dépôt réalisé par dip-coating, nous cherchons à évaluer la quantité de particules que nous avons déposé. il nous faut pour cela analyser le substrat, et pour ce faire, plusieurs méthodes s'offrent à nous.

## Irisations du dépôt

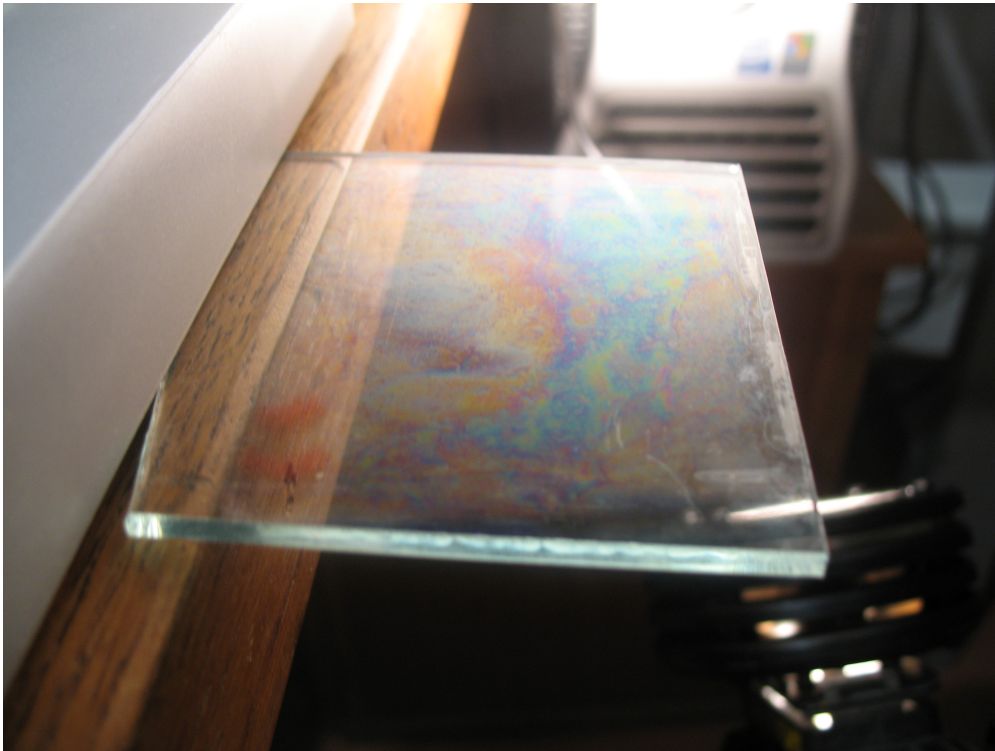


FIGURE 1.4: Observations des irisations du dépôt

La première chose que l'on remarque quand on observe les substrats enduits, c'est que certains présentent des irisations, dont la couleur varie en fonction de leur vitesse de retrait. Ainsi, la figure 1.4 montre un exemple de ces irisations, observées avec une suspension de particules de 50 nm concentrées à 5%. Ces irisations nous donnent une information qualitative sur l'épaisseur du dépôt. Pour que l'on puisse observer ces irisations, dues à aux interférences entre les rayons lumineux réfléchis à la surface du dépôt et les rayons réfléchis à l'interface dépôt/substrat (voir sur la figure 1.5).

On peut donc théoriquement remonter à la quantité de particules déposées, *via* la couleur des irisations. Toutefois, cette méthode est expérimentalement difficile à mettre en oeuvre. Enfin, cette méthode ne nous renseigne que sur les dépôts ayant une épaisseur de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière visible (entre 400 et 800 nanomètres), et ne nous renseignera pas sur des dépôts d'une épaisseur hors de ce domaine.



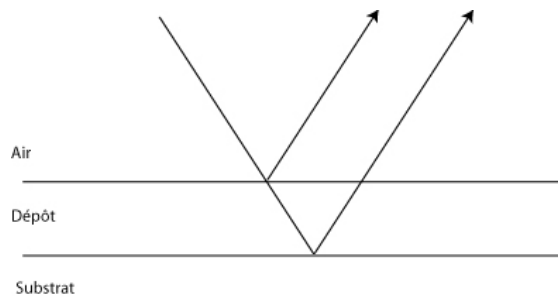


FIGURE 1.5: Les irisations sont dues aux interférences entre les rayons lumineux réfléchis par le dépôt et par le verre

## La Microscopie à Force Atomique

Quand on s'intéresse à l'épaisseur du dépôt, et donc à un profil de hauteur, une technique semble un bon candidat : l'analyse à l'aide d'un microscope à force atomique (le terme anglais *AFM* est communément utilisé).

Cette technique se base sur les interactions entre la surface de l'échantillon et la pointe d'un microlevier (ou *cantilever*). Cette pointe est montée sur un support très flexible, de sorte que l'on pourra mesurer les effets des forces de Van der Waals entre les atomes de la pointe et ceux de la surface ( c'est pour cela que l'on parle de microscope à *force atomique*).

Pour ce faire, on impose à la pointe un mouvement oscillatoire, à une fréquence proche de sa fréquence de résonance et une amplitude donnée. Les interactions avec la surface à observer, principalement répulsives, vont diminuer cette amplitude, ce qui nous permettra de connaître leur distance par rapport au levier à l'équilibre. Pour mesurer l'amplitude des oscillations de la pointe, on utilisera un laser qui se réfléchira sur le levier.

Ainsi, une fois les données d'amplitudes d'oscillations interprétées, nous obtenons une image comme celle de la figure 1.6. Il s'agit d'une image où les hauteurs sont codées par un code de couleur (ici, en niveau de rouge), et l'on peut en tirer un profil de hauteur, comme présenté sur cette même figure. On peut alors retrouver la hauteur du dépôt en mesurant la hauteur de la "marche", de la différence de hauteur entre le substrat nu et le premier amas de particules observé. On peut également reconstruire l'image pour en avoir un meilleur aperçu en 3 dimensions, comme sur la figure 1.7.

Toutefois, cette méthode, même si elle est précise, présente plusieurs inconvénients. Tout d'abord, cette méthode est assez lourde à mettre en oeuvre, en temps et en matériel. Surtout, cette méthode ne permet d'avoir accès qu'à de petites surfaces de notre dépôt (de l'ordre de  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ ). Comme nous nous devons d'avoir accès au substrat nu, afin d'avoir un point de référence, nous sommes limités à la zone

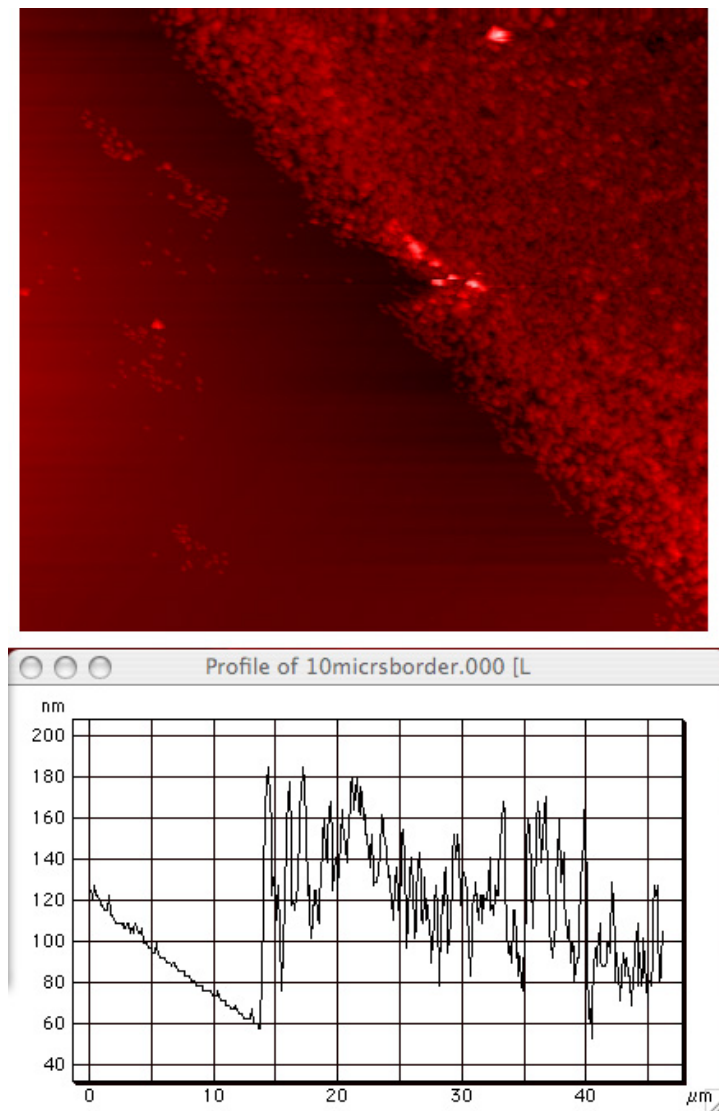


FIGURE 1.6: Observation à l'AFM d'une partie d'un dépôt (zone de  $48 \mu\text{m} \times 48 \mu\text{m}$ ), et profil de hauteur associé.

initiale de déposition de particules. Or expérimentalement, cette zone est celle qui pose le plus de problèmes : il peut y avoir un surplus de particules du au temps d'attente entre l'immersion du substrat et le début de son retrait, et cette zone de déposition initiale est de plus susceptible d'être le résultat d'un régime transitoire (par exemple, la transition entre un angle de contact statique et un angle de contact dynamique). Comme il est hasardeux d'extrapoler à partir d'un régime transitoire, nous allons chercher une méthode pour avoir des renseignements sur

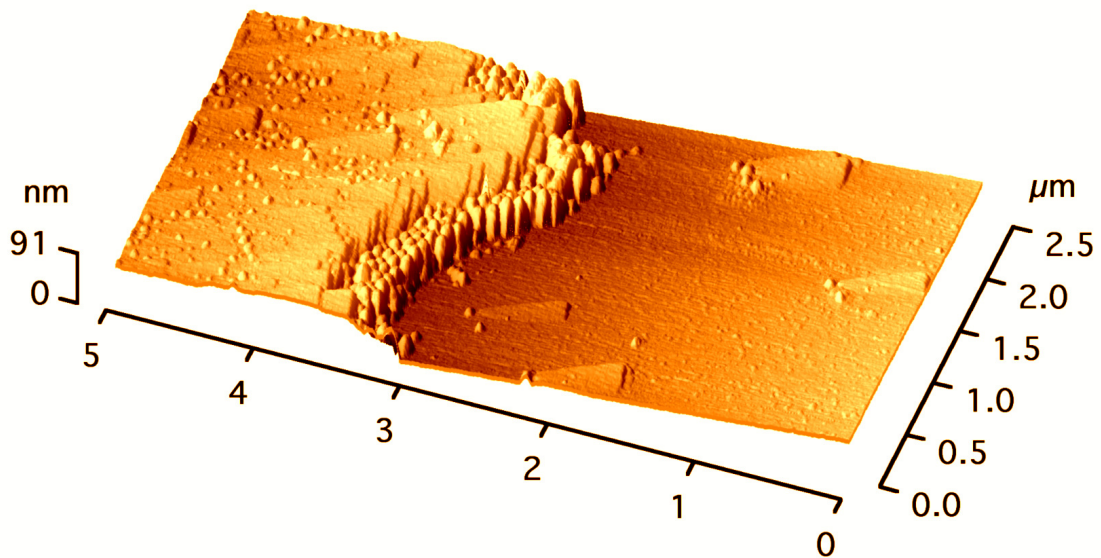


FIGURE 1.7: Reconstruction d'un dépôt en trois dimensions grâce à l'AFM.

une surface plus étendue.

## La profilométrie optique

Pour pallier à cette limitation technique, nous pouvons utiliser un autre instrument capable de faire des mesures de topographies : le profilomètre optique.

Ce microscope est basé sur l'analyse des franges d'interférence optiques, obtenues en lumière blanche. : un interféromètre est placé sur son objectif. Ainsi, pour un échantillon placé dans une certaine gamme de distance à l'interféromètre, des franges d'interférence seront visibles. Celles-ci se déplacent en fonction de la distance à l'interféromètre. Le substrat est donc placé sur une lame piezo-electrique, ce qui permettra de le déplacer en hauteur en appliquant une tension à cette lame pour la déformer. Tout au long du déplacement de l'échantillon, nous verrons les franges se déplacer, à des rythmes différents suivant la topographie à étudier. Une fois reconstruite la surface ressemblera à celle de la figure 1.8.

Cette méthode présente l'avantage de pouvoir analyser une surface plus importante, surtout lorsque le profilomètre permet de juxtaposer plusieurs clichés. On peut alors image des surfaces de plusieurs millimètres carrés. Elle est de plus plus rapide, et moins intrusive que l'utilisation de l'AFM (dont la pointe peut entrer en contact avec le dépôt et le détériorer).

Néanmoins, elle ne donne toujours qu'un point de vue local. Ce point de vue

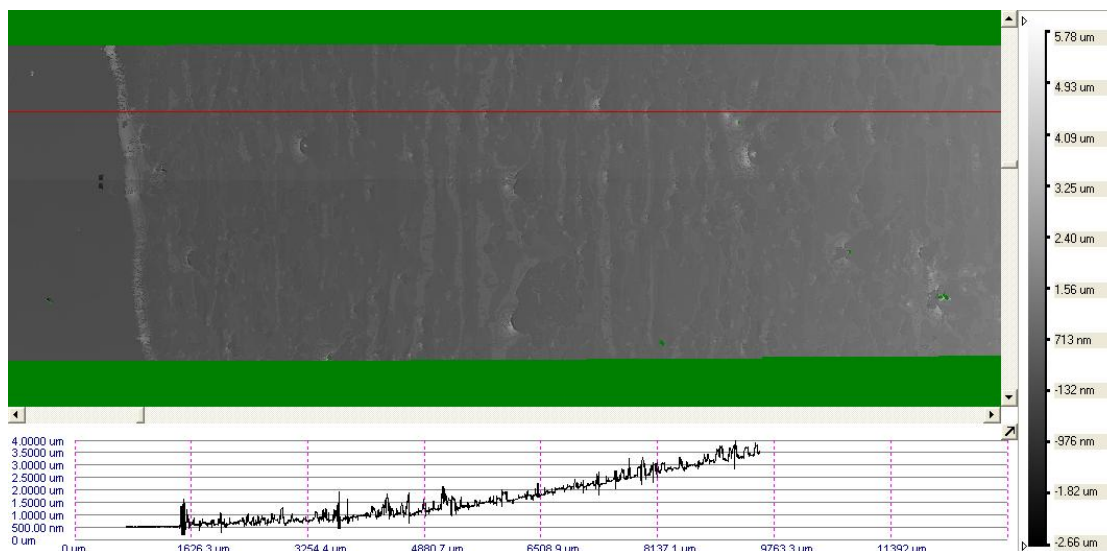


FIGURE 1.8: Exemple d'une partie d'un dépôt (zone de  $4 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ ) observé au profilomètre optique.

est certes plus étendu qu'avec l'AFM, et permet d'ailleurs de se rendre compte de ce que le dépôt est généralement plus épais à proximité de la ligne de contact initiale qu'à plus grande distance, ce qui est une raison supplémentaire de se méfier des données fournies par l'analyse par AFM. Toutefois, les distances mises en jeu restent de l'ordre de la longueur capillaire  $l_c$ , c'est à dire de l'ordre de grandeur du ménisque initial. On peut considérer que si il y a un régime transitoire, il se produira sur une échelle comparable à  $l_c$ .

De plus, le dépôt n'est généralement pas d'une hauteur uniforme. Dans ce cas se pose la question de la hauteur à choisir : y a t il un point plus représentatif qu'un autre ? Doit on prendre une moyenne ? Afin de s'affranchir de ces questions, nous allons utiliser une méthode plus globale.

## La pesée

Une méthode simple et rapide pour évaluer la quantité de dépôt présent sur un substrat est d'en mesurer la masse. Pour cela, nous pesons le substrat après traitement de surface (en sortant de l'enceinte plasma), et après l'expérience de coating (on prend soin de laisser sécher le substrat pour éviter de peser du solvant). Par soustraction, nous pouvons en déduire la masse de particules déposées. Cette masse est alors divisée par la surface de déposition, pour obtenir une grandeur qui est analogue à l'épaisseur déposée, à la masse volumique près.

Cette méthode possède l'avantage d'être simple et rapide. Elle ne nous offre

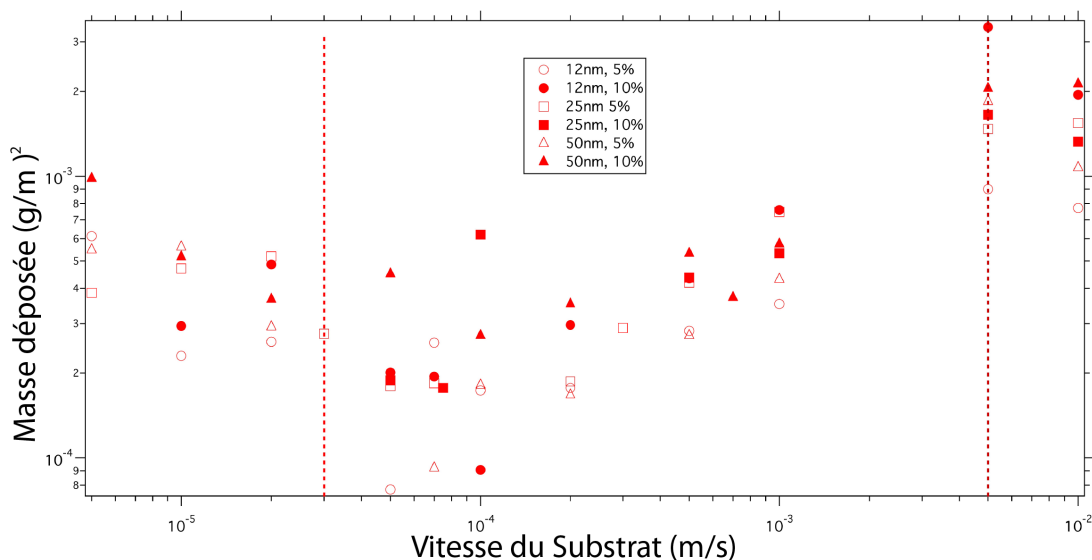


FIGURE 1.9: Données issues des expériences de pesée : masse de particules déposées par unité de substrat en fonction de la vitesse de retrait (en  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )

toutefois aucun aperçu des détails morphologiques du dépôt, qui peuvent revêtir une certaine importance (comme dans le cas du stick-slip, explicité par la suite). Elle est de plus dépendante de la précision de la balance utilisée (dans notre cas, 1mg).

Nous utiliserons donc cette méthode d'analyse pour avoir des données globales, et l'AFM ou le profilomètre comme complément si les détails morphologiques du dépôt se révèlent importants.

La figure 1.9 présente les résultats obtenus au moyen de cette méthode. On se rend compte qu'un minimum apparaît dans la quantité de particules par unité de surface.

# Chapitre 2

## Le régime des hautes vitesses de retrait : le régime de Landau-Levich

Lorsque le substrat atteint une certaine vitesse de retrait, il entraîne avec lui un film liquide d'épaisseur  $e$  variable : c'est l'instabilité de Landau-Levich. Cette instabilité a été étudiée initialement par Landau, Levich [10] et Derjaguin [57], et reprise de façon simplifiée par De Gennes, Brochart et Quéré [12].

### 2.1 Instabilité de Landau-Levich

Intéressons nous au cas d'un liquide pur. Au cours de cette instabilité, ce sont les interfaces qui jouent le rôle principal :

- l'interface liquide/solide : la présence d'un solide impose la condition de non-glissement à cette interface, conférant au liquide proche du solide, en raison de sa viscosité, la même vitesse que celui-ci, et permet donc l'entraînement.
- l'interface liquide/vapeur : cette interface est déformée par l'entraînement d'un film, et va donc résister à cette déformation via sa tension superficielle.

En régime stationnaire, et à bas nombre de Reynolds (c'est à dire que les effets inertiels sont négligeables devant les effets de la viscosité), nous pouvons nous placer dans le cadre de l'approximation de lubrification. Le substrat se retirant avec une vitesse  $V$ , entraînant un film d'épaisseur  $e$ , nous pouvons estimer la force due à la viscosité du liquide à :

$$F_{\text{visc}} \propto \frac{\eta V}{e^2} \quad (2.1)$$

La force de rappel capillaire est elle due à la variation de courbure entre le ménisque statique, observé à vitesse nulle, et le ménisque dynamique du à l'en-

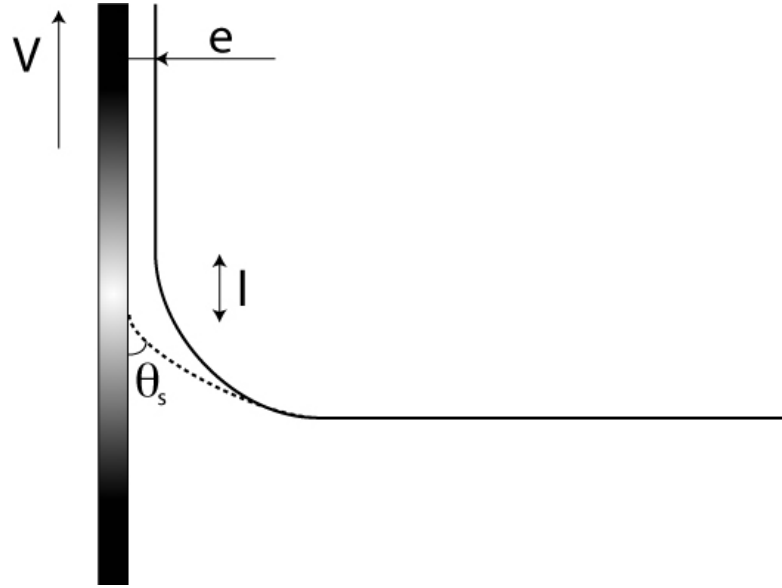


FIGURE 2.1: Notations utilisées pour l'instabilité de Landau-Levich

traînement du film. L'approximation du modèle de Landau, Levich et Derjaguin consiste à considérer que le ménisque statique est peu perturbé par l'écoulement : la courbure au point où l'on passe du ménisque statique au ménisque dynamique est ainsi pratiquement celle qui règne en haut du ménisque statique. En appelant  $l$  la longueur du ménisque dynamique, la force de rappel s'écrit alors :

$$F_{\text{cap}} \propto \frac{\gamma \kappa}{l} \quad (2.2)$$

où  $\kappa^{-1}$  est la longueur capillaire du liquide définie par :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad (2.3)$$

$\gamma$  étant la tension superficielle du liquide,  $\rho$  sa densité et  $g$  l'accélération due à la pesanteur. Ainsi, on peut équilibrer  $F_{\text{visc}}$  et  $F_{\text{cap}}$  :

$$\frac{\eta V}{e^2} \sim \frac{\gamma \kappa}{l} \quad (2.4)$$

Comme nous avons deux inconnues  $e$  et  $l$ , il nous faut une deuxième équation. Dans le modèle de Landau, Levich et Derjaguin, cette seconde équation est obtenue en raccordant le ménisque statique et le ménisque dynamique. Ainsi :

- la courbure dans le ménisque statique à son sommet est de l'ordre de  $\kappa$

- le ménisque dynamique se raccordant au film emmené par la plaque, plan, on peut considérer qu'à son sommet il est lui même quasi-plan : sa courbure s'identifie donc à la dérivée seconde de son profil, de l'ordre donc de  $\frac{e}{l^2}$

On peut ainsi effectuer le raccord en pression (et donc en courbure, via la tension superficielle) :

$$\frac{e}{l^2} \sim \kappa \quad (2.5)$$

On s'aperçoit donc que la longueur du ménisque dynamique  $l$  est la moyenne géométrique entre les deux autres longueurs intervenant, l'épaisseur du film et la longueur capillaire :

$$l \sim \sqrt{e\kappa^{-1}} \quad (2.6)$$

On peut remarquer que si  $e$  s'annule, on a alors  $l = 0$ , ce qui nous donne bien le ménisque statique. En remplaçant dans l'équation (2.4), nous obtenons :

$$e \sim \kappa^{-1} Ca^{\frac{2}{3}} \quad (2.7)$$

On peut évaluer le préfacteur en écrivant de façon plus précise le profil de l'interface libre, et donc sa courbure. Landau, Levich et Derjaguin arrivent alors à la valeur de 0,94.

Le calcul de l'extension du ménisque dynamique est alors faisable :

$$l \sim \kappa^{-1} Ca^{\frac{1}{3}} \quad (2.8)$$

Toutefois, pour que ce type de raisonnement soit valable, il faut vérifier l'approximation faite par Derjaguin, à savoir que le ménisque dynamique est très proche du ménisque statique, c'est à dire que leurs extensions spatiales soient proches. Il en découle ainsi la condition :

$$l \ll \kappa^{-1} \quad (2.9)$$

Ce qui se traduit par :

$$Ca \ll 1 \quad (2.10)$$

Notre raisonnement est donc valable aux faibles nombres capillaires (ou donc les forces gravitationnelles, telles l'action du poids sur le film liquide, sont négligeables).

Si le nombre capillaire se rapproche de 1, les forces gravitationnelles deviendront alors prédominantes. L'épaisseur du film entraîné sera alors limité par son poids, c'est à dire que nous sommes dans un régime visco-gravitaire [58]. L'équation (2.4) deviendra alors :

$$\frac{\eta V}{e^2} \sim \rho g \quad (2.11)$$

On arrive alors à une épaisseur de film :

$$e \sim \kappa^{-1} Ca^{\frac{1}{2}} \quad (2.12)$$

Qui se raccorde bien à la précédente pour  $Ca = 1$ .



## 2.2 Seuil de l'instabilité de Landau-Levich

L'instabilité de Landau-Levich se caractérise par le passage d'un ménisque liquide (dans le cas statique, ou à faible vitesse), caractéristique d'une situation de mouillage partiel, à un film liquide, caractéristique du mouillage total : il s'agit donc d'une *transition de mouillage*.

De plus, nous avons vu dans la première partie que dans le cas d'une ligne de contact se déplaçant à la vitesse  $V$  (et donc avec un nombre capillaire  $\text{Ca} = \frac{\eta V}{\gamma}$ ), l'angle de contact macroscopique variait comme :

$$\theta_m^3 - \theta_s^3 = -9\text{Ca} \ln\left(\frac{L}{l}\right) + \frac{24\eta J_0}{\gamma \theta_s} \frac{1}{l^{\frac{1}{2}}} \quad (2.13)$$

Ce qui est représenté sur la figure 2.2. On y voit notamment que pour un certain nombre capillaire  $\text{Ca}_c$ , l'angle macroscopique est nul : on est alors dans le cas du mouillage total.

Ce nombre capillaire satisfait l'équation :

$$\theta_s^3 = -9\text{Ca}_c \ln\left(\frac{L}{l}\right) + \frac{24\eta J_0}{\gamma \theta_s} \frac{1}{l^{\frac{1}{2}}} \quad (2.14)$$

soit :

$$\text{Ca}_c = \frac{8\eta J_0}{\gamma \theta_s^3 \ln\left(\frac{L}{l}\right)} \frac{1}{l^{\frac{1}{2}}} - \frac{\theta_s^3}{9 \ln\left(\frac{L}{l}\right)} \quad (2.15)$$

On peut également s'interroger sur le poids relatif des deux parties du terme de droite dans cette équation. Le premier sera négligeable devant le second si :

$$\frac{24\eta J_0}{\gamma \theta_s^4} \frac{1}{l^{\frac{1}{2}}} \ll 1 \quad (2.16)$$

Dans le cas de l'eau, avec un angle de contact de l'ordre de  $10^{-1}$  radians, une longueur microscopique de l'ordre de la taille des particules utilisées, on arrive à :

$$J_0 \ll 10^{-8} \text{m}^{\frac{3}{2}} \text{s}^{-1} \quad (2.17)$$

Or en cas de régime diffusif, le taux d'évaporation  $J_0$  est de l'ordre de  $10^{-9} \text{m}^{\frac{3}{2}} \text{s}^{-1}$ . On pourra alors négliger le terme évaporatif :

$$\text{Ca}_c \approx -\frac{\theta_s^3}{9 \ln\left(\frac{L}{l}\right)} \quad (2.18)$$

Avec un angle de  $10^{-1}$  radians, et un rapport de longueur tel que  $\ln\left(\frac{L}{l}\right) = 10$ , on obtient un nombre capillaire critique d'environ  $10^{-5}$ . Toutefois, ce seuil est sujet à caution, en raison de problèmes de raccordement [23].

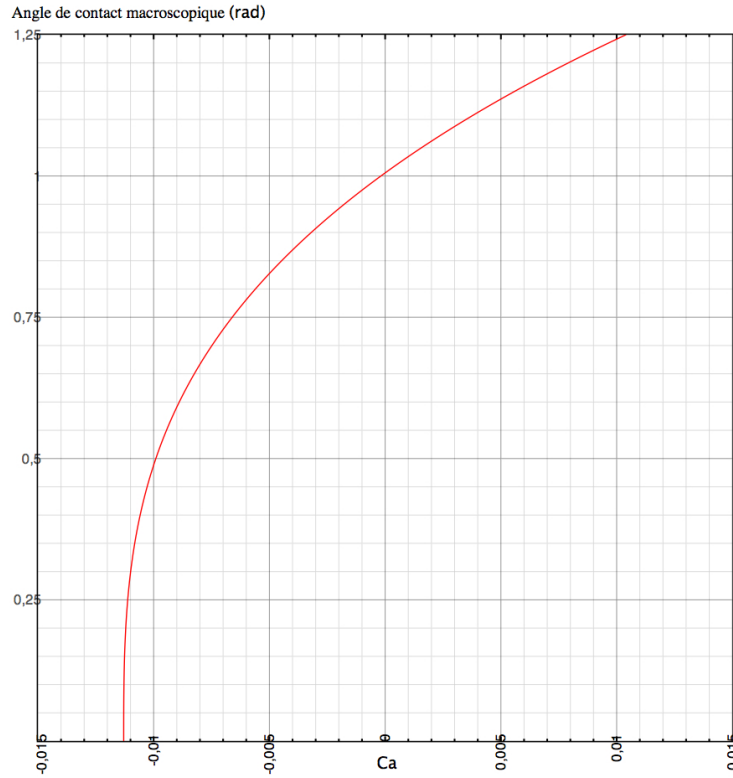


FIGURE 2.2: Exemple d'évolution d'un angle de contact en fonction du nombre capillaire, avec un angle statique d'1 radian et un rapport d'échelle tel que  $\ln \frac{L}{l} = 10$ . L'évaporation est telle que  $J_0 = 10^{-9} \text{m}^{\frac{3}{2}} \cdot \text{s}^{-1}$ .

## 2.3 Un modèle pour la déposition de particules dans le régime de Landau-Levich

Grâce à ces prédictions, nous pouvons estimer quelle quantité de particules nous pouvons déposer. Ainsi, nous allons supposer le mécanisme suivant : à partir d'une certaine vitesse critique, un film liquide va être entraîné avec une certaine épaisseur  $e$ . Tant que ce film est d'une épaisseur inférieure à la longueur capillaire  $\kappa^{-1}$ , nous supposons qu'il n'est pas affecté par la gravité. Nous pouvons alors considérer que toutes les particules contenues dans ce film se déposent uniformément, et que donc l'épaisseur du dépôt  $e_d$  sera directement proportionnelle à l'épaisseur du film  $e$  via la fraction volumique en particules  $\phi$  :

$$e_d = \phi e \tag{2.19}$$

Ainsi, en utilisant la formule complète de l'épaisseur du film de Landau-Levich, on a :

$$e \approx \frac{\phi}{\kappa} \left( \frac{\eta V}{\gamma} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (2.20)$$

Nous arrivons dès lors à une deuxième limite, un deuxième nombre capillaire critique  $Ca_g$  où le film entraîné atteindra une épaisseur comparable à celle de la longueur capillaire  $\kappa^{-1}$ , et sera donc déstabilisé par gravité :

$$(Ca_g)^{\frac{2}{3}} = \frac{1}{\phi} \quad (2.21)$$

Comme  $\phi < 1$ , ce nombre capillaire  $Ca_g$  sera lui plus grand que 1, et n'interviendra pas pour une instabilité de Landau-Levich visco-capillaire. Ces nombres capillaires, correspondant à une vitesse de retrait d'environ  $10 \text{ m.s}^{-1}$ , ne sont pas atteignables par notre dispositif expérimental : théoriquement, la gravité ne devrait pas être prise en compte.

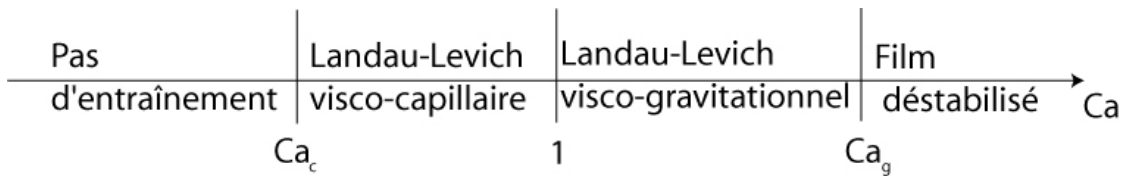


FIGURE 2.3: Différents régimes de l'instabilité de Landau-Levich

## 2.4 Vérification expérimentale

En utilisant la méthode de la pesée, nous pouvons vérifier la prédiction théorique, pour différentes concentrations et différentes tailles de particules. Le résultat est tracé sur la figure 2.4. Sur cette figure, en sus des points expérimentaux, nous avons tracé une loi de puissance en  $V^{\frac{2}{3}}$ .

On peut voir que cette loi permet d'expliquer convenablement la masse de particules déposées sur le substrat, jusqu'à des vitesses de l'ordre de  $5 \text{ mm.s}^{-1}$ . Quand la vitesse de la plaque est plus grande, le film déposé devient très épais et ruisselle : on a donc une perte de liquide, qui entraîne une perte de particules : c'est le régime de ruissellement, que l'on n'abordera pas en détails.

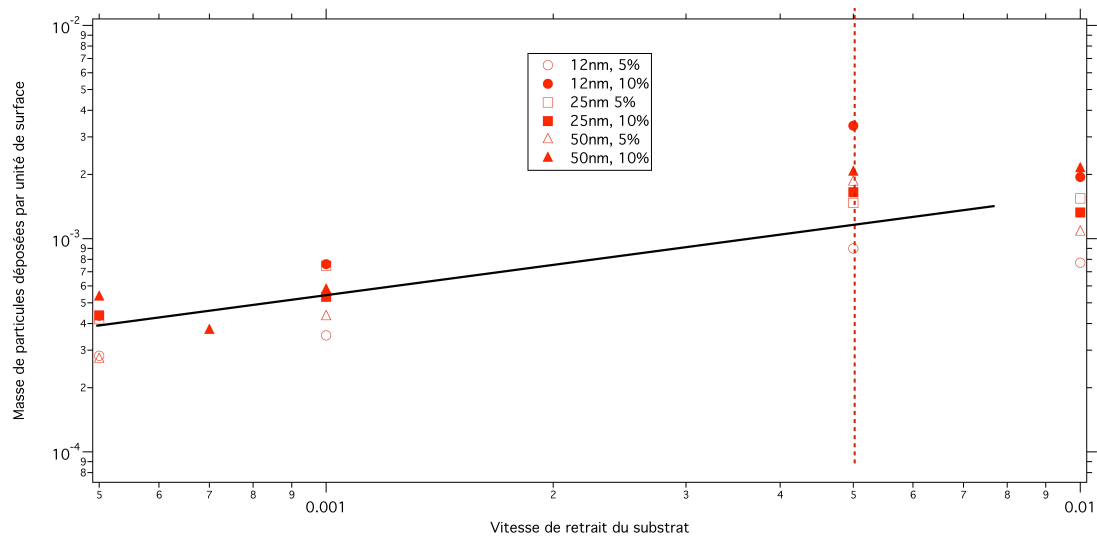


FIGURE 2.4: Masse de particules colloïdales (en g.m $^{-2}$ ) déposées en fonction de la vitesse de retrait du substrat (en m.s $^{-1}$ ).



# Chapitre 3

## Le régime des basses vitesses : le régime évaporatif

A basse vitesse, le substrat ne va pas assez vite pour entraîner un film liquide. On a donc un ménisque dynamique (se raccordant à une ligne de contact fixe dans le repère du laboratoire, mais mobile par rapport au substrat), qui implique, comme nous l'avons vu dans la première partie, une singularité de l'évaporation, ainsi qu'une singularité hydrodynamique. Cette singularité aura pour effet d'accumuler des particules à la ligne de contact, et leur permettre ainsi de se déposer sur le substrat. Ce travail en collaboration avec Chi-Tuong Pham a fait l'objet d'une première publication [38], et considère plus en détail l'effet de la singularité d'évaporation que les travaux précédents [42], plus attachés à la forme du film et de l'interface liquide/air.

### 3.1 Modèle de la quantité de particules déposées en régime évaporatif

#### Le modèle de la "zone morte"

Il s'agit ici du modèle présenté dans le journal Europhysics Letter [38]. Nous sommes donc en présence d'un ménisque faisant avec le substrat un angle de contact  $\theta_d$ , relié à l'angle contact statique ainsi qu'à la vitesse de retrait du substrat via l'équation(2.13), c'est à dire que :

$$\theta_d^3 - \theta_s^3 = -9\text{Ca} \ln\left(\frac{L}{l}\right) + \frac{24\eta J_0}{\gamma\theta_s} \frac{1}{l^{\frac{1}{2}}} \quad (3.1)$$

où l'on prendra comme échelle macroscopique l'échelle caractéristique du ménisque, la longueur capillaire  $\kappa^{-1}$ , et comme échelle microscopique la taille des particules.

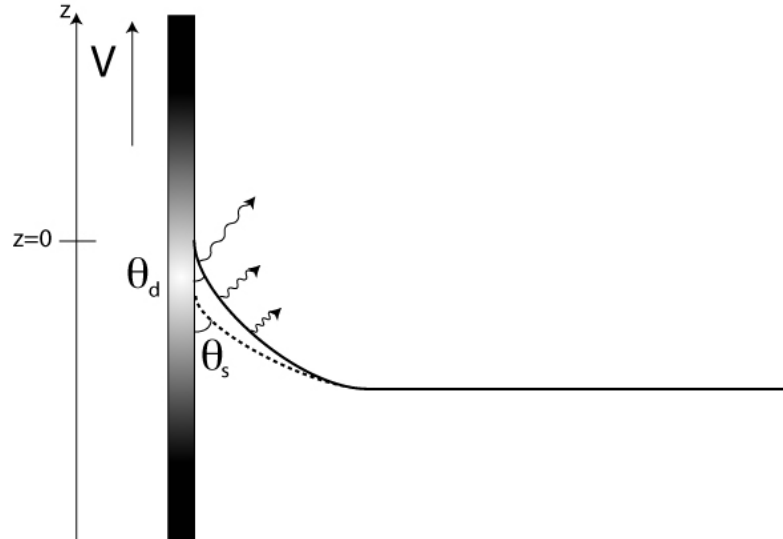


FIGURE 3.1: Notations utilisées pour le régime évaporatif.

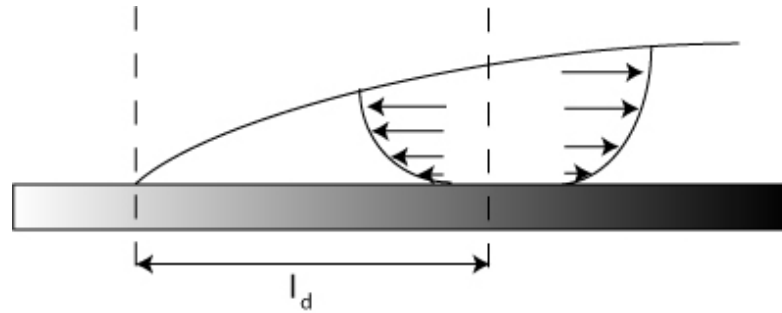


FIGURE 3.2: Rappel de l'existence d'une "zone morte".

Dans la première partie, nous avons également vu que le flux de particules moyen à une distance  $x$  donnée de la ligne de contact est calculable :

$$(U - V)e = -2J_0\sqrt{x} \quad (3.2)$$

Avec  $U$  la vitesse du liquide moyennée sur l'épaisseur du ménisque liquide  $e$ . Il existe donc une certaine distance  $l_d$  à la ligne de contact où le flux de liquide  $U \times e$  est nul :

$$l_d = \left( \frac{Ve}{2J_0} \right)^2 \quad (3.3)$$

Soit, en assimilant le ménisque à un dièdre d'angle  $\theta_d$ , on a :

$$l_d \approx \left( \frac{V\theta_d l_d}{2J_0} \right)^2 \quad (3.4)$$

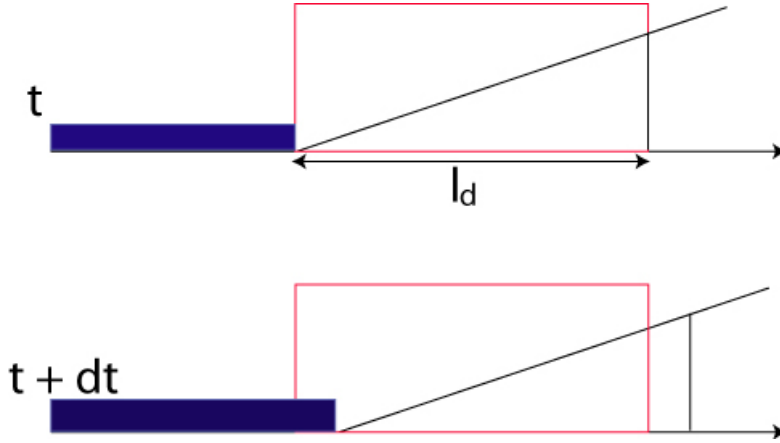


FIGURE 3.3: Illustration du modèle de la "zone morte" et des volumes de contrôle

Et donc :

$$l_d \approx \left( \frac{2J_0}{V\theta_d} \right)^2 \quad (3.5)$$

Pour une ligne de contact reculant à une vitesse de  $10\mu\text{m.s}^{-1}$ , cette distance  $l_d$  sera de l'ordre de  $100\mu\text{m}$ .

On peut alors schématiquement considérer cette longueur  $l_d$  comme la taille d'une zone "morte" : en moyenne, les particules situées à plus grande distance que  $l_d$  de la ligne de contact ne s'approcheront pas à une distance plus petite que  $l_d$  de celle-ci, les particules situées à plus petite distance que  $l_d$  de la ligne de contact ne s'éloigneront pas à une distance plus grande que  $l_d$  de celle-ci. Dès lors, les particules se trouvant dans la zone morte, au nombre de  $\phi\theta_d l_d^2$  se retrouveront intégralement dans un dépôt d'épaisseur  $e_d$ , contenant  $\phi_c e_d l_d$  particules. Ainsi, nous pouvons calculer l'épaisseur de particules déposées  $e_d$  :

$$e_d = \frac{\phi}{\phi_c} \theta_d l_d \quad (3.6)$$

soit :

$$e_d = \frac{\phi}{\phi_c \theta_d} \left( \frac{2J_0}{V} \right)^2 \quad (3.7)$$

On va se placer dans l'hypothèse où  $\text{Ca} \ll 1$ , où l'on a alors  $\theta_d \sim \theta_e$ .

$$e_d \propto V^{-2} \quad (3.8)$$

On peut également faire ce raisonnement à partir d'un volume de contrôle, comme illustré par la figure 3.3. En effet, si l'on place un volume de contrôle dans un repère où le substrat est fixe, et de taille  $l_d$ , on sait que, comme aucune particule



ne rentre dans le liquide (par définition de  $l_d$ ), le nombre de particules par unité de longueur  $N_P$  est constant. Or, entre  $t$  et  $t + dt$ , un dépôt a été créé. Ce dépôt, d'épaisseur  $e_d$  et de longueur  $Vdt$ , contient un nombre de particules par unité de longueur  $N_d$  :

$$N_d = \phi_c e_d V dt \quad (3.9)$$

Pendant ce temps, en raison du recul de la ligne de contact, un volume de liquide est sorti de la zone de contrôle. Ce volume contient  $N_s$  particules par unités de longueur, avec :

$$N_s = \phi \theta_d l_d V dt \quad (3.10)$$

Le nombre de particules dans notre volume de contrôle étant constant, on aura :

$$N_s = N_d \quad (3.11)$$

Ce qui correspond à l'équation 3.6.

### Le modèle par conservation des flux de matière

Un autre modèle pour le calcul de l'épaisseur déposé a été proposé par Le Berre *et al* [59], ainsi que Jing *et al* [60]. Ce modèle se base sur la conservation de la masse, via le flux total de volume  $Q$  et le flux de particules  $Q_P$ . Le flux de particules est constant, puisque celles-ci ne s'évaporent pas :

$$\frac{\partial Q_P}{\partial z} = 0 \quad (3.12)$$

tandis que le flux total est lui affecté par l'évaporation :

$$\frac{\partial Q}{\partial z} = -J(z) \quad (3.13)$$

où  $J(z)$  est le flux local du à l'évaporation. Il s'agit alors de supposer que :

$$\int_0^L J(z) dz = v_{ev} L \quad (3.14)$$

avec  $v_{ev}$  le taux d'évaporation et  $L$  la longueur à partir de laquelle la concentration en particules est égale à celle  $\phi_0$  de la solution avant le début de l'expérience : ce modèle est basé sur un taux d'évaporation uniforme, contrairement au modèle précédent. L'intégration des deux bilans de matière donne alors :

$$\frac{e_d V}{\phi_0 v_{ev}} = \frac{\phi_c}{\phi_c - \phi_0} L \approx L \quad (3.15)$$

L'épaisseur du dépôt variera donc dans ce cas comme :

$$e_d \propto V^{-1} \quad (3.16)$$

### Variations sur le modèle précédent

Dans le modèle précédent, on constate que l'on ne tient pas compte de la forme du taux d'évaporation calculé par Deegan, et expliqué dans la première partie :

$$J(z) = \frac{J_0}{\sqrt{z}} \quad (3.17)$$

On peut donc reprendre l'hypothèse donnée à l'équation 3.14, et ne plus se placer dans un cas où l'évaporation est uniforme, ce qui aboutira à :

$$\int_0^L J(z) dz = 2J_0\sqrt{L} \quad (3.18)$$

On aura alors :

$$Q(L) - Q(0) = 2J_0\sqrt{L} \quad (3.19)$$

On peut alors changer les bornes d'intégration, et prendre  $L = l_d$ . Par définition de  $l_d$  :

$$Q(l_d) = 0 \quad (3.20)$$

On aura alors :

$$Q(0) = -e(0)V = -2J_0\sqrt{l_d} \quad (3.21)$$

Et comme :

$$e(0) = \phi_c e_d \quad (3.22)$$

Finalement :

$$e_d = \frac{2}{\theta_d \phi_c} \left( \frac{J_0}{V} \right)^2 \quad (3.23)$$

On retrouve alors la dépendance  $e_d \sim V^{-2}$ . Cette dépendance semble donc assez robuste.

Quelque soit le modèle utilisé, on aboutit à une épaisseur déposée décroissant avec la vitesse de retrait de la plaque  $V$ .

## 3.2 Vérification expérimentale

Que l'évaporation soit considérée uniforme ou non, la masse de particules déposée (où, à une masse volumique près, la hauteur du dépôt) est prédite comme une fonction décroissante de la vitesse (qu'elle soit proportionnelle à  $V^{-1}$  ou  $V^{-2}$ ) tant que l'on est en régime évaporatif, c'est à dire tant que l'on est en deçà de la vitesse-seuil d'apparition du film de Landau-Levich. A contrario, une fois que ce film apparaît, la théorie prédit une épaisseur de dépôt variant comme  $V^{\frac{2}{3}}$ , c'est à dire que la masse déposée par unité de surface est une fonction croissante de

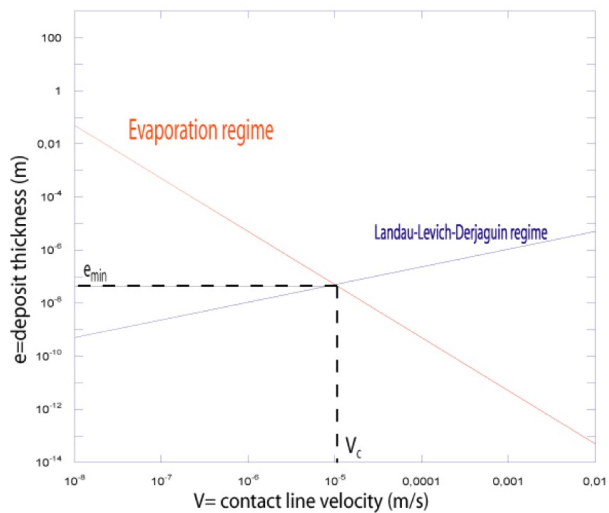


FIGURE 3.4: Un minimum d'épaisseur déposée est censé exister au raccordement entre les deux régimes.

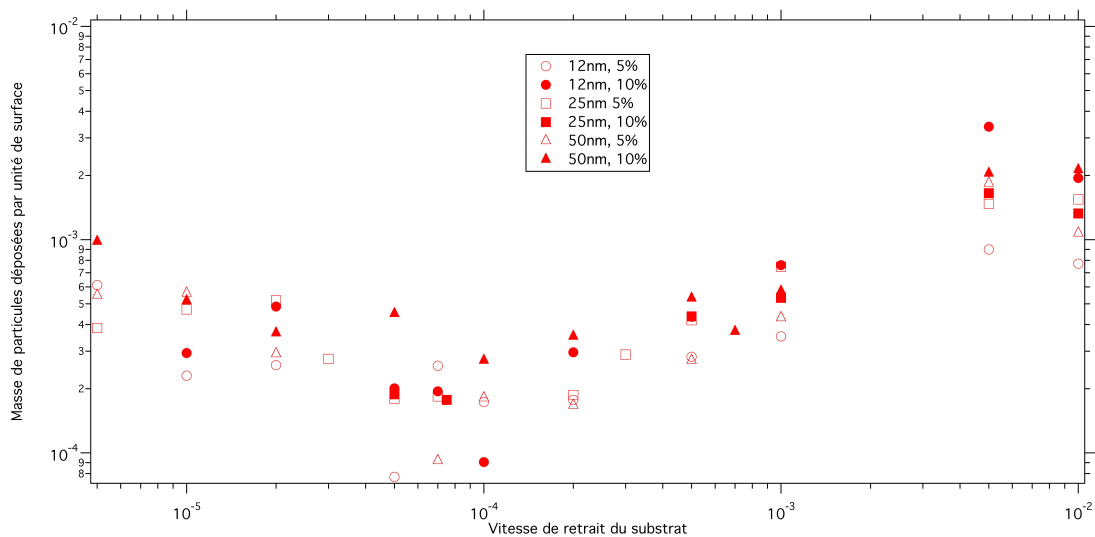


FIGURE 3.5: Masse de particules déposées par unité de substrat (en  $\text{g.m}^{-2}$ ) en fonction de la vitesse de retrait (en  $\text{m.s}^{-1}$ ).

la vitesse de retrait. Cela signifie donc qu'il doit exister un minimum de masse déposée, situé au seuil d'apparition du film de Landau-Levich.

On peut voir sur la figure 3.5 que ce minimum est bien présent, pour une vitesse de déposition de  $100\mu\text{m.s}^{-1}$ .

Cependant, nos mesures sont, pour des vitesses proches de ce seuil, très bruitées, la masse totale de particules étant comparable à l'erreur de la balance (précise au milligramme près). De plus, pour des vitesses faibles, différentes instabilités apparaissent, dont l'instabilité de stick-slip, ce qui nous laisse une plage de données très faible pour investiguer un régime purement évaporatif. Nous ne pouvons donc pas discriminer entre les approches à évaporation uniforme ou à évaporation singulière à la ligne de contact, même si la première semble "à l'oeil" plus proche de nos données.

### 3.3 Le régime de Stick-Slip

En deçà d'une certaine vitesse, on remarque que le dépôt n'est plus régulier, mais présente une série de stries, perpendiculaires à la direction de retrait. L'observation de la ligne de contact, en visionnant l'expérience de côté avec une caméra, montre lui aussi que la ligne ne se déplace pas régulièrement, mais reste accrochée en certains endroits (*stick*), pour se déplacer à une vitesse supérieure à celle de retrait à d'autres moments (*slip*).

#### Prédiction du seuil

Ce type de mouvement est connu dans la littérature sous le nom de *stick-slip*, et a été étudié dans le cadre de suspensions colloïdales en avancée [3], mais aussi en reculée [49, 61–63]. Toutefois, le modèle quantitatif portait sur le mouvement d'une ligne de contact en avancée, nous allons donc reprendre son raisonnement et l'adapter au cas du stick-slip en reculée.

Nous allons supposer que nous allons nous placer dans un régime stationnaire. L'idée de ce modèle est de se baser sur l'équilibre de deux flux :  $Q$  le flux entrant dans le dièdre délimité par  $x = \xi$ , et  $Q'$  le flux sortant de ce dièdre. En plus de ces deux flux, le solvant s'évapore, avec un flux  $2J_0\xi^{\frac{1}{2}}$ . De plus, on supposera qu'à l'extérieur du dièdre que l'on a défini, les particules sont à une concentration proche de la concentration initiale  $\phi_0$ .

On va s'intéresser à la formation d'un défaut de taille  $\xi$ , à la concentration critique  $\Phi_c$  (si  $\xi < d$ , avec  $d$  le diamètre d'une particule, alors on considèrera qu'il n'y a pas de dépôt solide). La conservation du solvant va s'écrire :

$$(1 - \phi_0)Q = (1 - \phi_c)Q' + 2J_0\xi^{\frac{1}{2}} \quad (3.24)$$

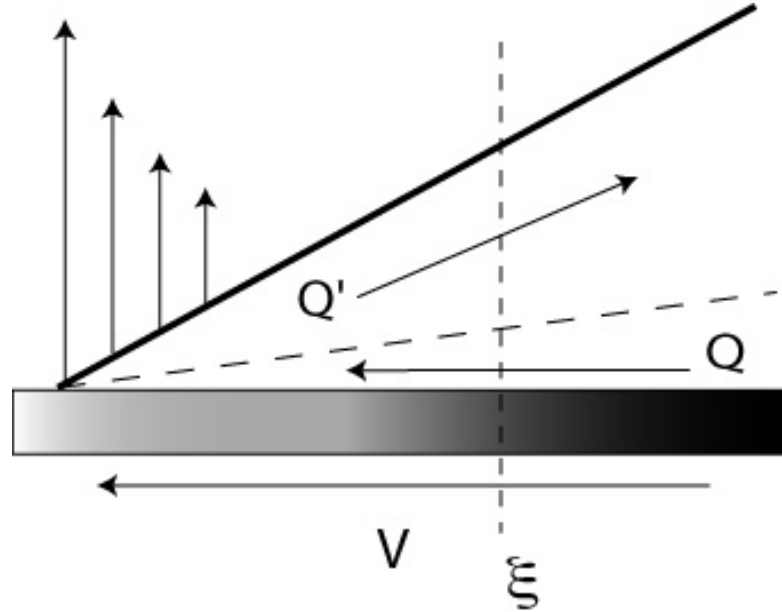


FIGURE 3.6: Notations utilisées pour le modèle de stick-slip.

De plus, en régime stationnaire, la concentration en particules est stationnaire, ce qui se traduit par :

$$Q\phi_0 = Q'\phi_c \quad (3.25)$$

Ces deux équations peuvent se combiner, pour donner :

$$(1 - \phi_0)Q = (1 - \phi_c)Q \frac{\phi_0}{\phi_c} + 2J_0\xi^{\frac{1}{2}} \quad (3.26)$$

et donc :

$$2J_0\xi^{\frac{1}{2}} = Q \left( 1 - \phi_0 - \frac{\phi_0}{\phi_c} + \phi_0 \right) \quad (3.27)$$

On aboutira finalement à :

$$2J_0\xi^{\frac{1}{2}} = Q \left( 1 - \frac{\phi_0}{\phi_c} \right) \quad (3.28)$$

On peut alors exprimer le débit  $Q$  grâce à l'approximation de lubrification, avec  $Q \approx \frac{Vh}{5} \approx \frac{V\theta\xi}{5}$ . On aboutira finalement à une taille de défaut  $\xi$  donnée par :

$$\xi \approx \left( \frac{\phi_c}{\phi_c - \phi_0} \frac{10J_0}{U\theta} \right)^2 \quad (3.29)$$

Dans le cas d'une suspension peu concentrée, c'est à dire que  $\phi_0 \ll \phi_c$ , on aboutira à l'estimation suivante :

$$\xi \approx \left( \frac{10J_0}{U\theta} \right)^2 \quad (3.30)$$

On choisira alors pour estimer le critère de piégeage de la ligne de contact le suivant : on considérera que la ligne sera piégée si elle peut accumuler un défaut de la taille d'une particule  $d$ . Cela nous donne alors une vitesse critique  $V_c$  en dessous de laquelle la ligne de contact pourra être piégée, et donc en dessous de laquelle on aura un mouvement de stick-slip :

$$V_c \approx \frac{10J_0}{\theta d^{\frac{1}{2}}} \quad (3.31)$$

### Observation expérimentale

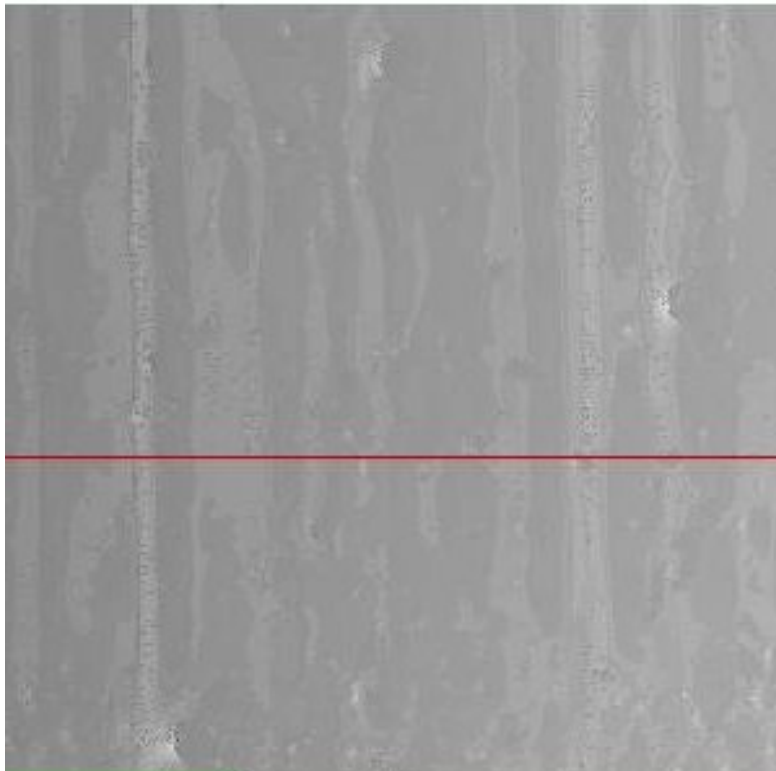


FIGURE 3.7: Observation d'un motif de stick-slip au profilomètre optique. L'image montre une surface de 2 mm x 2 mm.

Dans notre expérience de dip-coating, nous pouvons observer le mouvement de stick-slip, que ce soit pendant l'expérience, grâce à une caméra optique, ou *a posteriori*, sur le substrat, grâce au profilomètre optique, comme sur la figure 3.7.

Taille des particules	Seuil à 5%	Seuil à 10%
12 nm	0,05 $mm.s^{-1}$	0,05 $mm.s^{-1}$
25 nm	0,05 $mm.s^{-1}$	0,05 $mm.s^{-1}$
50 nm	0,05 $mm.s^{-1}$	0,05 $mm.s^{-1}$

TABLE 3.1: Seuil du stick-slip pour différentes concentrations en particules et différentes tailles de particules

On peut alors tester la prédiction de l'équation 3.31. Les résultats sont donnés pour trois tailles de particules et deux concentrations différentes dans le tableau 3.1.

On remarque que, comme prédit, pour des concentrations faibles, la concentration en particules n'a pas d'incidence visible sur le seuil de stick-slip. En revanche, la taille des particules ne semble elle non plus pas avoir d'influence : la vitesse seuil est constante. Notre première approximation, consistant à dire qu'en dehors du dièdre délimité par  $x = \xi$  la concentration en particules est proche de celle du réservoir  $\phi_0$  est raisonnable. En revanche, notre seconde approximation, qui consiste à dire que la ligne de contact est piégée pour un dépôt solide de la taille d'une particule  $d$  semble elle ne pas être réaliste.

Une autre façon de voir semble plus proche des résultats expérimentaux. En effet, on peut considérer que la ligne de contact sera piégée dès que le dépôt solide atteint une taille suffisante, taille critique que l'on appellera  $\xi_c$ . L'équation 3.31 deviendra alors :

$$V_c \approx \frac{10J_0}{\theta \xi_c^{\frac{1}{2}}} \quad (3.32)$$

Avec un angle de contact d'environ 0,3 radians ( $15^\circ$ ), cela donne une taille critique :

$$\xi_c \approx 40\mu m \quad (3.33)$$

L'analyse de la masse de particules déposées par unité de surface est, quant à elle, plus problématique. En effet, nous avons pu grâce à la partie précédente établir que, une fois la ligne de contact piégée, la taille  $x_0$  dépôt croissait comme :

$$x_0(t) = \left( \frac{\frac{3J_0}{2}}{\frac{\Phi_c^{\frac{3}{4}}}{\Phi_0} - 1} \right)^{\frac{2}{3}} t^{\frac{2}{3}} \quad (3.34)$$

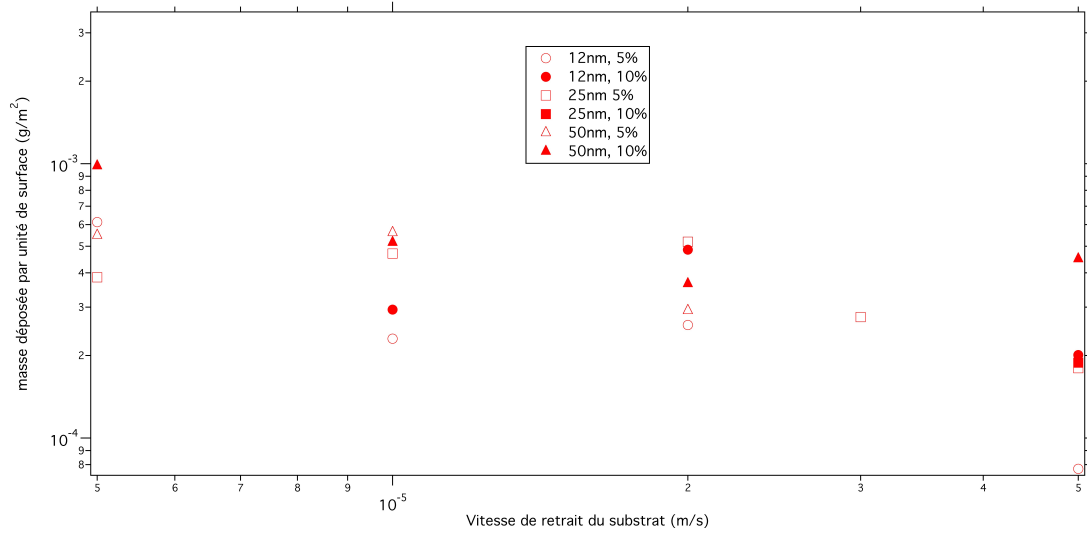


FIGURE 3.8: Masse de colloïdes déposée par unité de surface dans le régime de stick-slip.

On peut donc dire que si le stick-slip a une période temporelle  $T_{\text{stick-slip}}$ , et qu'il commence alors que le dépôt a déjà une taille  $\xi_0$ , le dépôt total  $X_0$  entre deux périodes d'accrochage sera de la forme :

$$X_0 = \xi_0 + x_0(T_{\text{stick-slip}}) = \xi_0 + \left( \frac{\frac{3J_0}{2}}{\frac{\Phi_c}{\Phi_0}^{\frac{3}{4}} - 1} \right)^{\frac{2}{3}} T_{\text{stick-slip}}^{\frac{2}{3}} \quad (3.35)$$

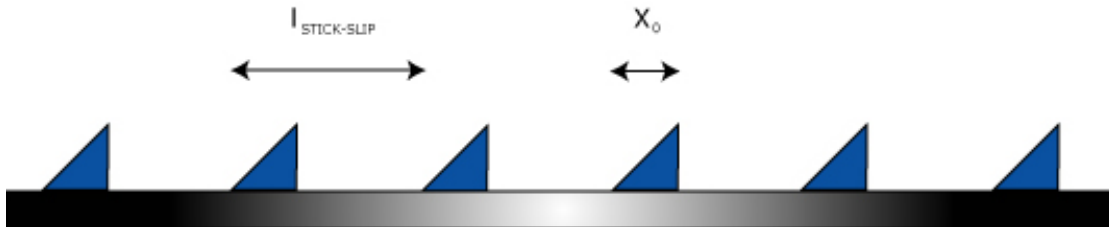


FIGURE 3.9: Vision schématique du dépôt laissé en régime de stick-slip.

Une hypothèse simpliste serait alors de considérer, comme représenté sur la figure 3.9 le dépôt, de densité  $\rho_{\text{depot}}$  comme un dièdre, formant avec le substrat un angle  $\theta$  égal à l'angle de contact statique de la solution sur le substrat, la masse de dépôt par unité de longueur  $m$  sera alors :

$$m = \rho_{\text{depot}} \theta X_0^2 \quad (3.36)$$



Si l'on rapporte à la période spatiale  $L_{\text{stick-slip}}$  du stick-slip, qui est simplement :

$$L_{\text{stick-slip}} = V * T_{\text{stick-slip}} \quad (3.37)$$

On pourra estimer la masse déposée par unité de surface  $M$  :

$$M = \frac{m}{L_{\text{stick-slip}}} \quad (3.38)$$

ce qui donnera :

$$M = \frac{\rho_{\text{depot}} \theta}{V * T_{\text{stick-slip}}} \left( \xi_0 + \left( \frac{\frac{3J_0}{2}}{\frac{\Phi_c}{\Phi_0} - 1} \right)^{\frac{2}{3}} T_{\text{stick-slip}}^{\frac{2}{3}} \right)^2 \quad (3.39)$$

Il nous manque toutefois une étude de la variation de la période  $T_{\text{stick-slip}}$  en fonction de la vitesse de retrait  $V$  pour pouvoir établir une dépendance entre la masse déposée par unité de surface  $M$  et cette vitesse  $V$ .

### 3.4 Le régime de délamination

Lorsque le substrat est retiré avec une vitesse faible, nous ne retrouvons après coup quasiment aucun dépôt. L'observation latérale présentée à la figure 3.10 nous fournit une explication : nous retrouvons la délamination du dépôt par rapport au substrat déjà observée lors de la partie précédente concernant la tache de café. Cette délamination est observée à toutes les concentrations, et pour toutes les tailles de particules, pour une vitesse de retrait inférieures à  $2 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

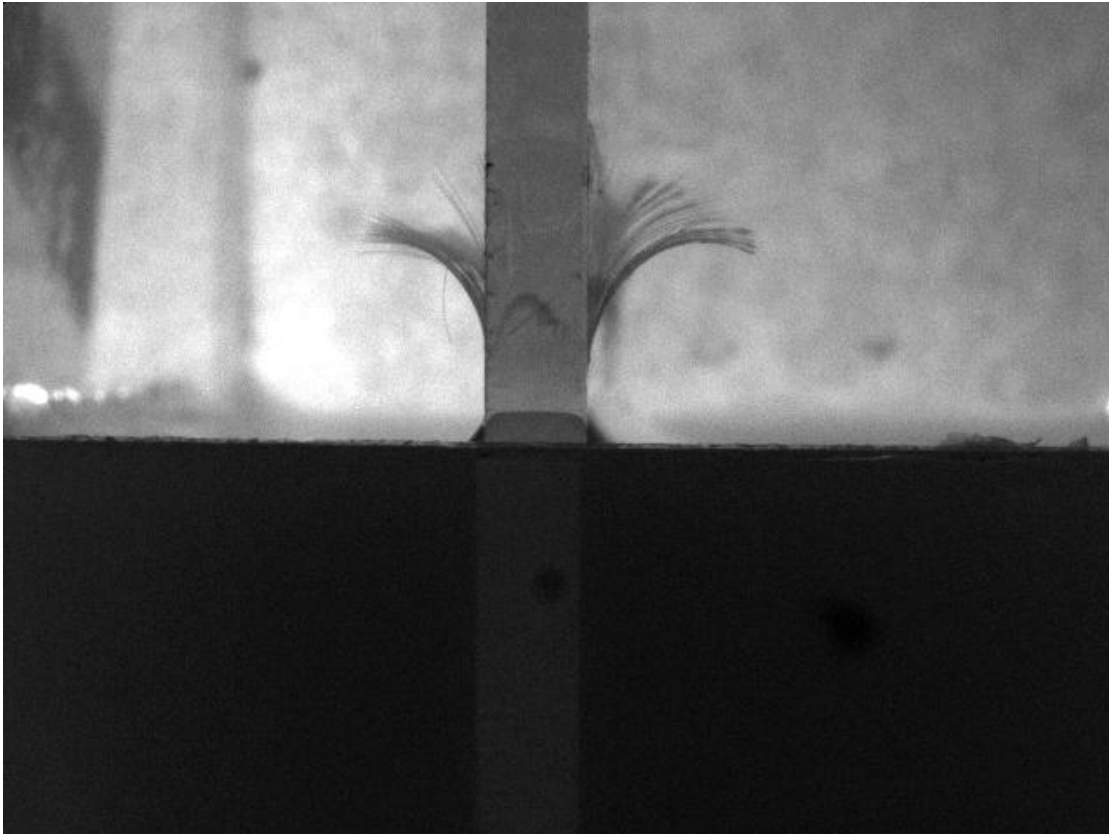


FIGURE 3.10: Exemple de délamination, avec des particules de 50 nm concentrées à 5% et une vitesse de retrait de  $1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Le substrat à enduire a une épaisseur de 3 mm.



# Conclusion

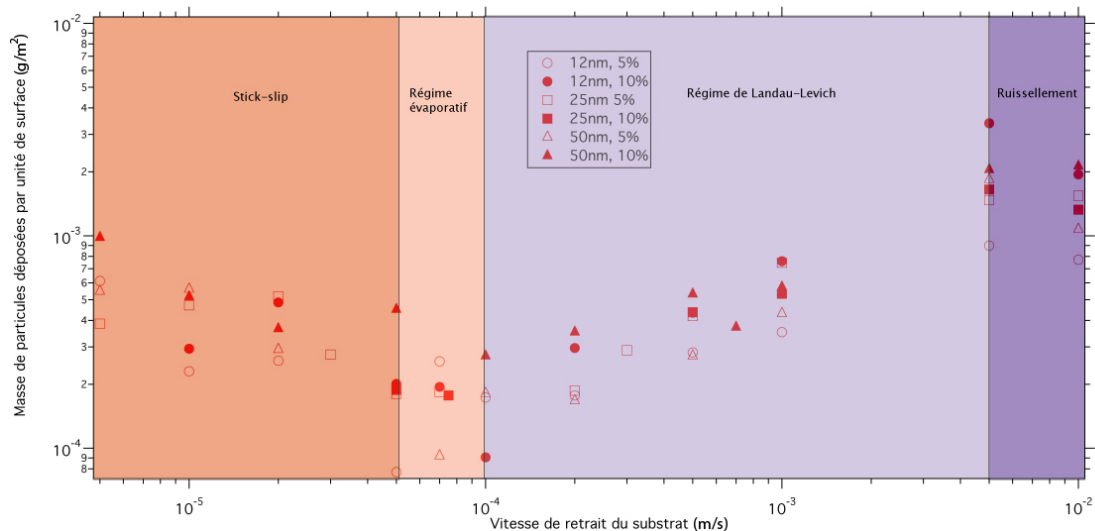


FIGURE 3.11: Différents régimes observés pour le dip-coating

Nous avons pu au cours de ce chapitre identifier les différents régimes mis en jeu au cours du processus de dip-coating. Ceux-ci sont résumés sur la figure 3.11, pour ceux donnant un dépôt accessible à la mesure. Il faut ajouter à ces régimes celui de délamination.

La difficulté de relier les données expérimentales sur ces différents régimes à des prédictions théoriques tient de deux principaux aspects. Dans un premier temps, ces régimes sont parfois (dans le cas du stick-slip ou de la délamination, par exemple) complexes, et assez peu connus d'un point de vue théorique. De nouveaux modèles (pour la délamination) ou des données expérimentales spécifiques ( la mesure de  $T_{\text{stick-slip}}$  pour le stick-slip) sont nécessaires à une meilleure compréhension.

De plus, ces différents régimes ne sont pas obligatoirement séparés par une frontière claire. On sait par exemple que dans le cas du régime de stick-slip, en avancée, il existe des vitesses pour lesquelles des "accidents" arrivent, c'est à dire que la ligne de contact est piégée de façon erratique. Le flou de ces frontières

nécessite de se pencher sur les raccord et les recouvrements éventuels entre les différents régimes.

Toutefois, cette étude a permis de mettre en évidence la présence d'un régime "évaporatif", dans lequel la masse de particules déposées va en décroissant avec la vitesse de retrait du substrat. Ce régime peut se révéler très important pour les applications industrielles, où les vitesses de retrait (ou les nombres capillaires de retrait, si l'on se trouve avec un solvant différent) peuvent être très faibles. De plus, nous avons pu observer le régime de stick-slip, et proposer un modèle pour prédire son seuil de déclenchement. Ce régime est également important dans l'optique industrielle, puisque l'on sort d'un régime où le dépôt est homogène pour entrer dans un autre où le dépôt sera hétérogène. Cette hétérogénéité peut d'ailleurs être vue comme un inconvénient (dans le cas d'un coating de verre, par exemple) mais aussi un avantage (le stick-slip peut être utilisé pour déposer des particules selon un certain motif, comme dans la réalisation de nanocables).

# Conclusion



Nous avons au cours de cette thèse montré l'importance de l'évaporation et de sa singularité, ainsi que les conséquences de cette importance dans le domaine du mouillage et de la déposition.

Ainsi, nous avons vu dans la première partie que pour un liquide pur, l'évaporation induisait un changement dans la forme de l'interface liquide/vapeur. Dans le cas du mouillage partiel, l'évaporation peut ainsi entraîner des variations dans l'angle de contact macroscopique non négligeable. En cas de mouillage total, l'évaporation joue non seulement sur l'angle de contact macroscopique, mais également sur la longueur du film précurseur.

Ces résultats sont importants pour un grand nombre d'applications, puisque peu de liquides sont dans les faits non-volatiles. Ils peuvent également servir de base pour une étude plus approfondie de l'évolution du rayon d'une goutte en évaporation, et ainsi être comparées à l'expérience. Ces expériences existent déjà en mouillage total [8], et ont pu être abordées de façon préliminaires en mouillage partiel (étude de l'évaporation d'une gouttelette d'alcane posée sur un bain d'huile perfluorée menée par Anna Hoang).

Nous avons ensuite vu au cours de la deuxième partie comment la forme de l'évaporation pouvait influencer sur la façon dont des particules en solution se déposent sur un substrat, dans le cas classique de la tache de café.

Dans un premier temps, grâce à une nouvelle approche, en temps réel et à l'échelle microscopique, nous avons pu déterminer les étapes de croissance d'un dépôt de particules colloïdales. En raffinant un modèle déjà existant, nous avons pu proposer un modèle théorique pour le début de cette croissance. Ce modèle, testé expérimentalement, permet d'évaluer la taille d'un dépôt en fonction du temps de déposition : les applications ne se limitent pas alors à la tache de café, mais à toutes celles qui mettent en jeu une ligne de contact fixe.

De plus, nous avons également pu mettre en évidence l'auto-organisation sous l'influence de l'évaporation des particules colloïdales, sous la forme de motifs en chevrons. Cette forme d'organisation est à notre connaissance observée ici pour la première fois, et ouvre sur de nombreuses perspectives d'applications, en matière de matériaux, en relation avec la Défense par exemple. Toutefois, ce phénomène est encore assez peu compris, et de nouvelles expériences doivent être faites pour mieux saisir l'influence des différents paramètres dans la formation de ces motifs.

De la même manière, si nous avons une vue globale, en quantité de particules, de la structure du dépôt en formation, des expériences complémentaires sont nécessaires pour déterminer son profil spatial exact, et si il apparaît une "peau"



colloïdale à l'interface liquide/vapeur.

Enfin, dans la troisième partie, nous nous sommes intéressés à un processus d'enduisage industriel combinant ligne de contact en mouvement, évaporation et déposition.

Nous avons pu alors vérifier l'influence de l'évaporation sur le régime de déposition déjà connu sous le nom de "régime de Landau-Levich". Ensuite, nous avons pu proposer une explication pour le régime des basses vitesses, basée sur les résultats de la première partie.

De plus, nous avons pu mettre en évidence d'autres régimes, le régime de stick-slip et le régime de délamination. Ces régimes aboutissent à un dépôt hétérogène en hauteur : cela peut se révéler un inconvénient comme un avantage, si l'on cherche par exemple à obtenir des surfaces texturées.

D'une manière générale, nous nous sommes intéressés à l'impact des facteurs physiques de l'enduisage sur le dépôt obtenu. D'autres études pourraient alors s'intéresser à l'aspect physico-chimique des choses : ainsi, on peut changer les interactions particules/substrat, ou les interactions entre particules. On peut également changer de type de soluté, pour travailler avec des émulsions, ou avec des polymères en solution.

De la même façon, un autre domaine connexe à cette étude est en train d'émerger : celui du nettoyage capillaire, qui a pour but d'utiliser un liquide afin de dissoudre des dépôts solides, par exemple au moyen de vibrations.

# Bibliographie

- [1] B. Andreotti, A. Daerr, M. Fermigier, L. Lebon, L. Limat, and D. Quéré, editors. *Recent Advances in Coating, Drying and Dynamical Wetting*. Eur. Phys. J. Special Topics, 2009.
- [2] S.-F. Kistler and P.M. Schweizer. *Liquid Film Coating - Scientific principles and their technological implantations*. Chapman & Hall, 1997.
- [3] E. Rio, A. Daerr, F. Lequeux, and L. Limat. Moving contact lines of a colloidal suspension in the presence of drying. *Langmuir*, 22 :3186, 2006.
- [4] Yaw Koon Koh and Chee Cheong Wong. In situ monitoring of structural changes during colloidal self-assembly. *Langmuir*, 22 :897–900, 2006.
- [5] J. C. Maxwell. Diffusion, collected scientific papers. *Encyclopedia Britannica*, 1877.
- [6] B. Derjaguin and L. Landau. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta Physico Chemica URSS*, 14, 1941.
- [7] M. Cachile, C. Poulard, and M. Ben Amar. Evaporating droplets. *Langmuir*, 18, 2002.
- [8] C. Poulard, G. Guéna, A. M. Cazabat, A. Boudaoud, and M. Ben Amar. Rescaling the dynamics of evaporating drops. *Langmuir*, 21 :8226–8233, 2005.
- [9] R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel, and T.A. Witten. Capillary flow as the cause of ring stains from dried drops. *Nature*, 389 :827–828, 1997.
- [10] L.D. Landau and B.G. Levich. Dragging of a liquid by a moving plate. *Acta Physicochim. URSS*, 17, 1942.
- [11] Pierre-Gilles de Gennes. Wetting : statics and dynamics. *Rev. Mod. Phys.*, 57 :827–, 1985.
- [12] Pierre-Gilles de Gennes, Françoise Brochart-Wyart, and David Quéré. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin, 2002.

- [13] E.B. Dussan. On the spreading of liquids on solid surfaces : static and dynamic contact line. *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 11 :371–400, 1979.
- [14] J-F Joanny and P-G De Gennes. Model for contact angle hysteresis. *J. Chem. Phys.*, 81, 1990.
- [15] C. Hu and L.E. Scriven. Hydrodynamic model of steady movement of a solid/liquid/fluid contact line. *J. Coll. Int. Sc.*, 35 :85–101, 1971.
- [16] E.B. Dussan. The moving contact line : the slip boundary condition. *J. Fluid Mech.*, 77 :665–684, 1976.
- [17] R.G. Cox. The dynamics of spreading of liquids on a solid surface. *J. Fluid Mech.*, 168 :169–220, 1986.
- [18] O. V. Voinov. Hydrodynamics of wetting. *Fluid. Dyn.*, 11 :714, 1976.
- [19] Pierre-Gilles de Gennes, X. Hua, and P. Levinson. Dynamics of wetting : local contact angles. *J. Fluid Mech.*, 212 :55–63, 1990.
- [20] Yves Pomeau. Représentation de la ligne de contact mobile dans les équations de la mécanique des fluides. *C. R. Acad. Sc.*, 11 :411–, 2000.
- [21] Y. Shikhmurzaev. Moving contact lines in liquid/liquid/solid systems. *J. Fluid Mech.*, 334 :211–249, 1997.
- [22] B.R. Duffy and S.K. Wilson. A third-order differential equation arising in thin-film flows and relevant to tanner’s law. *Applied Math. Letters*, 10, 1997.
- [23] J. Eggers. Existence of receding and advancing contact lines. *Phys. Fluids*, 17 :082106, 2005.
- [24] L.M. Hocking. Meniscus draw-up and draining. *Eur. Journal of App. Math.*, 12, 2001.
- [25] Nolwenn LeGrand, Adrian Daerr, and Laurent Limat. Shape and motion of drops sliding down an inclined plane. *J. Fluid Mech*, 541 :293–315, 2005.
- [26] J. Eggers. Contact line motion for partially wetting fluids. *Phys. Rev. E*, 72, 2005.
- [27] T.D. Blake and J.M. Haynes. Kinetics of liquid/liquid displacement. *J. Coll. Int. Sc.*, 30, 1969.
- [28] T.D. Blake. *Dynamic contact angles and wetting kinetics*. J.C. Berg, 1993.
- [29] E. Guyon, J.P. Hulin, and L. Petit. *Hydrodynamique Physique (nouvelle édition revue et augmentée)*. CNRS EDP Sciences, 2001.

- [30] M.J. Ruijters, T.D. Blake, and J. De Coninck. Dynamic wetting studied by molecular simulations of drop spreading. *Langmuir*, 15, 1999.
- [31] T.D. Blake and K.J. Ruschak. *Wetting : static and dynamic contact lines*. Chapman&Hall, 1997.
- [32] Y. Pomeau. Recent progress in the moving contact line problem : a review. *C. R. Mecanique*, 330, 2002.
- [33] H.P. Kavehpour, B. Ovryn, and G.H. McKinley. Microscopic and macroscopic structures of the precursor layer in spreading viscous drops. *Phys. Rev. Letter*, 91, 2003.
- [34] Jean-Francois Joanny. *Le Mouillage, quelques problèmes statiques et dynamiques*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 1985.
- [35] L.H. Tanner. The spreading of silicone oil drops on horizontal surfaces. *J. Phys. D : Applied Physics*, 12 :1473–1484, 1979.
- [36] Pierre-Gilles de Gennes and H. Hervet. Dynamique du mouillage : Film précurseur sur solide sec. *C. R. Acad. Sc.*, 299 :499, 1984.
- [37] I. Langmuir. Evaporation of small spheres. *Physical Review*, 12 :368, 1918.
- [38] G. Berteloot, C.-T. Pham, A. Daerr, and F. Lequeux. Evaporation-induced flow near a contact line : consequence on coating and contact angle. *EuroPhys. Letter*, 83 :14003, 2008.
- [39] S. Maenosono, C.D. Dushkin, S. Saita, and Y. Yamaguchi. Growth of a semiconductor nanoparticle ring during the drying of a suspension droplet. *Langmuir*, 15 :957, 1999.
- [40] P. Belleville. The sol-gel process developed at cea : "smooth chemistry used for laser glass coating". *Revue verre*, 6, 2000.
- [41] J. Krenn, P. Scharfer, M. Kind, and W. Schabel. Drying of solvent-borne coatings with pre-loaded drying gas. *EuroPhys. J. ST*, 166, 2009.
- [42] D. Qu, E. Ramé, and S. Garoff. Dip-coated films of volatile liquids. *Phys. Fluids*, 14 :1154, 2002.
- [43] B.G. Prevo and O.D. Velev. Controlled, rapid deposition of structured coatings from micro- and nanoparticle suspensions. *Langmuir*, 20 :2099–2107, 2004.
- [44] E.J.W. Verwey and J. Th. G. Overbeek. *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Elsevier, 1948.

- [45] H. Hamaker. The london—van der waals attraction between spherical particles. *Physica*, 10, 1937.
- [46] R.K. Iler. *The colloid chemistry of silica and silicates*. Cornell University, 1955.
- [47] W. Stöber and A. Fink. The colloid chemistry of silica and silicates. *J. Colloid Interface Sci.*, 26, 1968.
- [48] R. D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber ans S. R. Nagel, and T.A. Witten. Contact line deposits in an evaporating drop. *Phys. Rev. E*, 62 :756–765, 2000.
- [49] E. Adachi, A. S. Dimitrov, and K. Nagayama. Stripe patterns on a glass surface during droplet evaporation. *Langmuir*, 11 :1057, 1995.
- [50] P. Kurowski, C. Guthmann, and S. De Cheveigne. Shapes, wavelength selection, and the cellular-dendritic 'transition' in directional solidification. *Phys. Rev. A*, 42, 1990.
- [51] W. D. Ristenpart, P. G. Kim, C. Domingues, J. Wan, , and H. A. Stone. Influence of substrate conductivity on circulation reversal in evaporating drops. *Phys. Rev. Lett.*, 99 :234502, 2007.
- [52] H. Hu and R.G. Larson. Evaporation of a sessile droplet on a substrate. *J. Phys.Chem. B*, 106 :1334–1344, 2002.
- [53] X. Xu and J. Luo. Marangoni flow in an evaporating water droplet. *Applied physics letter*, 91 :124102, 2007.
- [54] J. Schroers and W. L. Johnson. Ductile bulk metallic glass. *Phys. Rev. Letter*, 93, 2004.
- [55] C. Allain and L. Limat. Regular patterns of cracks formed by directionnal drying of a colloidal suspension. *Phys. Rev. Letter*, 74, 1995.
- [56] L. Pauchard. Patterns caused by buckle-driven evaporation in desiccated colloidal gels. *Europhys. Letter*, 74 :188, 2006.
- [57] B.V. Derjaguin. On the thickness of a layer of liquid remaining on the walls of vessels after their emptying, and the theory of the application of photoemulsion after coating on the cine film. *Acta Physicochim. URSS*, 20, 1943.
- [58] B.V. Derjaguin and S.M. Levi. *Film Coating Theory*. The Focal Press, London, 1964.
- [59] M. Le Berre, Y. Chen, and D. Baigl. From convective assembly to landaulevich deposition of multilayered phospholipid films of controlledthickness. *Langmuir*, 25, 2009.

- [60] G. Jing, H. Bodiguel, F. Doumenc, E. Sultan, and B. Guerrier. Drying of colloidal and polymer solutions near the contact line : deposit thickness at low capillary number. Submitted to *Langmuir*.
- [61] L. Shmuylovich, A.Q. Shen, and H.A. Stone. Surface morphology of drying latex films : multiple rings formation. *Langmuir*, 18, 2002.
- [62] M. Abkarian, J. Nunes, and H.A. Stone. Colloidal crystallization and banding in a cylindrical geometry. *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 2004.
- [63] H. Bodiguel, F. Doumenc, and B. Guerrier. Pattern formation during the drying of a colloidal suspension. *Eur. Phys. J. ST*, 16, 2009.
- [64] H. Bodiguel, F. Doumenc, and B. Guerrier. Private communication.
- [65] D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier, and E. Rolley. Wetting and spreading. *Rev. Mod. Phys.*, 81, 2009.
- [66] G. J. Dunn, S. K. Wilson, B. R. Duffy, S. David, and K. Sefiane. A mathematical model of the evaporation of a thin sessile liquid droplet : Comparison between experiment and theory. *Colloid Surf. A*, 2007. doi :10.1016/j.colsurfa.2007.09.031.
- [67] G. Dunn, S.K. Wilson, B. Duffy, S. David, and K. Sefiane. A mathematical model for the evaporation of a thin sessile droplet : comparison between experiment and theory. *Colloid and Surf. A : PhysicoChem. & Eng. Aspects*, 323 :50–55, 2008.
- [68] H. Hu and R. G. Larson. Analysis of the effects of marangoni stresses on the microflow in an evaporating sessile droplet. *Langmuir*, 21 :3972, 2005.
- [69] T. Kajiyama, C. Monteux, T. Narita, F. Lequeux, and M. Doi. Contact line recession leaving a macroscopic polymer film in the drying droplets of water-pdma solution. *Langmuir*, 25 :6934–6939, 2009.
- [70] W.N. Man and W.B. Russel. Direct measurement of critical stresses and cracking in thin films of colloid dispersions. *Phys. Rev. Letter*, 100, 2008.
- [71] E. Sultan, A. Boudaoud, and M. Ben Amar. Evaporation of a thin film : diffusion of the vapour and marangoni instabilities. *J. Fluid Mech*, 543 :183, 2005.
- [72] L. Tanner. On the spreading of liquids on solid surfaces : static and dynamic contact lines. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 12 :1473, 1979.

# Table des figures

0.1	Exemple de montage d'enduisage industriel, produit par la société Deco Tools. . . . .	8
0.2	Gouttelette d'hexane pur en évaporation [7] . . . . .	9
0.3	Différentes taches de café (photo Sidney Nagel, University of Chicago) .	10
1.1	Différents types de mouillage : dans les cas a) et b), nous sommes dans le cas du mouillage partiel, tandis que le cas c) illustre le cas du mouillage total (in [11]) . . . . .	15
1.2	Triangle de Young-Dupré . . . . .	17
1.3	Notations utilisées, avec le cas d'une ligne de contact en reculée (ici, $U_x < 0$ ) . . . . .	18
1.4	Exemple d'un interface en avancée. . . . .	21
1.5	Comparaison entre les approches de Voïnov et de de Gennes, pour $\theta_s=1$ rad et $\ln \frac{L}{l} = 10$ . . . . .	22
1.6	notations pour le mouillage total . . . . .	25
1.7	Résolution numérique réalisée par de Gennes et Hervet [36]. Les différentes courbes sont obtenues pour des longueurs de film précurseur différentes, la courbe pointillée étant la courbe asymptotique obtenue dans le cas d'un film précurseur infini. . . . .	27
2.1	Expérience de Deegan . . . . .	29
2.2	Résultat de l'expérience de pesage d'une goutte de liquide volatile [9] .	30
2.3	Flux d'évaporation à la surface d'une goutte . . . . .	32
2.4	Trajet de diffusion aléatoire d'une particule de liquide s'échappant dans l'atmosphère [9] . . . . .	33
3.1	notations utilisées dans le cadre du mouillage dynamique d'un liquide volatil. L'axe des $x$ a été inversé, afin de placer la singularité d'évaporation en $x = 0$ , la vitesse de la ligne de contact $V$ est donc comptée positivement pour une ligne en reculée. . . . .	36

3.2	Comparaison des approches de Voinov, de Gennes et de l'approche incluant l'évaporation, pour $\theta_s=1$ rad, $\ln \frac{L}{l} = 10$ , $J_0 = 10^{-7} \text{m}^{\frac{3}{2}} \text{s}^{-1}$ , $l = 10^{-9} \text{m}$ , $L = 10^{-3} \text{m}$ . . . . .	39
3.3	Exemple de deux mauvais shootings. . . . .	41
3.4	Résolution numérique de l'équation (3.18) : profil de hauteur. . . . .	42
3.5	Résolution numérique de l'équation (3.18) : profil de pente. . . . .	43
3.6	Vérification numérique et comparaison avec la loi de Voïnov pour un même angle macroscopique. . . . .	44
3.7	Vérification de l'approximation $h(x) \approx \theta x$ . . . . .	45
3.8	Vérification numérique et comparaison avec la loi de Voïnov pour un même angle microscopique . . . . .	46
3.9	En reculée, il existe une longueur où la vitesse du fluide est nulle en moyenne. . . . .	47
4.1	Notations pour le mouillage total. . . . .	50
4.2	Analyse numérique de la pointe statique du liquide en partant de conditions aux limites macroscopiques : hauteur $H$ en fonction de la distance $X$ à la ligne de contact . . . . .	53
4.3	Simulation numérique de l'avancée d'un liquide : profil de hauteur (en ordonnée) en fonction de la distance $X$ à la ligne de contact. . . . .	54
4.4	Simulation numérique de l'avancée d'un liquide : profil de pente (en ordonnée) en fonction de la distance $X$ à la ligne de contact. . . . .	55
4.5	Simulation numérique de la reculée d'un liquide : profil de hauteur (en ordonnée) en fonction de la distance $X$ à la ligne de contact. . . . .	56
4.6	Simulation numérique de la reculée d'un liquide : profil de pente (en ordonnée) en fonction de la distance $X$ à la ligne de contact. . . . .	57
4.7	Analyse numérique du film précurseur en fonction de la distance $X$ à la ligne de contact. . . . .	58
1.1	Energie d'interaction calculée par la théorie DLVO en fonction de la longueur de Debye. . . . .	67
1.2	Observation de particules de silice au microscope à force atomique . . . . .	69
2.1	tache de café laissée sur un substrat en verre : la tache est plus foncée aux bords de la goutte. . . . .	71
2.2	Mécanisme de formation général d'un dépôt de colloïdes par évaporation : les particules sont emmenées vers la singularité d'évaporation par le solvant. . . . .	72
2.3	Différentes conditions de séchage imaginées par Deegan [48] . . . . .	73



2.4	Résultat des expériences de séchage de Deegan <i>et al</i> [48], dans les conditions présentées à la figure 2.3. Sur les graphes est représentée en trait plein le profil d'évaporation, en trait pointillé celui d'épaisseur de liquide : on constate qu'un anneau se forme si le profil d'évaporation est différent de celui d'épaisseur. . . . .	74
2.5	Visualisation de dépôts concentriques de particules de polystyrène [49]	75
3.1	Dispositif expérimental réalisé au laboratoire MSC. . . . .	77
3.2	Microscope construit au laboratoire MSC . . . . .	78
3.3	Observation aux temps courts : à droite, on peut voir le substrat de verre nu, la ligne de contact originelle puis l'apparition d'un dépôt "solide" (observation au microscope 20×, avec des particules de 50 nm concentrées à 2,5%). L'image montre une surface de 350μmx350μm. . . . .	79
3.4	La ligne de déposition n'est pas homogène, mais présente des "fjords" (observation au 60× (la hauteur de l'image représente 5μm), le liquide est en bas). . . . .	80
3.5	Suite de l'observation de la figure 3.3 : apparition d'une structure microscopique. L'image montre une surface de 350μmx350μm. . . . .	80
3.6	Observation aux temps longs : des fractures se propagent au sein du dépôt. L'image montre une surface de 350μmx350μm. . . . .	81
3.7	Plusieurs mesures de la taille du dépôt en fonction du temps. Ces mesures sont effectuées avec différents objectifs (la courbe bleue est obtenue avec l'objectif 60x, les orange et rouge avec l'objectif 40x, et la verte avec l'objectif 20x), afin d'avoir des gammes de mesures différentes. Les solutions utilisées sont des solutions de particules de 50 nm concentrées à 2,5%. . . . .	83
3.8	Mesure de la taille du dépôt en fonction du temps : mise en évidence de l'irrégularité du mouvement de la ligne de contact. . . . .	84
3.9	Mesures de la taille du dépôt en fonction du temps : effet de la concentration. Les symboles vides ont été obtenus pour des concentration de 1,25%, les symboles pleins pour des concentrations de 5%. Un objectif différent a été utilisé pour les différentes expériences : les ronds ont été observés à l'objectif 20x, les carrés au 60x. . . . .	85
4.1	Observation de particules fluorescentes, de 3 μm de diamètre concentrées à 1% au microscope à fluorescence, avec un objectif 2×. L'image montre une surface de 3.5 mm x 3.5 mm. . . . .	88
4.2	Utilisation de la PIV : nous pouvons apercevoir deux types de flèches, indiquant deux types de mouvement, centrifuge et centripète. La ligne de contact originale a été ajoutée en blanc. Les conditions expérimentales sont les mêmes qu'à la figure 4.1. . . . .	89

4.3	Reconstruction du profil 3D du dépôt grâce à l'intensité de fluorescence. Les conditions expérimentales sont les mêmes qu'à la figure 4.1. Chaque image montre une surface de $700\mu\text{m}\times 700\mu\text{m}$ . . . . .	92
4.4	Intensité de fluorescence d'une ligne, en fonction de la position. Chaque courbe est décalée de 200s. . . . .	93
4.5	Interprétation des deux modes de croissance correspondant à la figure 4.4. Nous ne pouvons en principe pas choisir entre les deux interprétations pour le deuxième mode, mais celle de droite est plus probable. . . . .	93
5.1	Modèle du système et notations employées . . . . .	95
5.2	Illustration des notations . . . . .	97
5.3	Vérification expérimentale du modèle. On peut noter le comportement linéaire aux temps courts. . . . .	102
6.1	Apparition des stries, à proximité de la ligne de contact originale. Photo prise à l'objectif $20\times$ pour des particules de 50 nm concentrées à 2,5%, après 800s. L'image montre une surface de $350\mu\text{m}\times 350\mu\text{m}$ . . . . .	103
6.2	Observation des stries au microscope à force atomique (AFM) et profil de hauteur (la largeur de l'image est de $100\mu\text{m}$ ). . . . .	104
6.3	Echantillon de métal en compression : on note l'apparition de bandes de compression à $45^\circ$ de la direction de la contrainte (verticale ici). [54]	105
6.4	Observation du motif : on peut voir qu'il est plus espacé à droite de l'image (vers la ligne de contact originale) qu'à proximité du front de séchage. L'image montre une surface de $350\mu\text{m}\times 350\mu\text{m}$ . . . . .	106
7.1	Mécanisme de la délamination : la surface du dépôt étant soumise à une plus forte contrainte que le fond de celui-ci, une courbure apparaît afin d'accomoder le différentiel de déformation du matériau. . . . .	108
7.2	Dépôt après séchage de deux flaques de colloïdes. a) Séchage normal, rapide (quelques heures) : on peut voir clairement la délamination. b) Séchage lent (plusieurs jours), ou des fractures apparaissent toujours, mais aucune délamination n'est observée. . . . .	109
0.3	Exemple de montage de dip-coating industriel, produit par la société Denmac . . . . .	116
1.1	Schéma de principe du montage de dip-coating . . . . .	117
1.2	Montage de dip-coating réalisé au laboratoire . . . . .	118
1.3	Vue à travers l'ouverture de la cuve en Plexiglas, la plaque de verre à enduire étant vue de côté (seule la tranche est visible, la plaque a une épaisseur de 3 mm). . . . .	119
1.4	Observations des irisations du dépôt . . . . .	121

1.5	Les irisations sont dues aux interférences entre les rayons lumineux réfléchis par le dépôt et par le verre . . . . .	122
1.6	Observation à l'AFM d'une partie d'un dépôt (zone de $48 \mu\text{m} \times 48 \mu\text{m}$ ), et profil de hauteur associé. . . . .	123
1.7	Reconstruction d'un dépôt en trois dimensions grâce à l'AFM. . . . .	124
1.8	Exemple d'une partie d'un dépôt (zone de $4 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ ) observé au profilomètre optique. . . . .	125
1.9	Données issues des expériences de pesée : masse de particules déposées par unité de substrat en fonction de la vitesse de retrait (en $\text{m.s}^{-1}$ ) . . . . .	126
2.1	Notations utilisées pour l'instabilité de Landau-Levich . . . . .	128
2.2	Exemple d'évolution d'un angle de contact en fonction du nombre capillaire, avec un angle statique d'1 radian et un rapport d'échelle tel que $\ln \frac{L}{l} = 10$ . L'évaporation est telle que $J_0 = 10^{-9} \text{m}^{\frac{3}{2}} \cdot \text{s}^{-1}$ . . . . .	131
2.3	Différents régimes de l'instabilité de Landau-Levich . . . . .	132
2.4	Masse de particules colloïdales (en $\text{g.m}^{-2}$ ) déposées en fonction de la vitesse de retrait du substrat (en $\text{m.s}^{-1}$ ). . . . .	133
3.1	Notations utilisées pour le régime évaporatif. . . . .	136
3.2	Rappel de l'existence d'une "zone morte". . . . .	136
3.3	Illustration du modèle de la "zone morte" et des volumes de contrôle . . . . .	137
3.4	Un minimum d'épaisseur déposée est censé exister au raccordement entre les deux régimes. . . . .	140
3.5	Masse de particules déposées par unité de substrat (en $\text{g.m}^{-2}$ ) en fonction de la vitesse de retrait (en $\text{m.s}^{-1}$ ). . . . .	140
3.6	Notations utilisées pour le modèle de stick-slip. . . . .	142
3.7	Observation d'un motif de stick-slip au profilomètre optique. L'image montre une surface de $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ . . . . .	143
3.8	Masse de colloïdes déposée par unité de surface dans le régime de stick-slip. . . . .	145
3.9	Vision schématique du dépôt laissé en régime de stick-slip. . . . .	145
3.10	Exemple de délamination, avec des particules de $50 \text{ nm}$ concentrées à $5\%$ et une vitesse de retrait de $1 \mu\text{m.s}^{-1}$ . Le substrat à enduire a une épaisseur de $3 \text{ mm}$ . . . . .	147
3.11	Différents régimes observés pour le dip-coating . . . . .	149