



HAL
open science

Évaporation de goutte sur substrat soluble

Alexandra Mailleur

► **To cite this version:**

Alexandra Mailleur. Évaporation de goutte sur substrat soluble. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. Université de Lyon, 2016. Français. NNT : 2016LYSE1268 . tel-01474829

HAL Id: tel-01474829

<https://theses.hal.science/tel-01474829v1>

Submitted on 23 Feb 2017

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.



N° d'ordre NNT : 2016LYSE1268

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

École Doctorale N°52 - Physique et Astrophysique de Lyon

Spécialité de doctorat : Physique

Soutenue publiquement le 02/12/2016, par :
Alexandra Mailleur

Évaporation de goutte sur substrat soluble

Directeurs de thèse : **Christophe Pirat** et **Jean Colombani**

Devant le jury composé de :

David Brutin , Professeur, Aix-Marseille Université	Rapporteur
Cécile Monteux , Chargée de Recherche, ESPCI, PPMD (UMR7615)	Rapporteuse
Kristina Davitt , Maître de Conférences, Université Paris Diderot	Examinatrice
Olivier Pierre-Louis , Directeur de Recherche, ILM (UMR5306)	Examineur
Christophe Pirat , Maître de Conférences, Université Lyon 1	Co-directeur de thèse
Jean Colombani , Professeur, Université Lyon 1	Directeur de thèse
Sébastien Rouquette , Centre National d'Études Spatiales, CADMOS	Invité

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance à mes deux directeurs de thèse, Jean Colombani et Christophe Pirat, pour cette très belle aventure qu'a été ma thèse, pour toutes les opportunités qu'ils m'ont offertes au cours de ces trois années. Jean, Christophe, j'ai pu découvrir à vos côtés ce qu'est vraiment la recherche, vous avez su me transmettre votre enthousiasme, votre curiosité, votre passion. J'ai eu la chance de travailler sur un sujet extrêmement riche et intéressant, et vous avez fait de moi une férue des gouttes d'eau. En fait, je crois que vous auriez pu me faire aimer n'importe quel sujet ! Moi qui sortais d'une formation en mécanique et qui ne connaissais rien à la matière molle, vous m'avez tant appris ! Vous m'avez fait évoluer non seulement sur le plan professionnel, mais aussi sur le plan humain. Merci pour votre patience, votre disponibilité, merci de m'avoir fait confiance dans ce projet, même dans les moments les plus difficiles, et de m'avoir soutenue jusqu'au bout. C'est en grande partie grâce à vous si ce projet a pu aboutir. Merci pour toutes ces réunions *brainstorming*, d'où les grandes idées émergeaient, et pour votre optimisme (dans mes résultats notamment) qui me redonnait toujours espoir et me remotivait. Merci pour tous ces voyages, de m'avoir permis de faire de belles rencontres scientifiques lors de missions ou de congrès, et de réaliser des expériences en apesanteur. Nos aventures bordelaises, toutes aussi exaltantes les unes que les autres, ont été un véritable *Team Building* et me manqueront beaucoup (les pâtisseries du 48 aussi!).

Je remercie tous les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ma thèse, pour leurs corrections et commentaires enrichissants qui ont amélioré ce manuscrit et d'être venus à Lyon pour ma soutenance.

Je remercie le CNES pour son soutien technique et financier et les nombreuses campagnes de vols paraboliques (VP115, VP118, VP123 et VP125) qu'il nous a accordé. Merci à Sébastien Rouquette pour sa bonne humeur lors des vols en apesanteur, de nous avoir fait confiance dans ce projet, d'être venu à Lyon assister à ma soutenance de thèse et aussi pour le vol en *Cesna* ! Je remercie aussi Yannick Bailhé, notre responsable thématique de Novespace, qui a suivi notre dispositif expérimental de la conception, à la validation par la DGA-EV, jusqu'à son installation dans l'avion et de nous avoir permis les vols. Merci à tout le personnel de Novespace et de Sabena Technics, ainsi qu'au personnel navigant, qui ont rendu les vols paraboliques sans danger et amusants !

Merci à David Brutin et à Florian Carle pour leur aide et leurs conseils précieux, de nous avoir mis le pied à l'étrier pour réaliser nos premiers pas en apesanteur.

Je remercie Olivier Pierre-Louis pour sa collaboration et son implication dans ce

projet, pour toutes les réunions, ses explications et modèles théoriques, ainsi que pour sa disponibilité.

Je remercie chaleureusement Gilles Simon, sans qui, mes expériences sur Terre et en apesanteur ne se seraient pas aussi bien déroulées. Gilles, merci pour ton énorme implication dans la conception et la fabrication de ce dispositif, ta disponibilité et ta patience. Tu étais toujours submergé de travail mais tu as toujours eu du temps pour nous, même pour réaliser une pièce de dernière minute (du genre une semaine avant une campagne de vol...). Merci également à François Gay d'avoir accepté de nous aider, de s'être occupé de la partie électronique du châssis, et qui a aussi rendu ces expériences possibles. Merci aussi pour sa disponibilité. Merci à Charlotte Rivière pour son implication dans ma thèse, de m'avoir formée au microscope confocal, pour son aide en campagne de vols et pour ses connaissances en microfluidique. Je remercie aussi Rémy Fulcrand pour les innombrables analyses de mes échantillons au MEB, ainsi qu'Agnès Piednoir pour les dépôts d'or et sa bonne humeur.

Je voudrais remercier l'équipe administrative de l'ILM pour son soutien, et plus particulièrement Christelle Macheboeuf pour sa disponibilité, son efficacité redoutable et sa bonne humeur, ainsi que Dominique Farjot et Delphine Kervella. Merci aussi à Ruben et Fabio pour les dépannages informatiques.

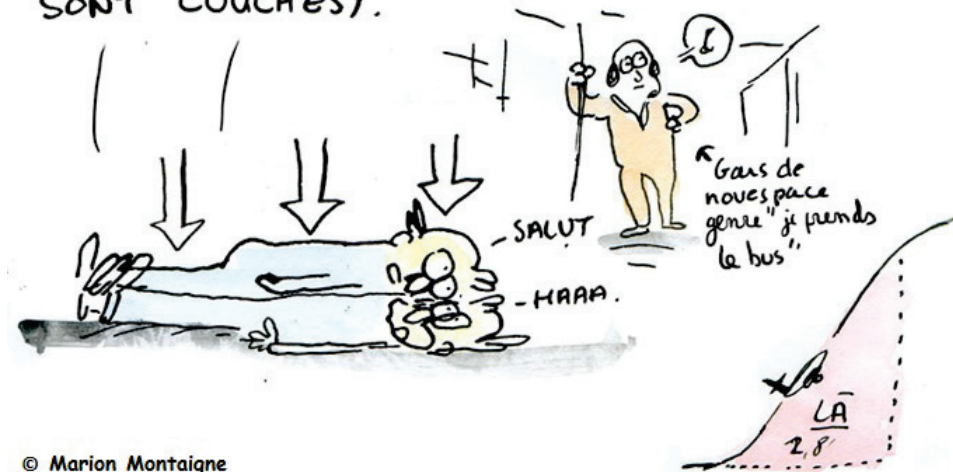
Je remercie les doctorants de mon équipe, pour la bonne ambiance, nos nombreuses soirées (au *King Kong* notamment), pour les discussions interminables au *Domus* ou sur la passerelle... Florence, qui était toujours là quand il fallait, qui avait les mots justes pour me redonner confiance. Merci pour tous ces bons moments passés ensemble. Je sais qu'on en partagera d'autres! Félix, mon dealer de madeleines pendant la rédaction et mon oreille attentive. Merci pour toutes les pauses déjeuner et goûter lors des week-ends de rédaction au labo, merci pour ton soutien permanent, ton optimisme sans égal. Et encore désolée de t'avoir fait fuir du bureau en ouvrant les fenêtres l'hiver! Alexis, mon coach sportif. Merci pour toutes ces courses à pieds au parc de la Tête d'Or, de m'avoir accompagnée sur les tatamis, merci pour ton soutien, même quand tu étais au Canada. Cora, si tu n'existais pas, je t'aurais inventée! Merci pour ta bonne humeur, les fous-rires, les "pauses clopes". Dommage que tu ne sois pas restée plus longtemps au labo, mais au final, je me demande comment j'aurais pu rédiger ma thèse. Merci pour toutes ces aventures ("Bobbie Mac Kenzie à Boston Texas" ...). Suite aux prochains épisodes (Bobbie chez les Marseillais?)! Merci à tous les autres, qui ont aussi permis cette bonne ambiance, qui ont rendu les journées au travail plus qu'agréables et originales : Manu (sympa les sorties vélo avec toi!), Quentin ("monsieur malaise"), Ronan ("Ronan le Barbare", mais qui ne s'énerve jamais), Teresa,

Loren, Seb, Marie-Emeline, Andrea, Catherine S., Menka (toujours pleine d'énergie et d'idées originales), Simon, Joseph, Antoine (merci pour ton soutien et les burgers du midi), Nico, Pauline, Baudouin, Ludivine, Rodney (super les concerts de guitare au Sambahia!), Julien L., Baptiste, Angélique, Romain, Audrey, Bahareh, Osvanny, Stella (merci pour le bureau climatisé et les conversations qui me changeaient les idées), Clément (merci pour ton aide lors de la dernière campagne de vols), Marie, Oriane (merci pour ces discussions de couloir interminables, c'était toujours un plaisir de te croiser), Catherine B., Christophe Y, Cécile, Mathieu, Hélène, Frédéric, Loic, François D...

Je remercie ma famille qui m'a épaulée dans cette aventure. Nanie et Maman, vous m'avez tant soutenue, vous étiez toujours à mon écoute, et ma plus grande motivation. Papa, sans toi je ne serai jamais arrivée jusque là. Tu m'as toujours encouragée à aller plus loin, tu m'as appris à ne jamais baisser les bras... "La réussite c'est la fierté dans les yeux des gens qu'on aime". Je ne cesse de me remémorer ton regard, tes yeux qui pétillaient de joie, notamment lorsque je suis devenue ingénieure. Ta considération, ton enthousiasme dans tout ce que j'entreprenais me manquent, tu es parti si tôt. Je sais que tu aurais été fier et j'aurais tant aimé partager avec toi cette grande aventure, même si je sais que les vols paraboliques t'auraient beaucoup inquiété mais à la fois terriblement amusé.

Je remercie aussi Abdul, Ghizlane (qui m'a convaincue de faire une thèse), Obab, Mohamed, Ghada, Sadek, Sirage. Merci à mes amis de Meudon : Jean-Yves (j'ai testé l'apesanteur avec toi, avec l'aïkido!), Fabrice, Stéphane, Marco. Tout a commencé sur le chemin de la cantine, en parlant des vols en apesanteur... Merci à mes amis du dojo : Clarisse, Patrick, Annie, Charlotte, Olga, Bernard... C'est grâce à vous si je remplissais mon réservoir d'énergie chaque semaine, qui me permettait d'être sereine dans mon travail. Comme on dit, "un esprit sain dans un corps sain". Merci à mes amis de Polytech : Mehdi, Zak, Raph... Merci aussi à Sana, Maxime (d'avoir relu mon manuscrit et pour ses réflexions philosophiques : "l'apesanteur n'existe pas"), Laure, Marwa, Safa, Joëlle, Chaouqi, Sébastien T., Murielle, Elise...

AU DÉBUT DES PARABOLES, ON ENCAISSE 1,8G
 C'EST COMME SI UN DOUBLE DE VOUS, DU MÊME
 POIDS, S'ALLONGEAIT SUR VOUS. (LES DÉBUTANTS
 SONT COUCHÉS).



© Marion Montaigne



Cette œuvre intitulée "Évaporation de goutte sur substrat soluble" est mise à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 4.0 International, disponible sur le site : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

Table des matières

Acronymes	1
-----------	---

Nomenclature

Introduction	5
--------------	---

Chapitre 1

De l'évaporation de goutte à l'effet tache de café
--

1.1	Physique impliquée dans les gouttes	9
1.1.1	Tension de surface	9
1.1.2	Mouillage	10
1.1.3	Rugosité	12
1.1.4	Longueur capillaire et gouttes à calotte sphérique	13
1.2	Dynamique d'évaporation de gouttes	13
1.2.1	Principe	13
1.2.2	Approche hydrodynamique	14
1.2.3	Modèle diffusif pour une calotte sphérique	15
1.3	Effet Marangoni	18
1.3.1	Définition	18
1.3.2	Sens de l'écoulement Marangoni	19
1.4	Évaporation de gouttes de fluides complexes et effet tache de café	22
1.4.1	Mise en évidence d'un écoulement radial	22
1.4.2	Différents aspects du dépôt final	24
1.4.3	Évaporation de gouttes de solution saline	25
1.4.4	Évaporation de gouttes sur des substrats réactifs	27
1.5	Interaction entre l'évaporation et la dissolution	28
1.5.1	Dissolution	28
1.5.2	Couplage entre les deux mécanismes	30

Chapitre 2

Évaporation de gouttes en micropesanteur
--

2.1	Apesanteur et chute libre	33
-----	---------------------------	----

2.1.1	Intérêts pour la science	34
2.1.2	Accès à la micropesanteur	36
2.1.3	Vols paraboliques	38
2.2	Dispositif expérimental	40
2.2.1	La structure métallique (ou bâti)	41
2.2.2	Cellule d'évaporation	41
2.2.3	Systèmes de pilotage et de régulation	42
2.2.4	Acquisition vidéo	45
2.3	Expériences en gravité terrestre et en apesanteur	48

Chapitre 3

Cinétique d'évaporation

3.1	L'évaporation en images	52
3.2	Reproductibilité de l'état de surface	53
3.3	Comparaison entre substrats solubles	54
3.4	Définition et variation du temps d'évaporation	54
3.5	Débit d'évaporation constant	56
3.6	Modèle d'évaporation	58
3.6.1	Modèle théorique purement diffusif	58
3.6.2	Évaporation de goutte sur substrat inerte à température ambiante	59
3.6.3	Évaporation de goutte sur substrat soluble à température ambiante	60
3.6.4	Évaporation de goutte sur substrat soluble chauffé	61
3.6.5	Développement d'un modèle semi empirique diffusif-convectif dans l'air	63
3.7	Influence de la convection	67
3.8	Influence du taux d'humidité	73
3.9	Conclusion	73

Chapitre 4

Écoulements fluides dans une goutte en évaporation

4.1	Dispositif expérimental	76
4.1.1	Système étudié	76
4.1.2	Microscope confocal	76
4.2	Technique de PIV	78
4.3	Résultats	79
4.4	Discussion	85
4.5	Conclusion	87

Chapitre 5

Effet tache de café avec de l'eau pure

5.1	Techniques de mesure	89
-----	--------------------------------	----

5.1.1	Profilométrie optique	90
5.1.2	Microscopie électronique à balayage	90
5.2	Dissolution de la surface et formation du dépôt	91
5.2.1	Topographie de la surface	91
5.2.2	Calcul de volumes déposés et dissous	92
5.2.3	Rugosité et morphologie de la cuvette	92
5.3	Des morphologies très variées	94
5.3.1	Description macroscopique	94
5.3.2	Composition du dépôt	96
5.3.3	Modèle de coque	97
5.4	Évolution des volumes déposés apparents et dissous	100
5.4.1	Influence du taux d'humidité	101
5.4.2	Influence de la température	101
5.5	Évolution de la largeur du dépôt	107
5.6	Dépôts après évaporation de gouttes salines	110
5.6.1	Sur un wafer de Silicium	110
5.6.2	Sur un monocristal de NaCl	115
5.7	Conclusion	115
	Conclusion et perspectives	117
	Bibliographie	119

Annexe A Développement du modèle de coque
--

Résumé

Abstract

Acronymes

CNES Centre National d'Études Spatiales.....	6
ISS Station Spatiale Internationale.....	34
ESA Agence Spatiale Européenne.....	38
DLR Agence spatiale allemande (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt).....	38
CADMOS Centre d'Aide au Développement des Activités en Micropesanteur et des Opérations Spatiales.....	41
CAO Conception Assistée par Ordinateur.....	40
PIV Vélocimétrie par Images de Particules.....	76
MEB Microscopie Électronique à Balayage.....	89

Nomenclature

α	Diffusivité thermique du matériau, m^2/s
η	Viscosité dynamique, Pa s
γ	Tension de surface, N/m
∞	Loin de la goutte
λ	Conductivité thermique, W/m/K
μg	Micropesanteur ou microgravité
ν	Viscosité cinématique, m^2/s
ρ	Densité, Kg/m^3
τ_{diff}	Temps de diffusion, s
θ	Angle de contact, °
<i>amb</i>	Ambiante
B_o	Nombre de Bond statique
c_x	Concentration (vapeur, matière dissoute), Kg/m^3
D	Coefficient de diffusion, m^2/s
<i>dep</i>	Déposé
<i>diff</i>	Diffusion
<i>diss</i>	Dissolution ou dissout
<i>evap</i>	Évaporation
g	Niveau de gravité, m/s^2
h	Hauteur de la goutte, m
J	Flux (évaporation, diffusion, dissolution), $\text{Kg}/\text{m}^2/\text{s}$
k	Constante du taux de dissolution, $\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$
L	Longueur caractéristique, m
L_c	Longueur capillaire, m
L_v	Enthalpie de vaporisation, J/Kg
LV	A l'interface liquide-vapeur

Nomenclature

m	Masse, Kg
Ma	Nombre de Marangoni
P	Pression, Pa
R	Rayon de contact d'une goutte sur un substrat (calotte sphérique), m
r	Rayon d'une goutte sphérique, m
Ra	Nombre de Rayleigh
RH	Humidité relative, %
s	Solubilité du matériau, mol/L
sat	Saturé
SL	A l'interface solide-liquide
SV	A l'interface solide-vapeur
T	Température, K
t	Temps, s
t_f	Temps final d'évaporation, s
V	Volume, m ³

Introduction

Une goutte est dite sessile lorsqu'elle repose sur une surface solide ou liquide. Ces gouttes sont omniprésentes dans la vie de tous les jours. On les retrouve par exemple sur les pare-brises de voitures, ou encore sur les feuilles de plantes après la rosée du matin.

Les résidus qu'elles laissent en fin d'évaporation constituent un aspect important, puisqu'ils témoignent la présence de mécanismes complexes se déroulant au sein d'une telle goutte. Qui n'a jamais vu une auréole laissée par du café ou encore des taches sur la vaisselle en train de sécher ? La compréhension de la formation de ces dépôts périphériques, aussi appelés "effet tache de café" [1], intéressent de nombreux industriels. Ils peuvent être désirés comme dans les domaines de l'imprimerie [2], de la texturation de surfaces [3], de l'analyse biomédicale [4] ou, au contraire, non souhaités comme dans le bâtiment [5] ou en micro-électronique pour l'obtention de surfaces ultra-propres [6]. La formation de ce dépôt est complexe, et l'apparition de fractures pendant l'auto-assemblage des particules [7, 8] ou le séchage de fluides complexes [9] peut être observée.

C'est parce que ces gouttes sont universelles que de nombreux travaux scientifiques leurs sont dédiées depuis maintenant deux siècles. L'évaporation de gouttes est un phénomène physique en apparence simple et pourtant, de nombreuses questions restent encore sans réponses. Plus récemment, l'évolution des techniques d'observation microscopiques a conduit à une explosion du nombre de publications depuis près de deux décennies (cf. figure 1) : l'évaporation de gouttes sessiles est une thématique en pleine expansion.

C'est en 1805 que Laplace, inspiré par les méthodes de la mécanique céleste, analysa les phénomènes capillaires pour la première fois au niveau des particules élémentaires selon un modèle gravitationnel. La même année, Young [10] introduisait en mécanique des fluides les notions d'angle de contact et d'équilibre de tensions superficielles au niveau de la ligne triple d'une goutte sessile. Jusqu'à ce jour, ces travaux sont restés la base des recherches contemporaines sur les phénomènes de surface. Ces études ont été suivies par des publications plus récentes sur les phénomènes de mouillage [11, 12] et d'évaporation [13], et notamment sur les motifs laissés après le séchage de fluides purs [6] ou complexes [9, 14].

Ainsi, cette thèse, qui porte sur l'étude expérimentale de l'évaporation de gouttes d'eau pure sur des minéraux à dissolution très rapide (monocristaux de sel), a pour but de contribuer à l'avancement de ces recherches et d'apporter sa pierre à l'édifice. Ce projet est né de la confrontation de trois thématiques présentes au sein du laboratoire : le mouillage [12, 15], l'évaporation [9] et la dissolution [16].

En considérant ces études, l'idée a été de s'intéresser au couplage évaporation-dissolution lors de l'évaporation de gouttes sur substrats solubles. Si à notre connaissance un nombre limité de travaux a été réalisé sur des surfaces réagissant avec le liquide [6, 17, 18], aucun ne

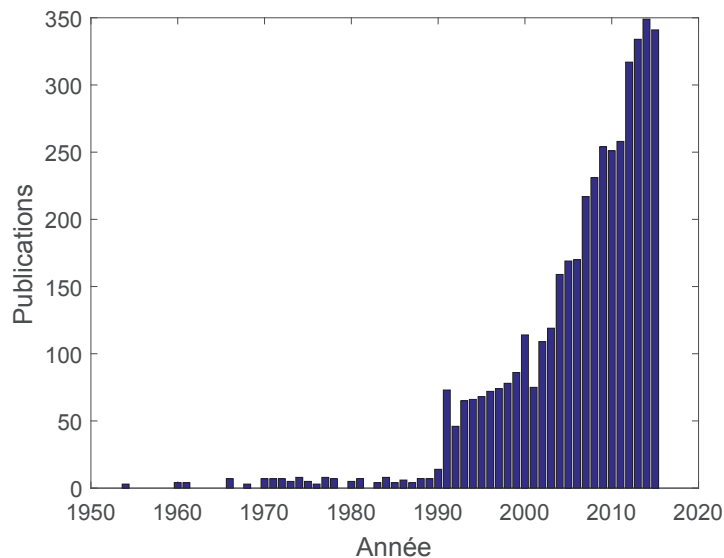


FIGURE 1 – Évolution du nombre de publications scientifiques sur l'évaporation de gouttes depuis 1950 à nos jours. Diagramme réalisé à partir des publications disponibles sur le site internet *Web of Science*.

s'est intéressé expérimentalement à l'interaction entre la dissolution à l'interface solide-liquide et l'évaporation au sein d'une goutte, et à la modification significative du substrat que ces deux processus peuvent induire. Ce couplage entre ces deux mécanismes est potentiellement riche de phénomènes physiques originaux et pas encore étudiés.

Le chapitre 1 est dédié à l'état de l'art de ces recherches et aborde les notions essentielles à la compréhension de cette thèse. Les mécanismes contrôlant la dynamique d'évaporation de gouttes sur substrats solubles et potentiellement chauffés sont extrêmement complexes. C'est pourquoi des expériences en apesanteur en collaboration avec le Centre National d'Études Spatiales (CNES) ont été réalisées afin de s'affranchir des effets de gravité, qui masquent sur Terre les effets capillaires.

Le dispositif embarqué à bord de l'avion ZeroG, conçu et réalisé au cours de cette thèse, est décrit en détail dans le chapitre 2. Nous introduirons également les notions d'apesanteur et de vols paraboliques.

Dans notre étude, nous nous intéressons particulièrement au cas de mouillage partiel, c'est-à-dire lorsque l'angle de contact entre la goutte et le substrat est inférieur à 90° . Pour de telles situations, il est connu que l'évaporation de la goutte est limitée par la diffusion de la vapeur du liquide dans l'air [19]. Dans le cas de surface chauffées, des mécanismes de convection naturelle dans l'air viennent s'ajouter à la diffusion et accroissent les échanges de matière avec l'atmosphère. Aussi, nous avons modélisé nos résultats par un modèle semi-empirique prenant en compte la diffusion et la convection dans l'air (chapitre 3). Pour ajuster nos résultats avec succès à ce modèle, nous avons dû tenir compte de la présence de soluté dans notre goutte d'eau.

Par ailleurs, lorsqu'une goutte s'évapore sur un substrat solide, de nombreux écoulements apparaissent au sein du fluide, qu'ils soient d'origines capillaire (à l'interface liquide-vapeur par exemple) ou gravitaire (convection de Rayleigh dans le liquide). Alors que ces processus ont

été étudiés dans le cas de gouttes sessiles s'évaporant sur des surfaces inertes, les écoulements présents au sein d'une goutte en évaporation sur un monocristal de sel sont davantage complexes puisque d'autres apparaissent, liés à la dissolution du substrat. Le chapitre 4 traite de la dynamique interne d'une goutte en évaporation sur une surface soluble, où nous avons mis en évidence l'existence de plusieurs écoulements capillaires, tout aussi complexes les uns que les autres.

Une fois la goutte évaporée sur un monocristal de sel, elle laisse un dépôt complexe de type "tache de café", formé au cours de l'évaporation. Dans le chapitre 5, nous étudions de façon détaillée ces dépôts formés, où différentes morphologies sont présentées, dépendantes d'une combinaison de plusieurs paramètres. Un modèle de croissance de dépôt est aussi proposé, permettant de prédire l'épaisseur de la membrane formée et le creusement de la surface du cristal.

Cette thèse constitue la première observation expérimentale sur le couplage mouillage-évaporation-dissolution, où la dynamique d'évaporation d'une goutte reposant sur un substrat soluble et la topographie de la surface sont étudiés.

Chapitre 1

De l'évaporation de goutte à l'effet tache de café

Sommaire

1.1	Physique impliquée dans les gouttes	9
1.2	Dynamique d'évaporation de gouttes	13
1.3	Effet Marangoni	18
1.4	Évaporation de gouttes de fluides complexes et effet tache de café .	22
1.5	Interaction entre l'évaporation et la dissolution	28

Ce chapitre présente les différentes notions et théories sur la physique des gouttes, essentielles à la compréhension des phénomènes intervenant dans notre système. L'évolution des idées et les travaux réalisés relatifs à ce sujet depuis plus de deux siècles sont également retracés dans ce chapitre.

1.1 Physique impliquée dans les gouttes

Une goutte sessile reposant sur une surface solide est un système relativement simple. Cependant, de nombreux phénomènes interviennent, tout aussi complexes les uns que les autres (cf. figure 1.1). La dynamique d'évaporation, le mouillage, la convection dans l'air environnant, les écoulements à la surface et à l'intérieur du liquide sont à prendre en considération. Les différents phénomènes mis en jeu dans l'évaporation de gouttes résultent des interactions moléculaires au niveau des interfaces, caractérisées par des grandeurs physiques telles que la tension de surface, l'angle de mouillage, le transfert de chaleur, etc. L'interface solide-liquide, joue un rôle important dans le processus d'évaporation, notamment par les échanges thermiques [20] et les propriétés de mouillage [21, 22]. Il en est de même pour l'interface liquide-vapeur, caractérisée par la tension superficielle γ_{LV} , qui a une influence notamment sur la forme de la goutte.

1.1.1 Tension de surface

La tension superficielle (γ_{LV} notée aussi γ) est un phénomène physico-chimique lié aux interactions moléculaires d'un fluide et dépend de la nature des espèces chimiques présentes, des

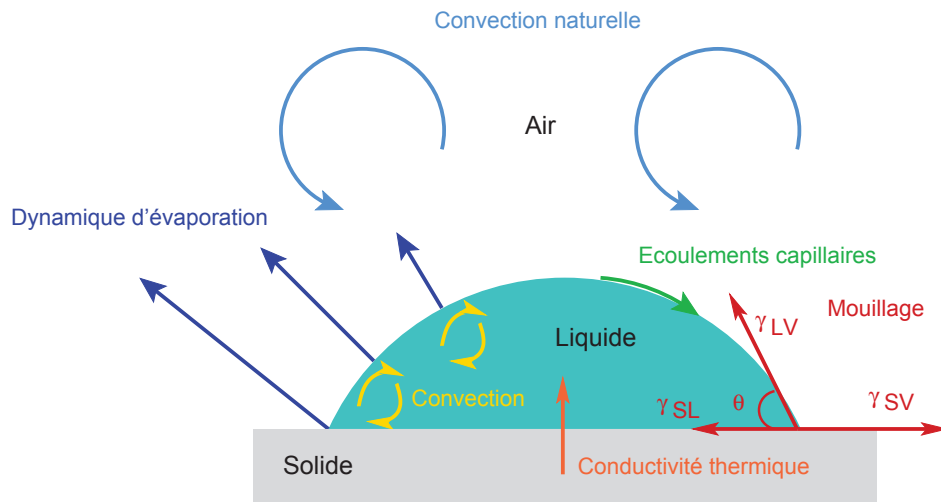


FIGURE 1.1 – Différents mécanismes impliqués dans une goutte sessile.

conditions de température et de pression. Plus l'énergie à la surface du liquide est élevée, plus la cohésion de ce dernier est assurée. Cet effet permet d'expliquer par exemple pourquoi des insectes arrivent à marcher sur l'eau. D'un point de vue moléculaire, les molécules interagissent électrostatiquement les unes avec les autres (forces de Van der Waals entre autres). Si une molécule est située en volume (environ à une dizaine de tailles moléculaires de l'interface) dans un liquide, alors elle ne sent pas les effets de l'interface et se comporte comme si elle était dans un milieu infini de molécules identiques. Au contraire, près de l'interface, une molécule est attirée par moins de molécules (cf. figure 1.2). L'énergie augmente alors dans cette zone pour compenser le déficit d'énergie de cohésion du fluide au niveau de l'interface.

La tension de surface γ est une grandeur bien connue et tabulée pour la plupart des fluides purs et est prédictible dans certains cas par des modèles théoriques. Pour de nombreux fluides purs sous forme liquide, la tension de surface γ décroît presque linéairement avec la température T et atteint zéro au point critique T_{crit} :

$$\gamma(T) = \gamma_0 - \frac{\partial\gamma}{\partial T}(T - T_0) \quad \text{avec} \quad \frac{\partial\gamma}{\partial T} = \text{const} \quad (1.1)$$

où γ_0 est la tension de surface à température ambiante T_0 . La concentration en soluté peut également faire varier la tension de surface comme par exemple les sels minéraux qui la font augmenter. Il est capital dans l'industrie de connaître la tension superficielle d'un matériau. En effet, plus celle-ci est élevée, plus le matériau est plus apte à être imprimé ou à coller par exemple.

1.1.2 Mouillage

Pour une goutte liquide uniquement en contact avec sa vapeur (cas d'une goutte tombante), la tension de surface fait que celle-ci va spontanément former une sphère pour minimiser son énergie de surface, puisque la sphère a un rapport surface/volume minimal. Cependant, pour une goutte sessile (c'est à dire reposant sur une surface), si l'attraction entre le solide et le liquide est forte, le solide va attirer les molécules du fluide à l'interface solide-vapeur avec une

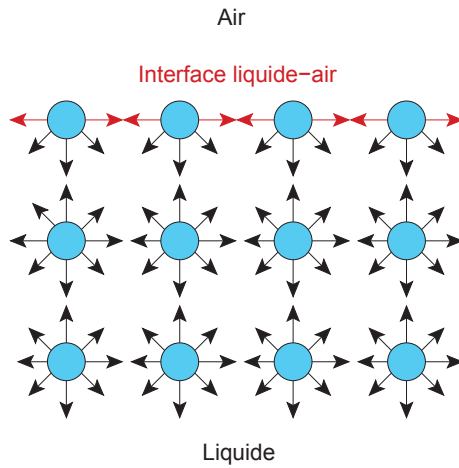


FIGURE 1.2 – Schéma des forces d'attraction entre les molécules d'un liquide. Les molécules internes sont en équilibre entre elles, alors que les molécules à l'interface subissent moins d'attraction. La cohésion entre ces molécules engendre une tension tangentielle à l'interface. La surface d'un liquide se comporte alors comme une membrane élastique.

force supérieure à celle que les molécules du liquide exercent entre elles. C'est ce qu'on appelle le mouillage, c'est-à-dire la façon dont le liquide s'étale sur le substrat.

Deux situations peuvent être observées : le liquide peut soit s'étaler complètement sur la surface (mouillage total), soit rester sous forme de goutte sur le solide (mouillage partiel) (cf. figure 1.3). Le paramètre d'étalement S compare l'énergie de surface d'un substrat sec à celle d'un substrat mouillé par un film liquide. C'est son signe qui caractérise le type de mouillage :

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV}) \quad (1.2)$$

où γ_{SV} est la tension de surface entre le solide et la vapeur, γ_{SL} entre le solide et le liquide, γ_{LV} entre le liquide et la vapeur.

- Si $S > 0$, le liquide s'étale complètement.
- Si $S < 0$, le liquide ne s'étale plus complètement et une partie du substrat est sec.

Ces deux cas correspondent à des configurations de plus faible énergie.

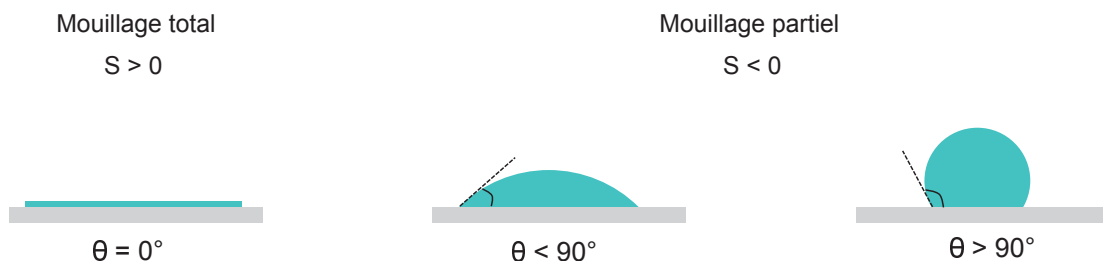


FIGURE 1.3 – Différentes configurations de mouillage d'une goutte reposant sur une surface solide.

Dans le cas d'un mouillage partiel, la goutte repose à l'équilibre sur le substrat en formant un angle au niveau de la ligne de contact. Cet angle de contact θ résulte de l'équilibre entre les

trois forces de tension interfaciales citées précédemment (cf. figure 1.4). Sur un substrat lisse et à l'équilibre, ces grandeurs sont reliées par l'équation de Young [10] :

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (1.3)$$

Lorsque $\theta < 90^\circ$, la surface est dite mouillante ou hydrophile et inversement, lorsque $\theta > 90^\circ$, on parle de surface hydrophobe. Par ailleurs, on définit le terme "ligne triple" comme la région commune aux trois interfaces (solide-liquide, liquide-vapeur et vapeur-solide).

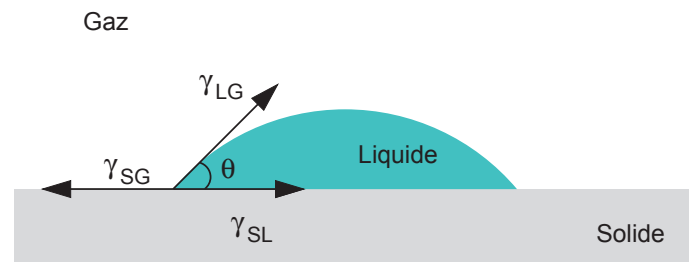


FIGURE 1.4 – Bilan des forces superficielles au niveau de la ligne de contact d'une goutte reposant sur un substrat.

1.1.3 Rugosité

L'angle de contact d'un liquide sur une surface rugueuse diffère de celui sur une surface lisse. Wenzel, en 1936 [23], a été le premier à expliquer cet écart à partir de la loi de Young et en introduisant la rugosité du solide notée r et définie comme le rapport entre l'aire de la surface réelle et l'aire de la surface apparente (cf. figure 5.2). Lorsque le liquide épouse parfaitement une surface de rugosité r , l'angle de contact apparent θ^* , différent de l'angle d'équilibre θ_e , s'écrit (loi de Wenzel) :

$$\cos\theta^* = r\cos\theta_e \quad (1.4)$$

où r est le facteur de rugosité (supérieur ou égal à 1) et θ_e l'angle de contact local. Cette relation prévoit que la rugosité amplifie le type de mouillage d'une surface. En effet, un solide hydrophile ($\theta < 90^\circ$) deviendra encore plus hydrophile avec la rugosité et la goutte s'étalera plus, et inversement avec une surface hydrophobe. Dans le cas de $r = 1$ (substrat lisse), on retrouve la loi de Young (1.3).

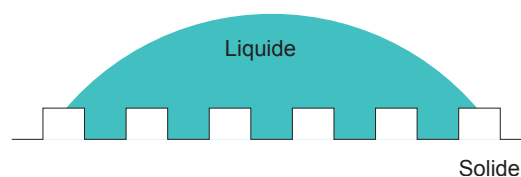


FIGURE 1.5 – Configuration Wenzel d'une goutte reposant sur une surface rugueuse.

1.1.4 Longueur capillaire et gouttes à calotte sphérique

La forme d'une goutte déposée sur un solide dépend de l'angle de contact et de sa taille. En effet, si le rayon de la goutte est inférieur à la longueur capillaire, la goutte est une calotte sphérique car les forces capillaires prédominent. A plus grande échelle, la goutte est aplatie par la gravité (cf. figure 1.6). La longueur capillaire est définie en comparant les pressions hydrostatique et de Laplace :

$$L_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad (1.5)$$

où ρ et g sont respectivement la masse volumique du fluide et l'accélération de la pesanteur à la surface de la Terre ($g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$). Pour l'eau, $L_c \approx 2,7 \text{ mm}$. Le nombre de Bond statique caractérise l'importance relative des effets gravitaires et capillaires. Il est le rapport entre la pression hydrostatique et la pression capillaire sur une interface entre deux fluides :

$$B_o = \frac{\rho g h}{2\gamma/R} = \frac{\rho g r^2}{\gamma} \quad (1.6)$$

où r et h sont respectivement le rayon de la goutte et la hauteur, R est le rayon de contact de la calotte sphérique avec la surface solide. Les effets capillaires prédominent pour $B_o < 1$ et la goutte reste sphérique. Son volume peut être exprimé en fonction de son rayon R et son angle de contact θ avec la surface :

$$V(R, \theta) = \frac{\pi R^3}{3} \frac{(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}{\sin^3 \theta} \quad (1.7)$$

Les forces capillaires affectent non seulement la forme de la goutte, mais jouent aussi un rôle important dans les écoulements fluides qui se développent au sein de la goutte (cf. section 1.3 sur l'effet Marangoni).



FIGURE 1.6 – Gouttes d'eau sessile en gravité terrestre à différents diamètres (et nombre de Bond). (A) correspond à $B_o < 1$ (diamètre inférieur à L_c), (B) correspond à $B_o \approx 1$, (C) correspond à $B_o > 1$ (diamètre supérieur à L_c) [24].

Cette thèse ne se concentre que sur des situations de mouillage partiel, où les surfaces utilisées sont hydrophiles et où la taille des gouttes est inférieure à la longueur capillaire. Les gouttes sessiles statiques étant introduites, la section suivante s'intéresse à leur dynamique d'évaporation.

1.2 Dynamique d'évaporation de gouttes

1.2.1 Principe

L'évaporation est un passage de l'état liquide à l'état de vapeur. Ce processus de vaporisation a pour effet d'absorber de l'énergie (l'enthalpie de vaporisation L_v) et donc de réduire la

température ambiante. Il s'agit donc d'un phénomène endothermique. Cette transformation se développe à l'interface liquide/vapeur dès que la condition d'équilibre thermodynamique n'est pas satisfaite et des échanges de molécules entre les phases liquide et vapeur se produisent. Dans ces conditions, la pression partielle de vapeur est inférieure à la pression de vapeur saturante et le nombre de molécules rejoignant la phase vapeur est supérieur au nombre de molécules entrant en phase liquide. Au contraire, si la phase vapeur est saturée, ces échanges s'équilibrent, et le nombre de molécules sortantes égale le nombre de molécules entrantes. Généralement, deux situations sont envisagées lorsqu'une goutte sessile s'évapore sur un substrat inerte [25] (cf. figure 1.7) :

- **Le mode à angle de contact constant :**

La goutte perd en volume en gardant son angle de contact constant et en conservant la forme d'une calotte sphérique. La ligne de contact est libre de bouger et le rayon de la goutte décroît.

- **Le mode à rayon constant :**

La surface de contact entre le liquide et le solide reste constante tandis que l'angle de contact décroît linéairement avec le temps [26, 19]. Ce type d'évaporation est principalement observé sur des surfaces inertes très rugueuses où la ligne de contact reste ancrée pendant tout le processus d'évaporation.



FIGURE 1.7 – Évaporation d'une goutte à angle de contact constant (gauche) et à rayon constant (droite).

1.2.2 Approche hydrodynamique

L'évaporation d'une goutte, qu'elle soit sphérique ou sessile, est un processus contrôlé par la diffusion de la vapeur en phase gazeuse. En effet, lorsqu'une goutte s'évapore dans de l'air, son champ de concentration en vapeur n'est pas uniforme autour de la goutte. L'évaporation maintient des conditions de saturation à l'interface liquide-gaz : $c_0 = c_s$, où c_0 est la concentration de vapeur à l'interface et c_s la concentration de vapeur saturante. Pour des gouttes aqueuses, on utilise habituellement l'humidité H définie par le fait que la concentration loin de la goutte est $c_\infty = Hc_s$, où $c_s = 2,32 \times 10^{-8}$ g/mm³ pour l'eau [19]. La différence de concentration de vapeur dans l'atmosphère est donc responsable de l'évaporation et la distribution du champ de concentration découle de la loi de Fick :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c \quad (1.8)$$

où D est le coefficient de diffusion (vapeur d'eau dans l'air : $D = 17$ mm²/s à 30 °C par exemple).

L'évaporation d'une goutte n'est pas un processus stationnaire. Néanmoins, il peut être considéré comme quasi-stationnaire lorsque le temps de diffusion du liquide vers la vapeur est négligeable devant le temps d'évaporation : $t_{\text{diff}} \ll t_{\text{evap}}$ où $t_{\text{diff}} \sim R^2/D$ et R est la taille caractéristique de la goutte (son rayon) [27]. Pour de l'eau, $t_{\text{diff}} \approx 10^{-2}$ s. Le terme $\partial c/\partial t$ peut ainsi être négligé et le profil de concentration de la vapeur est solution de l'équation de Laplace :

$$\Delta c = 0 \quad (1.9)$$

La résolution de l'équation 1.9 permet d'obtenir le profil de concentration stationnaire $c(r)$ autour de la goutte. Le transport de vapeur est uniquement effectué par diffusion massique et le flux de matière \vec{J} sortant en tout point de l'interface de la goutte est donc décrit par la loi de Fick :

$$\vec{J}(r) = -D\vec{\nabla}c \quad (1.10)$$

La variation de la masse de la goutte est directement reliée au flux de masse évaporée et le débit d'évaporation s'exprime comme la double intégrale de 1.10 sur la surface de la goutte (l'interface liquide-vapeur). Cette modélisation d'évaporation d'une goutte selon laquelle l'évaporation est un processus contrôlé par une diffusion quasi-stationnaire de la masse de vapeur en phase gazeuse a été reprise et résolue par Langmuir *et al.* [28]. Considérant une goutte sphérique de rayon R_s s'évaporant dans une atmosphère inerte, d'après la loi de Fick (cf. équation 1.10), son débit massique d'évaporation s'exprime comme [28] :

$$-\frac{dm}{dt} = 4\pi R_s D (c_s - c_\infty) \quad (1.11)$$

Le débit d'évaporation apparaît comme proportionnel au rayon de la goutte et non pas à sa surface, et le flux d'évaporation local est uniforme à la surface de la goutte. La situation est différente lorsqu'une goutte s'évapore sur une surface, ce qui nous amène à la section suivante.

1.2.3 Modèle diffusif pour une calotte sphérique

1.2.3.1 Divergence du flux d'évaporation à la ligne triple

Lorsqu'une goutte s'évapore en contact avec un substrat, ce dernier doit être pris en considération en raison de la brisure de symétrie et de l'apparition de la ligne triple. Dans le cas d'une goutte assez petite pour avoir une forme de calotte sphérique (cf. section 1.1.4), la plupart des auteurs ont résolu ce problème en utilisant l'analogie électrostatique établie par Maxwell [27, 25, 29] qui est détaillée dans [13]. Le flux d'évaporation à la surface d'une goutte sessile est approximé par [30] :

$$J(r) \approx J_0(R - r)^{-\lambda} \quad (1.12)$$

où $\lambda(\theta) = 0,5 - \theta/\pi$ [19] est un paramètre représentant la non-uniformité du flux d'évaporation à la surface de la goutte, r la coordonnée radiale et R le rayon de contact de la goutte (zone de contact entre le liquide et le solide).

Il est important de noter que l'introduction d'un substrat change de façon significative le profil du flux d'évaporation local. En effet, celui-ci n'est plus uniforme puisqu'il varie le long de l'interface (cf. figure 1.8). Dans la situation d'une goutte mouillante, le profil augmente à

proximité de la ligne triple pour diverger en $r = R$.

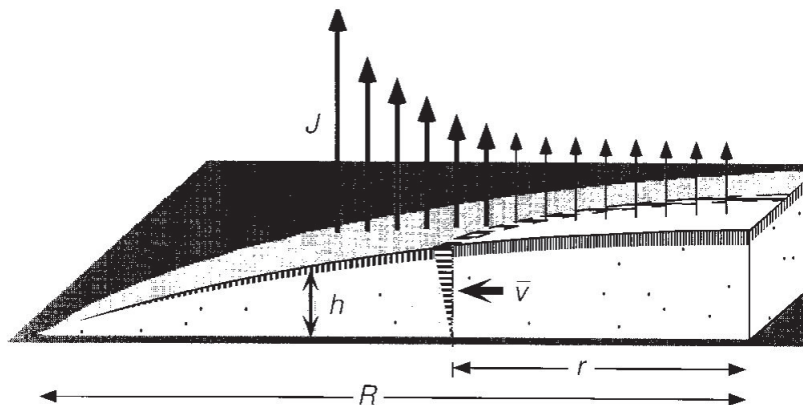


FIGURE 1.8 – Schéma d'une portion de goutte s'évaporant sur une surface : $J(r)$ le flux d'évaporation, r variant de 0 à R , h la hauteur du fluide au rayon r [1]. Le flux d'évaporation augmente avec la distance r (flèches noires normales à la surface de la goutte).

La divergence du flux d'évaporation au niveau de la ligne triple peut s'expliquer par une approche moléculaire. Les molécules d'eau de la phase vapeur présentes dans un environnement dense, telle que la surface de la goutte, ont une faible probabilité de parcourir un long chemin en direction d'un environnement moins dense (loin de la goutte) avant de s'entrechoquer avec une autre molécule de la phase vapeur. Or, une molécule se trouvant au niveau de la ligne triple a une plus grande probabilité de pouvoir passer en phase vapeur qu'une molécule se trouvant au sommet de la goutte, car elle est entourée d'un moins grand nombre de molécules d'eau susceptibles de dévier sa trajectoire et de la faire revenir en phase liquide (cf. figure 1.9). En intégrant le flux d'évaporation local décrit par l'équation 1.12 sur la surface d'une calotte

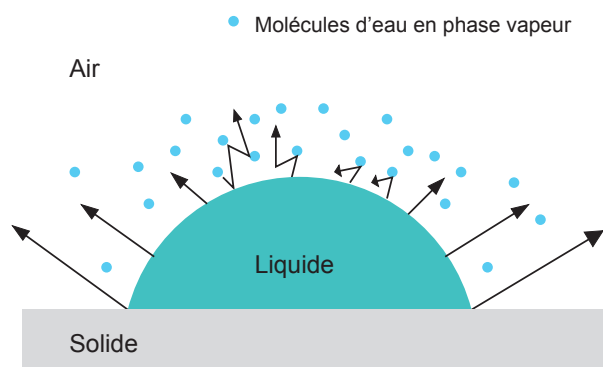


FIGURE 1.9 – Probabilité qu'une molécule d'eau s'échappe de la phase liquide d'une goutte pour rejoindre la phase vapeur (flèches noires).

sphérique [19], on obtient le débit d'évaporation suivant :

$$-\frac{dm}{dt} = \pi R D (c_s - c_\infty) f(\theta) \quad (1.13)$$

où $f(\theta)$ est une fonction de l'angle de contact. Hu et Larson [19] ont fourni une approximation

de cette fonction pour des angles compris entre 0° et 90° :

$$f(\theta) = 1,3 + 0,27\theta^2 \quad (1.14)$$

Dans le cas où une goutte s'évapore à rayon constant au cours du temps, l'évolution de l'angle de contact au cours du temps est donnée par la combinaison des équations 1.7 et 1.13 :

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{D(c_s - c_\infty)}{\rho R^2} (1 + \cos\theta)^2 f(\theta) \quad (1.15)$$

L'intégration de l'équation 1.15 par rapport au temps donne le temps d'évaporation final :

$$t_f = \frac{\rho R^2}{D\Delta c} \int_0^\theta \frac{d\theta}{(1 + \cos\theta)^2 f(\theta)} \quad (1.16)$$

Lorsque l'angle de contact est petit ($\theta < 40^\circ$), les équations 1.15 et 3.4 peuvent être simplifiées par un développement limité (solution donnée par Weber [26]). L'angle de contact et le volume évoluent linéairement dans le temps.

$$\theta = \theta_0 \left(1 - \frac{t}{t_f}\right) \quad (1.17)$$

$$V = \frac{\pi R^3 \theta_0}{4} \left(1 - \frac{t}{t_f}\right) \quad (1.18)$$

où t_f s'exprime :

$$t_f = \frac{\pi \rho R^2 \theta_0}{16 D \Delta c} \quad (1.19)$$

Dans ces conditions, le débit massique d'évaporation est constant au cours de l'évaporation, ce qui est cohérent avec la littérature [31].

D'une manière plus générale, un modèle empirique pour l'évaporation de l'eau a été élaboré par Weon *et al.* [32]. Il regroupe les cas où l'évaporation est limitée par la diffusion ou la convection. En effet, la vapeur d'eau peut être transportée loin de la surface de la goutte par diffusion moléculaire ou par convection, du fait que la vapeur d'eau est plus légère que l'air. Il regroupe également les cas où la ligne triple est ancrée ou si cette dernière rétrécit au cours de l'évaporation. L'équation 1.17 et le débit d'évaporation s'écrivent ainsi :

$$\theta = \theta_0 \left(1 - \frac{t}{t_f}\right)^\beta \quad (1.20)$$

$$-\frac{dV}{dt} \propto R^n \quad (1.21)$$

où $n = 3 + (\beta - 1)/\alpha$ est un facteur d'échelle, β et α des exposants d'échelle. Si l'évaporation est limitée par la diffusion, alors $n = 1$ et $2\alpha + \beta = 1$. Si la ligne triple est ancrée, $\alpha = 0$ et $\beta = 1$. Selon les équations 1.20 et 1.21, θ et V décroissent linéairement avec le temps et le débit d'évaporation est constant au cours du temps. Pour une évaporation limitée par la convection, le débit d'évaporation est plus élevé que si l'évaporation était limitée par la diffusion et s'écrit :

$$dV/dt \propto -R^2 .$$

1.2.3.2 Influence du substrat sur le flux d'évaporation

L'introduction d'un substrat change donc significativement le profil du flux local d'évaporation. Ce dernier varie le long de l'interface et évolue en fonction de l'angle de contact. En effet, une goutte s'évapore plus vite sur une surface hydrophile que sur une surface hydrophobe. Ceci est dû au fait que la surface d'une goutte (l'interface liquide-solide) reposant sur une surface hydrophile est plus grande que si elle reposait sur une surface hydrophobe (cf. figure 1.3). La forme de la goutte change et le flux d'évaporation n'est donc pas le même. Trois situations sont rencontrées [13] :

- Si $0^\circ < \theta < 90^\circ$, le flux d'évaporation est minimal au sommet de la goutte, croît avec r et diverge près de la ligne triple ($r \simeq R$) (cf. figure 1.8).
- Si $\theta = 90^\circ$, le flux d'évaporation est uniforme le long de l'interface.
- Si $90^\circ < \theta < 180^\circ$, le flux d'évaporation est minimal à la ligne triple et maximal au sommet de la goutte.

Il a été démontré que le substrat influence la cinétique d'évaporation d'une goutte non seulement par ses propriétés physico-chimiques de surface telles que la rugosité ou l'énergie de surface [21] [22], mais aussi par ses propriétés thermiques [20]. Nous reviendrons sur la cinétique d'évaporation dans le chapitre 3. La section suivante s'intéresse aux écoulements capillaires présents dans une goutte en évaporation.

1.3 Effet Marangoni

1.3.1 Définition

On désigne par "effet Marangoni" les phénomènes de transport de matière le long d'une interface sous l'effet d'un gradient de tension superficielle. L'effet Marangoni le plus connu se manifeste sous la forme de "larmes de vin". Cet effet est dû au fait que si l'alcool est mélangé à l'eau de façon hétérogène, une région du liquide ayant une concentration plus faible en alcool, donc de tension de surface γ_{LG} plus élevée, va tirer sur le liquide où l'alcool est plus concentré. Le liquide aura tendance à couler vers les régions de faible concentration en alcool sur les bords du verre.

Les écoulements de type Marangoni peuvent être induits par un changement local de concentration (Marangoni solutal) mais aussi par des gradients de température (Marangoni thermique). En effet, la tension de surface étant fortement influencée par la température (cf. équation 1.1), un gradient de température le long de la surface d'une goutte induit des écoulements capillaires. Le nombre de Marangoni, caractérisant ces écoulements, représente le rapport des forces de surface sur les forces visqueuses et s'exprime comme :

$$Ma = \frac{|d\gamma| \Delta T L}{\eta \alpha} \quad (1.22)$$

où η est la viscosité dynamique du fluide, α la diffusivité thermique et L la longueur caractéristique de la goutte (égale au rayon R).

Lorsque $Ma > 80$, des mouvements de recirculation au sein du liquide apparaissent.

1.3.2 Sens de l'écoulement Marangoni

La distribution en température sur la surface d'une goutte et la présence de l'effet Marangoni dans une goutte d'eau sont très discutées. Il existe deux cas de figures concernant le champ de température à la surface d'une goutte qui s'évapore à température ambiante ou sur un substrat chauffé :

- Le haut de la goutte est plus froid qu'à la ligne triple, en raison du fait que le chemin de conduction de chaleur entre l'interface solide-liquide et le haut de la goutte est plus long que vers la ligne triple, en raison de la géométrie de la goutte.
- La température aux bords de la goutte est plus basse qu'au sommet car le flux d'évaporation est plus important à la ligne triple et l'évaporation étant un phénomène endothermique, la goutte est davantage refroidie en périphérie.

Dans ce cas, quel serait le critère qui ferait prévaloir un phénomène plutôt que l'autre (conduction ou évaporation) ? De nombreux travaux expérimentaux et théoriques ont été réalisés pour étudier les écoulements induits par une variation de tension de surface dans une goutte sessile en évaporation.

Une étude récente sur la cinétique d'évaporation d'une goutte de solution de NaCl (la concentration en soluté étant initialement homogène dans la goutte) reposant sur une surface hydrophobe a été menée par Kang *et al.* [33]. En raison de la non-uniformité du flux d'évaporation le long de la surface de goutte, des gradients de température et de concentration se mettent en place progressivement au sein de la goutte. En effet, au niveau de la ligne triple, la température est plus faible qu'au sommet de la goutte et la concentration en sel est plus élevée, le flux d'évaporation étant plus élevé à cet endroit. Ces gradients engendrent alors des gradients de tension de surface et de densité, respectivement responsables de l'écoulement Marangoni et de la convection de Rayleigh. Grâce à l'introduction de particules fluorescentes et par la méthode de vélocimétrie par images de particules, les auteurs ont réussi à mettre en évidence les mouvements convectifs au sein de la goutte (cf. figure 1.10) et plus précisément la convection de Rayleigh induite par évaporation.

Un modèle par éléments finis a été développé pour étudier les effets des contraintes Marangoni sur l'écoulement d'une goutte sessile d'eau pure en évaporation [34]. Les solutions montrent que la chaleur de vaporisation, la non-uniformité de chemins de conduction de chaleur et du flux d'évaporation sont responsables d'une non-uniformité de distribution en température le long de l'interface air-liquide, et donc d'une tension de surface non uniforme, ce qui conduit à un écoulement de Marangoni thermique. Ce modèle prédit aussi que la non-uniformité du chemin de conduction de la chaleur produit un nombre de Marangoni positif (la tension de surface est plus élevée au sommet de la goutte qu'en périphérie : $\Delta\gamma = \gamma_{\text{sommet}} - \gamma_{\text{ligne triple}} > 0$ donc $Ma > 0$, cf. équation 1.22) pour des angles de contact élevés, induisant un écoulement radial dirigé vers l'intérieur le long de l'interface liquide-vapeur et dirigé vers l'extérieur le long de l'interface

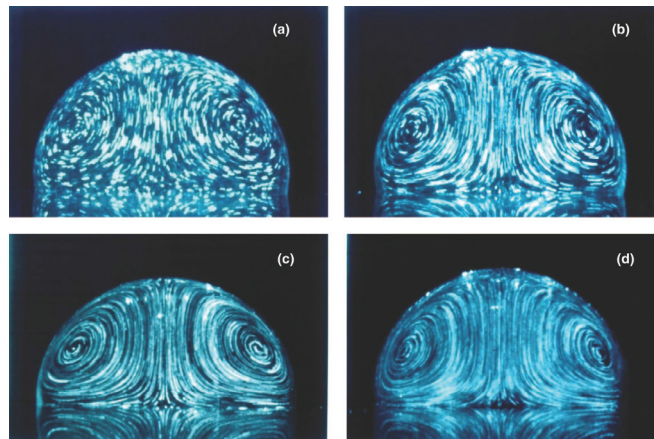


FIGURE 1.10 – Visualisation de l'écoulement dans une goutte saline en évaporation pour différentes concentrations de NaCl sur une surface hydrophobe inerte. (a) 0,01 wt %, temps d'évaporation (ET) \approx 39 min, (b) 0,1 wt %, ET \approx 45,7 min, (c) 1 wt %, ET \approx 50,5 min, (d) 10 wt %, ET \approx 63 min [33].

solide-liquide. A l'inverse, la non-uniformité du flux d'évaporation donne un nombre de Marangoni négatif pour des angles de contact petits, induisant un écoulement dirigé vers l'extérieur le long de l'interface liquide-vapeur et dirigé vers l'intérieur le long de l'interface solide-liquide. L'angle de contact critique pour lequel l'écoulement est inversé est estimé à 14° [34] [35]. Ce modèle prédit un fort écoulement Marangoni thermique dans une goutte d'eau en évaporation. Néanmoins, les tensio-actifs collectés à la surface de la goutte peuvent aussi le supprimer entièrement [36] : l'eau peut être très rapidement contaminée contrairement à l'octane.

Un autre modèle développé par Xu *et al.* [37] pour déterminer la direction du gradient de température, dépendant des propriétés thermiques du liquide et du substrat, de l'angle de contact et de l'épaisseur du substrat, est venu conforter les résultats obtenus par Hu et Larson [34] qui montrent l'existence de cet angle de contact critique θ_c . Plus précisément, l'effet Marangoni est renversé à θ_c à une certaine condition sur la conductivité thermique du solide et du liquide [38]. On note $\lambda_R = \lambda_S/\lambda_L$ où λ_S est la conductivité thermique du solide et λ_L la conductivité thermique du liquide. Deux cas de figures sont envisagés :

- Si λ_S est grand ($\lambda_S > 2\lambda_L$), l'énergie est fournie rapidement à la ligne triple et par conduction, le sommet de la goutte est plus froid qu'en périphérie. L'écoulement à la surface de la goutte est dirigé de la ligne triple au sommet (chaud vers froid), et l'écoulement à l'interface solide-liquide est dirigé vers l'extérieur.
- Si λ_S est petit, c'est l'énergie de la goutte qui est extraite et la ligne triple a une température plus basse qu'au sommet de la goutte. Dans ce cas, l'écoulement capillaire est dirigé du sommet vers la périphérie et l'écoulement à l'interface solide-liquide est dirigé vers l'intérieur.

Ristenpart *et al.* [38] ont montré que l'écoulement Marangoni s'inverse à $\theta_c = 14^\circ$ si $1,45 < \lambda_R < 2$. Lorsque $\theta > \theta_c$, l'écoulement est identique au premier cas. Lorsque $\theta < \theta_c$, l'écoulement est identique au deuxième cas. Si $\lambda_R < 1,45$ ou si $\lambda_R > 2$, l'écoulement est indépendant de l'angle de contact et les deux cas de figures peuvent être observés (cf. figures 1.11 et 1.12). Si une goutte d'eau pure est déposée sur un monocristal de sel (cas concret étudié dans cette thèse),

$\lambda_R = 10 > 2$, ce qui signifie que si une inversion d'écoulement se produit, cette dernière n'est pas dépendante de θ . Si le substrat est chauffé et si $\theta > \theta_c$, des études expérimentales avec

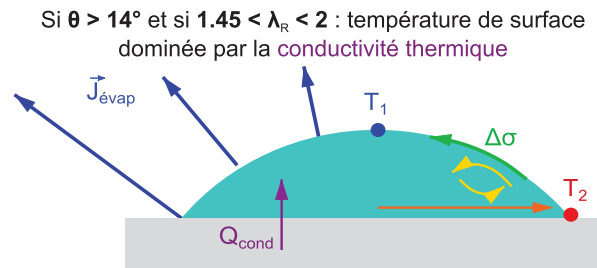


FIGURE 1.11 – La température au sommet de la goutte étant plus faible qu'à la périphérie (conduction thermique), l'écoulement capillaire à l'interface liquide-air est dirigé de la ligne triple vers le sommet (flèche verte). L'écoulement radial à l'interface liquide-solide est dirigé vers l'extérieur de la goutte (flèche orange) et une recirculation dans le sens inverse des aiguilles d'une montre est observée dans la goutte (flèches jaunes).

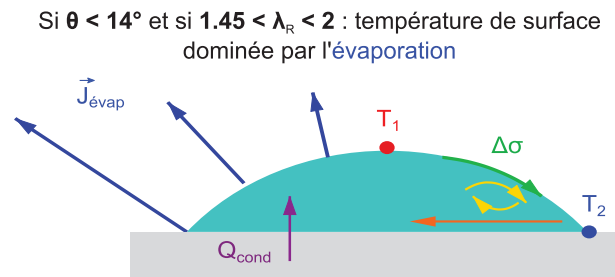


FIGURE 1.12 – La température à la périphérie de la goutte étant plus faible qu'au sommet (l'évaporation est un processus endothermique), l'écoulement capillaire à l'interface liquide-air est dirigé du sommet vers la ligne triple (flèche verte). L'écoulement radial à l'interface liquide-solide est dirigé vers le centre de la goutte (flèche orange) et une recirculation dans le sens des aiguilles d'une montre est observée dans la goutte (flèches jaunes).

une caméra thermique [39] montrent que les écoulements présents au sein d'une goutte d'eau correspondent au premier cas de figure.

L'existence d'un point de stagnation où l'écoulement en surface de la goutte change de direction a pu être mis en évidence [40]. A travers une étude expérimentale, les auteurs ont réussi à observer la trajectoire des particules fluorescentes, où ces dernières reviennent en arrière après s'être dirigées du centre vers la périphérie de la goutte. A ce point, les gradients de tension de surface, de température et l'écoulement changent leur direction (cf. figure 1.13).

Aussi, l'écoulement Marangoni influence de manière significative le dépôt de particules présentes au sein d'une goutte et de nombreuses applications en découlent, notamment pour l'obtention de motifs contrôlés ou de surfaces ultra-propres. La section 1.4 s'intéresse aux motifs laissés à la fin de l'évaporation de gouttes de fluides complexes.

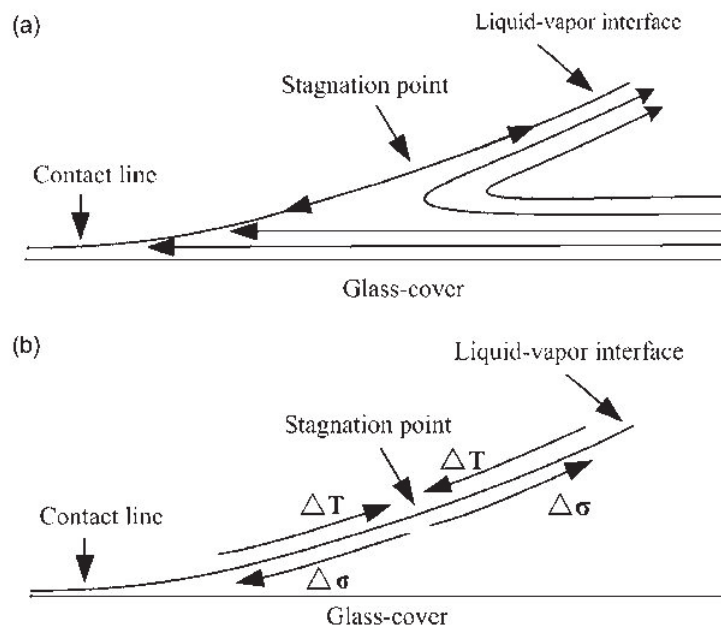


FIGURE 1.13 – (a) Écoulement de fluide dans une goutte près de la ligne de contact. (b) Changement de direction du gradient de température ΔT et de tension de surface $\Delta\sigma$ le long de l'interface liquide-air près de la ligne triple [40].

1.4 Évaporation de gouttes de fluides complexes et effet tache de café

L'évaporation de fluides complexes, comme des liquides biologiques (albumine de sérum de bœuf [9], sang [14], etc.) est un système intéressant dans la mesure où elle permet l'obtention de motifs, et l'étude de fractures pendant le séchage de tels fluides a suscité beaucoup d'intérêt notamment chez les industriels, afin de pouvoir contrôler de manière plus précise les processus de séchage (par exemple la peinture) (cf. figure 1.14).

Plus particulièrement, lors de l'évaporation de suspensions de particules, le solvant s'évapore mais les particules initialement présentes au sein de la goutte laissent un motif final, résultant de l'auto-organisation des particules déposées sur la surface [8, 41] (cf. figure 1.14). De nombreuses applications en découlent, notamment dans les domaines de l'impression, la réalisation de dépôts de surfaces, ou encore de matériels électroniques et photovoltaïques [42, 43]. La complexité des interactions mises en jeu au sein d'une goutte en évaporation rend l'obtention d'un dépôt contrôlé très difficile. Par conséquent, de nombreuses études scientifiques ont été menées sur ce sujet pour essayer de mieux comprendre les mécanismes influençant la formation de motifs et ainsi mieux contrôler le dépôt des particules solides.

1.4.1 Mise en évidence d'un écoulement radial

Parmi les premières études menées sur l'évaporation de suspensions de particules, on peut citer celles de Deegan [1, 45, 29]. Ce dernier a mis en évidence une accumulation de particules près de la ligne de contact sous forme d'anneau, après qu'une goutte de suspension colloïdale se

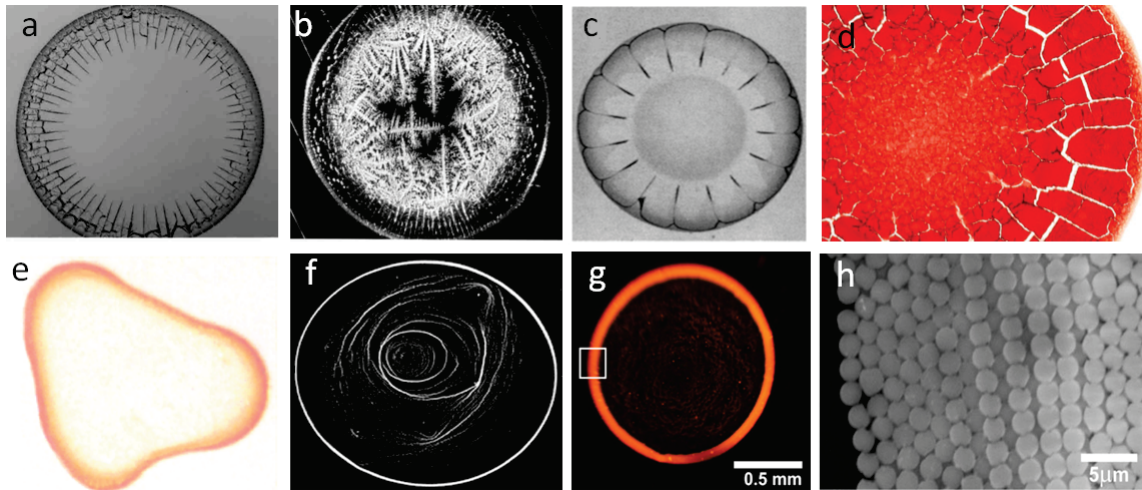


FIGURE 1.14 – Différents motifs obtenus après l'évaporation de gouttes de fluides complexes. (a) Fracturation d'une goutte d'albumine de sérum de bœuf pendant son séchage et (b) cristallisation en dendrites dans la zone centrale [9]. (c) Réseau de fissures radial observé lors de la dessiccation d'une goutte saline de suspension colloïdale sur une lame de verre [44]. (d) Fissuration d'une goutte de sang en évaporation : de larges fissures blanches sont observées sur la couronne alors que celles du centre sont fines [14]. (e) Dépôt périphérique laissé après évaporation d'une tache de café [1] et (f) après évaporation d'une goutte contenant des colloïdes sur une surface de mica (la ligne de contact étant en mouvement) [45]. (g) Dépôt en forme d'anneau de particules rouges laissé sur le substrat en fin d'évaporation. L'observation microscopique révèle un état ordonné des colloïdes dans une zone de l'anneau (h) [8].

soit évaporée. Cet effet est connu sous le nom d' "effet tache de café", en référence à l'auréole laissée par une goutte de café (cf. figure 1.14 e). L'introduction de microsphères dans une goutte d'eau a permis de révéler l'existence d'un écoulement radial dirigé vers l'extérieur de la goutte à l'interface solide-liquide, en fait responsable de la formation de ce motif. Cet écoulement, différent de l'effet Marangoni expliqué précédemment (cf. figures 1.11 et 1.12), s'explique entre autres par la non-uniformité du flux d'évaporation. Ce dernier diverge au niveau de la ligne triple (cf. section 1.2.3.1) lorsque la goutte est ancrée. Un écoulement du centre vers la périphérie de la goutte est alors créé pour compenser l'évaporation (cf. figure 1.15). Ce flux transporte alors les particules responsables de la formation du dépôt. Cette accumulation de matière au niveau de la ligne triple a le même effet que si des imperfections étaient présentes sur le substrat, favorisant ainsi l'ancrage de la ligne de contact.

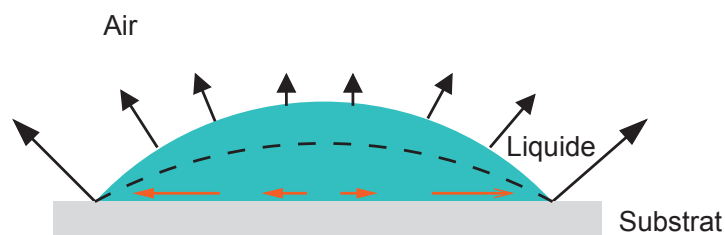


FIGURE 1.15 – L'évaporation a lieu à la surface de la goutte de manière non homogène (flèches noires). En régime ancré, le rayon reste constant et l'angle de contact diminue (pointillés noirs). Un écoulement radial dirigé vers la périphérie de la goutte (flèches oranges) est alors créé pour compenser les pertes de fluide plus importantes près de la ligne triple.

1.4.2 Différents aspects du dépôt final

A la suite de [1], de nombreuses études ont été menées pour comprendre de manière plus précise les mécanismes influençant la géométrie de ces motifs. C'est le cas de Yunker *et al.* [46] qui ont réussi à supprimer l'effet tache de café et à obtenir un dépôt uniforme et homogène sur la surface, en ajoutant des particules ellipsoïdales dans la suspension (cf. figure 1.16). Ces particules de forme anisotrope déforment de façon significative l'interface et, contrairement aux sphères qui sont transportées jusqu'à la ligne triple, forment des agrégats à l'interface air-eau, empêchant les autres particules d'arriver au bord de la goutte et de former un dépôt périphérique.

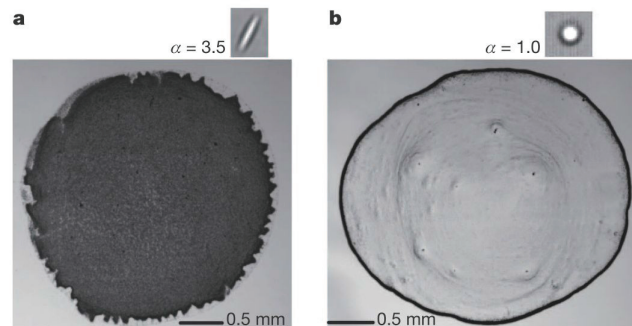


FIGURE 1.16 – Dépôts formés après évaporation de gouttes de suspensions colloïdales (a) ellipsoïdales et (b) sphériques [46].

Il est bien connu que c'est la convection qui domine le dépôt des particules, car l'échelle de temps (de diffusion) pour une particule de diamètre inférieur à $1 \mu\text{m}$ pour parcourir une distance égale à la hauteur d'une goutte (quelques centaines de micromètres) est de 50h (diffusion), ce qui est nettement supérieur au temps qu'une particule met à traverser la goutte par convection (quelques minutes).

Dans cette même optique de supprimer l'effet tache de café, Mampallil *et al.* [47] ont étudié l'interaction des ondes de surface acoustiques avec l'évaporation de gouttes de fluides complexes (suspensions de colloïdes, sang, biomolécules) et ont réussi à supprimer cet effet. Des ondes de pression acoustiques et des ondes capillaires sont créées dans la goutte et les particules sont piégées dans les nœuds de ces ondes, générant les motifs concentriques de colloïdes lors de l'évaporation. La formation de ces motifs inhibe le transport convectif des particules vers la ligne triple et influence le processus d'auto-assemblage des colloïdes.

Hu et Larson [36] ont mis en évidence que l'effet Marangoni pouvait renverser l'effet tache de café. En effet, l'introduction de particules fluorescentes dans une goutte d'octane et dans une goutte d'eau, chargées toutes deux de particules solides, leur ont permis de visualiser et de retracer les champs de vitesse dans ces deux gouttes de suspension colloïdale. En fin d'évaporation, deux dépôts différents ont pu être constatés :

- Pour la goutte d'octane où le nombre de Marangoni est très élevé ($Ma = 45800$) en raison d'une tension de surface, d'une viscosité dynamique et d'une diffusivité thermique plus faibles que celles de l'eau, une forte recirculation de l'écoulement et un dépôt central de matière sont observés.
- Pour la goutte d'eau où le nombre de Marangoni est faible ($Ma = 1000$ en théorie), une

très faible recirculation et un dépôt périphérique sont observés.

Ainsi, l'effet tache de café apparaît non seulement si le flux d'évaporation est très élevé à la ligne triple et si cette dernière est ancrée, mais aussi si l'effet Marangoni résultant de la chaleur latente d'évaporation est supprimé (cf. section 1.3 sur l'effet Marangoni).

Les conditions ambiantes, telle que l'humidité, peuvent également influencer la géométrie du dépôt final. Deegan *et al.* [29] ont étudié plus récemment l'évaporation de deux gouttes de suspension colloïdale disposées l'une à côté de l'autre sur le même substrat, séparées par une très faible distance (de l'ordre de la hauteur h de la goutte, soit quelques centaines de micromètres). Deux dépôts périphériques sont bien observés en fin d'évaporation des deux gouttes mais ceux-ci sont plus ou moins marqués selon les régions (cf. figure 1.17). Une telle hétérogénéité s'explique par le fait que dans la zone où les deux gouttes sont proches, les champs de concentration en vapeur se recouvrent, la pression en vapeur devient plus grande, ce qui réduit la probabilité que les molécules d'eau s'échappent de la phase liquide (cf. figure 1.9). Le flux d'évaporation étant plus faible à cet endroit, un plus petit nombre de particules est transporté dans le liquide et le dépôt est moins marqué.

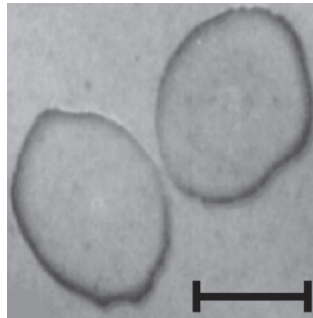


FIGURE 1.17 – Deux gouttes d'eau de suspension colloïdale s'évaporant côte à côte. La région la moins marquée par le dépôt correspond à la zone de recouvrement des champs de concentration en vapeur des deux gouttes, où le flux d'évaporation est plus faible [29]. La barre d'échelle représente 1cm.

Une étude sur l'évaporation de gouttes de suspension colloïdale sur substrat inerte (une lame de verre) à différents taux d'humidité a été menée par Chhasatia *et al.* [48]. L'angle de contact durant l'évaporation est apparu comme une fonction de l'humidité relative (RH). Cette dernière affecte non seulement la façon dont la goutte s'étale après avoir été mise en contact avec le substrat, mais aussi le taux d'évaporation à la surface de la goutte ainsi que l'écoulement au sein de la goutte qui conduit les particules solides vers la ligne triple. Lorsque RH augmente, le taux d'évaporation diminue et l'étalement de la goutte est plus marqué. Un plus grand étalement entraîne un dépôt de particules sur une plus grande surface du substrat.

1.4.3 Évaporation de gouttes de solution saline

L'effet tache de café a non seulement été observé en fin d'évaporation de gouttes de suspension colloïdale, mais aussi avec des gouttes de solution saline.

Shahidzadeh-Bonn *et al.* [49, 50] ont étudié les motifs laissés en fin d'évaporation de gouttes de solutions salines (solutions de chlorure de sodium et de sulfate de calcium). Pendant l'évaporation, la goutte devient sursaturée et le sel cristallise. En raison du flux d'évaporation plus

important à la ligne triple et parce que l'interface liquide-vapeur est énergétiquement moins favorable que la ligne triple [51], la concentration en sel devient très élevée et la nucléation a lieu à la périphérie de la goutte. En fin d'évaporation, les motifs peuvent être assez variés, dépendants de la surface sur laquelle la goutte s'est évaporée (hydrophile ou hydrophobe) et la façon dont le sel a cristallisé (de formes cubique, dendritique, ou en choux-fleur). La croissance de cristaux cubiques à l'interface liquide-air sur une surface hydrophile abaisse la tension interfaciale γ , ce qui conduit à un léger étalement de la goutte (augmentation du rayon de 10%). En fin d'évaporation, un dépôt cristallin en anneau est observé. Sur une surface hydrophobe, la cristallisation a lieu à l'interface solide-liquide. En fin d'évaporation, une structure en forme de chou-fleur à la périphérie de la goutte est observée sur les cristaux cubiques [49] (cf. figure 1.18).

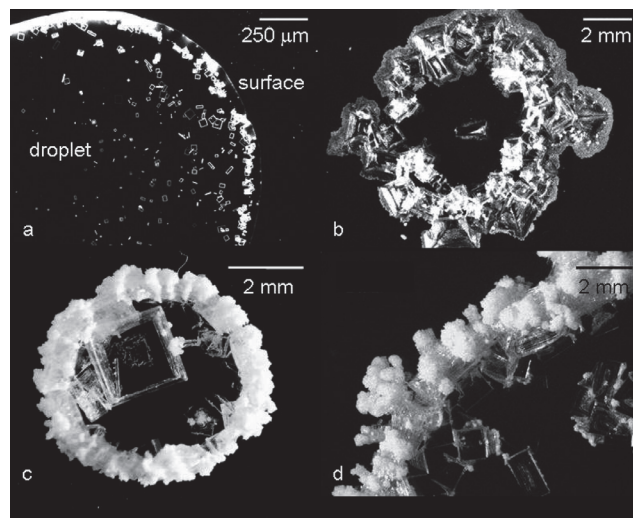


FIGURE 1.18 – Cristallisation du sel pendant l'évaporation de gouttes saturées en NaCl. Sur surface hydrophile : (a) croissance de cristaux cubiques à l'interface liquide-air pendant l'évaporation, (b) dépôt cristallin en anneau en fin d'évaporation. Sur surface hydrophobe : (c) et (d) cristallisation en chou-fleur en périphérie [49].

Des simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées par Zhang *et al.* [52] dans le but d'étudier le mouillage et l'évaporation de nano-gouttes d'eau salée sur une surface en platine. Une première étude expérimentale avait été menée par Sghaier *et al.* [53]. Les résultats ont montré que l'angle de contact de la goutte croît avec la concentration en sel. En effet, les tensions de surface solide-liquide et liquide-vapeur augmentent avec la concentration en sel. Cependant, le débit d'évaporation d'une goutte d'eau salée décroît lorsque la concentration en sel augmente, du fait de l'hydratation des ions de sel. En effet, les ions Na^+ et Cl^- étant entourés d'atomes d'oxygène et d'hydrogène, l'interaction entre les ions du sel et les molécules d'eau est plus forte qu'entre les molécules d'eau, où il n'y a que de faibles liaisons hydrogène. Les ions Na^+ et Cl^- , non volatils, ralentissent donc l'évaporation des molécules d'eau. En fin d'évaporation, deux types de dépôts de sel sont observés :

- Si l'interaction solide-liquide est forte, la ligne triple est ancrée et le taux d'évaporation étant bas, la concentration initiale en sel est élevée. Le sel se dépose alors sous forme d'anneau (effet tache de café) comme dans [49].
- Si l'interaction solide-liquide est faible, la goutte rétrécit durant l'évaporation et le sel se

dépose en paquet sur la surface.

1.4.4 Évaporation de gouttes sur des substrats réactifs

De nombreux travaux ont été réalisés sur des substrats inertes, mais très peu d'études ont été menées sur l'évaporation de gouttes sur des substrats réactifs.

C'est le cas de Tay *et al.* [54] qui ont étudié la dynamique d'étalement de gouttes en évaporation sur des surfaces revêtues de polymères hydrosolubles chargés ou neutres. Les auteurs ont montré que la nature du polymère et la présence de sel dans le substrat influençait l'étalement de la goutte, en raison d'une augmentation de la tension de surface du substrat induisant une diminution de l'angle de contact. Aussi, il a été observé que la présence de charges ou de sel au sein du substrat impactait fortement la mobilité ou l'ancrage de la ligne triple de la goutte. Des expériences sur un polymère neutre ont montré que la ligne triple recule dès le début de l'évaporation alors que sur des polymères chargés, elle reste ancrée et un dépôt de type tache de café est observé. Cet ancrage disparaît lorsque du sel est ajouté dans le revêtement. Une contribution de nature osmotique serait donc à l'origine de ce mouvement. Dans ce système, deux mécanismes sont en compétition : l'évaporation à la ligne triple favorisant le recul de la ligne triple et un écoulement résultant de la pression osmotique imposée par une plus grande concentration des espèces dissoutes au bord de la goutte. La pression osmotique étant forte pour des polymères chargés, l'écoulement dirigé vers la périphérie est suffisant pour compenser le flux d'évaporation à la ligne triple. Cette dernière reste à la même position et un dépôt de type tache de café se forme. Lorsqu'une grande quantité de sel est ajouté dans le revêtement de polymères chargés, la pression osmotique est alors plus faible et la ligne triple se décroche très rapidement.

Par ailleurs, Dupas *et al.* [17] ont étudié la dynamique de la ligne triple et de l'angle de contact d'une goutte d'eau pure s'étalant sur un polymère soluble et absorbant (maltodextrine). On retrouve ce genre de situations lorsque de la nourriture en poudre est en contact avec de l'eau par exemple. La diffusion du liquide dans le polymère et la condensation de la vapeur liée à l'évaporation de la goutte influencent fortement l'hydratation du substrat. Par des mesures d'angles de contact, les auteurs ont prouvé que la mouillabilité du substrat était directement liée à la teneur en solvant près de la ligne triple, le solvant diffusant à travers le substrat. Le processus d'évaporation d'une goutte se voit donc modifié sur un substrat absorbant. Cette étude peut s'étendre à d'autres matériaux solubles avec un comportement de sorption différent, comme les matériaux cristallins en présence de vapeur d'eau.

Des simulations numériques (Monte Carlo) ont été réalisées par Cordeiro et Pakula [55] pour étudier la dynamique d'évaporation d'une goutte reposant sur des surfaces soluble et non soluble. Les résultats montrent que si l'évaporation a lieu sur un substrat lisse, homogène et non soluble, le rayon de contact décroît avec le temps, alors que l'angle de contact reste constant. *A contrario*, sur un substrat soluble, le système suit dans un premier temps le régime "angle de contact constant", mais le creusement de la surface et la formation d'un anneau périphérique entraînent l'ancrage de la ligne triple (cf. figure 1.19). L'évaporation suit ensuite le mode "rayon de contact constant". Cette étude met en évidence que le couplage évaporation/dissolution modifie la topologie de la surface et affecte la dynamique d'évaporation, par un ancrage de la ligne de contact.

L'obtention de motifs après séchage de liquide peut être désirée comme non voulue. Dans

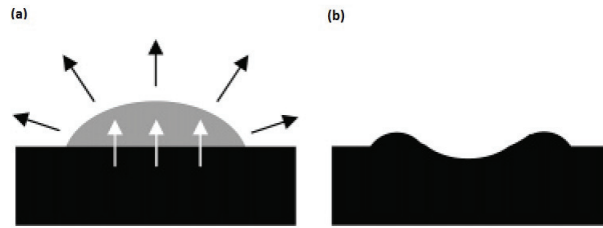


FIGURE 1.19 – (a) Évaporation d'une goutte (flèches noires) et dissolution du substrat (flèches blanches). (b) Formation d'une microstructure en anneau en fin d'évaporation [55].

l'industrie nano-électronique par exemple, les résidus laissés par l'eau sont très problématiques, notamment pour l'obtention de surfaces ultra-propres [6, 56]. Belmiloud *et al.* [6] ont étudié les résidus laissés après évaporation d'une goutte d'eau ultra-pure sur un substrat de silicium. Une analyse au profilomètre de la surface après évaporation d'une goutte révèle la présence d'un effet tache de café, résultant de la réaction chimique entre le liquide et le substrat (cf. figure 1.20). Ce résidu est en fait lié à la présence de l'oxygène dans l'air qui diffuse dans l'eau et réagit avec le substrat pour former de la silice et de l'acide silicique. Ces molécules vont alors former des chaînes polymériques hydratées et en raison de leur faible solubilité dans l'eau, précipitent en fin d'évaporation lorsque la ligne triple est ancrée.

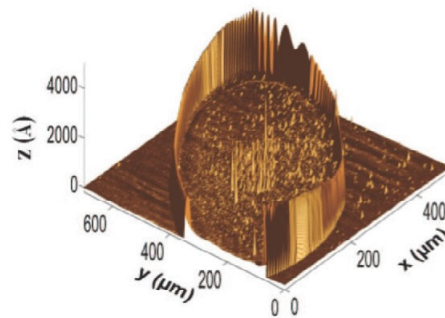


FIGURE 1.20 – Topographie d'une surface de silicium après l'évaporation d'une goutte d'eau pure laissant apparaître un effet tache de café (image obtenue par profilométrie à haute résolution) [6].

Les différents cas de figure décrits ci-dessus, loins d'être exhaustifs, illustrent à quel point il est important de prendre en considération les réactions qui se produisent entre le substrat et le liquide. En effet, elles peuvent affecter de façon significative la dynamique d'évaporation et l'intégrité du substrat. Ceci nous amène à la section suivante qui traite de l'interaction entre l'évaporation et la dissolution.

1.5 Interaction entre l'évaporation et la dissolution

1.5.1 Dissolution

La dissolution est un processus physico-chimique par lequel un soluté est dissous dans un solvant pour former une solution homogène. Les atomes, ions ou molécules du soluté se dispersent et interagissent avec les molécules du solvant. Lorsque les potentiels chimiques du

solide et du liquide deviennent égaux, les espèces dissoutes atteignent la limite de solubilité du solide dans le liquide, la solution est alors saturée et la réaction s'arrête. D'un point de vue microscopique, le mécanisme de dissolution s'explique par le détachement et la solvatation des atomes du solide. Ce détachement entraîne la migration de marches atomiques, le creusement de cuvettes d'attaque, etc. (cf. figure 1.21). Plusieurs paramètres peuvent influencer la cinétique de dissolution : la topologie de la surface, le nombre des défauts sur la surface, la température, etc.

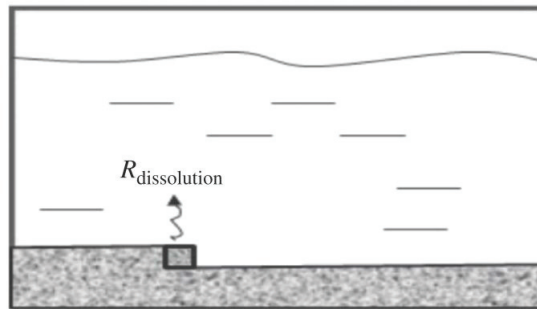


FIGURE 1.21 – La solvatation des ions de surface entraîne la migration de marches atomiques et le creusement de cuvettes [13].

De nombreuses expressions du flux de dissolution sont recensées, dépendantes du matériau, mais nous retiendrons la suivante dite du premier ordre [57, 58] :

$$J_{diss} = k \left(1 - \frac{c}{s} \right) \quad (1.23)$$

où k est la constante du taux de dissolution, c la concentration en matière dissoute, et s la solubilité du matériau dans le liquide. La valeur de k peut varier de plusieurs ordres de grandeur, par exemple : $k \approx 10^{-14} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ pour la kaolinite, et $k \approx 10^{-2} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ pour les sels minéraux. Pour obtenir le coefficient de dissolution d'un minéral dans l'eau, deux méthodes sont employées [59, 60] :

- Dans le volume, où un échantillon se dissout, la concentration des espèces chimiques est mesurée et le taux de dissolution est tiré de cette variation de concentration au cours du temps.
- L'évolution de la topologie de la surface est suivie à l'échelle atomique par un AFM (Atomic Force Microscope) au cours de la dissolution et la cinétique de dissolution peut être déduite des mesures de vitesse des marches atomiques.

En l'absence de convection, le flux de diffusion caractérise le transfert de matière du solide à la surface du liquide. Il est décrit par la loi de Fick, selon laquelle il est proportionnel au gradient de concentration (1.10) :

$$J_{diff} = D \frac{\partial c}{\partial z} = D \frac{\Delta c}{h} \quad (1.24)$$

où D est le coefficient de diffusion des espèces dissoutes dans le solvant, Δc la différence de concentration dans le liquide, h la hauteur du liquide, en considérant que la diffusion est unidimensionnelle. La dissolution peut être pilotée de différentes façons :

- Soit par la réaction de surface car la diffusion est très rapide par rapport à la dissolution : chaque particule dissoute n'a pas de le temps de s'accumuler à la surface car elle diffuse très vite. C'est le cas des solides très peu solubles comme le diamant, le quartz, etc.
- Soit par la diffusion : si la dissolution est rapide, chaque particule dissoute a le temps de s'accumuler à la surface, puis est diffusée de façon plus lente que la dissolution du substrat. La réaction est alors ralentie et est limitée par la diffusion. C'est le cas des matériaux très solubles tels que le sel, le sucre, etc.

1.5.2 Couplage entre les deux mécanismes

Une interaction entre la dissolution et l'évaporation aura lieu seulement si les deux cinétiques sont comparables. Le flux d'évaporation de l'eau dans l'air, dans des conditions de température et de pression normales, est $J_{\text{evap}} \sim 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ [13]. Pour l'étude de l'évaporation de gouttes, les solides à dissolution très rapide sont privilégiés afin de garantir un maximum de libération de matière dans le liquide. Dans ce cas, comme expliqué dans la section 1.5.1, c'est la diffusion qui pilote la dynamique de dissolution. Le flux de diffusion s'écrit selon l'équation 1.24.

Si l'on considère une goutte d'eau pure de hauteur $h \approx 100 \text{ }\mu\text{m}$ déposée sur un monocristal de NaCl, cas spécifiquement utile pour cette thèse, $J_{\text{diff}} \sim 3,6 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, où $D \approx 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $\Delta c = c_{\text{sat}} - c_{\infty} = 357 \text{ kg/m}^3$ la différence de concentration de soluté entre la surface (saturée en sel) et loin de la surface (considérée nulle à cause du temps de diffusion du sel dans l'eau). Le temps de diffusion du NaCl dans l'eau pour aller de la surface du solide à la surface de la goutte est alors estimé :

$$\tau_{\text{diff}} \approx \frac{h^2}{D} \approx \frac{10^{-8}}{10^{-9}} \approx 10 \text{ s} \quad (1.25)$$

Les flux d'évaporation et de dissolution étant comparables pour les matériaux à dissolution très rapide, les deux mécanismes sont donc susceptibles d'interférer lors de l'évaporation d'une goutte d'eau sur un cristal de sel.

La dissolution du substrat induit la formation d'un gradient de concentration vertical au sein de la goutte et favorise l'ancrage de la ligne triple, dû à la rugosification du substrat. En effet, la dissolution creuse la surface (sous forme de cuvettes d'attaque, ou de marches cristallines), ce qui crée des irrégularités sur la surface [55]. La divergence du flux d'évaporation au niveau de la ligne de contact ancrée devrait entraîner l'apparition d'un écoulement radial dans le fluide dirigé vers l'extérieur de la goutte (du moins concentré en sel au plus concentré), comme dans le cas des gouttes de suspensions colloïdales (cf. section 1.4.1) et créer ainsi un gradient de concentration horizontal. Ces flux de matière peuvent alors engendrer des instabilités de type Rayleigh-Bénard (convection gravitationnelle) ou de type Marangoni (convection capillaire) et doivent donc modifier les cinétiques d'évaporation et de dissolution (cf. figure 1.22). Toutes les conditions sont réunies pour observer la formation d'un dépôt périphérique en fin d'évaporation d'une goutte d'eau pure sur un monocristal de sel.

Ce premier chapitre ayant introduit les notions physiques clés mises en jeu lors de l'évaporation de gouttes, le chapitre 2 est consacré à une présentation des études en micropesanteur

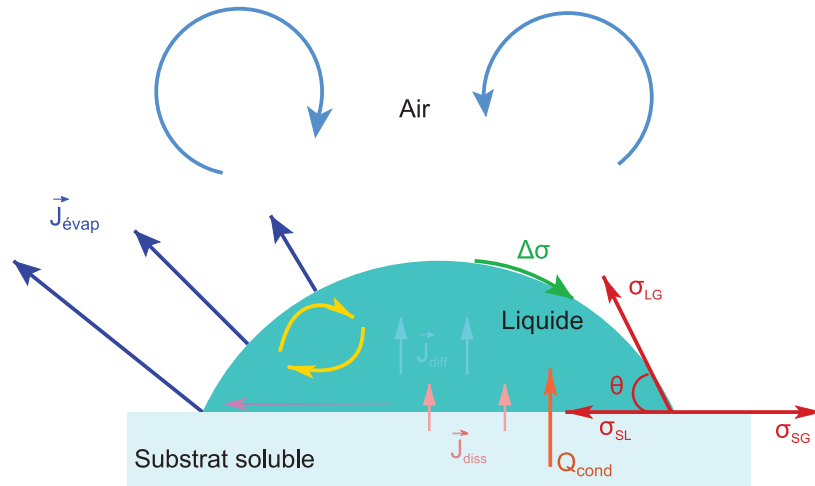


FIGURE 1.22 – Évaporation d'une goutte sur un substrat soluble. Les mécanismes impliqués lors de l'évaporation d'une goutte sur un substrat inerte (cf. figure 1.1) sont toujours présents : l'évaporation du liquide (flèches bleues), la convection naturelle (flèches bleues claires), les écoulements capillaires induits par un gradient thermique (flèche verte), le mouillage (flèches rouges), la conductivité thermique (flèche orange) et la convection thermique (flèches jaunes). En plus de tous ces mécanismes, la présence d'un substrat soluble ajoute un flux de dissolution (flèches roses), un flux de diffusion des espèces dissoutes au sein du liquide (flèches cyan), de la convection solutale (flèches jaunes) et des écoulements capillaires induits par un gradient de concentration (flèche verte). La ligne triple étant ancrée, un écoulement radial est dirigé du centre vers la périphérie de la goutte (flèche violette).

et au développement du dispositif utilisé pour étudier l'évaporation de gouttes sur substrats solubles sur Terre et en micropesanteur. Dans des conditions d'apesanteur, les effets liés à la gravité (convection induite par des gradients de densité thermique ou solutal) deviennent moins importants voire négligeables. Il est donc possible d'étudier la contribution des effets capillaires habituellement masqués sur Terre dans le processus d'évaporation.

Chapitre 2

Évaporation de gouttes en micropesanteur

Sommaire

2.1 Apesanteur et chute libre	33
2.2 Dispositif expérimental	40
2.3 Expériences en gravité terrestre et en apesanteur	48

La formation de gouttes est un phénomène très fréquent sur Terre, tant naturelle (pluie, rosée du matin, condensation, etc.) qu'artificielle (vaporisation, impression à jet d'encre, etc.). Cependant, la création de gouttes en apesanteur est d'un tout autre registre, notamment lorsqu'il s'agit de les déposer sur un substrat par exemple.

Après une introduction sur la micropesanteur, ce chapitre explique comment nous avons réussi à contourner cette difficulté et à fabriquer un dispositif pour étudier l'évaporation de gouttes sessiles sur Terre et dans des conditions d'apesanteur.

2.1 Apesanteur et chute libre

L'Univers est gouverné par quatre forces fondamentales : la force nucléaire forte, la force électromagnétique, la force nucléaire faible et la force gravitationnelle. La dernière est responsable de l'attraction des corps massifs entre eux et se manifeste notamment par l'attraction terrestre qui nous retient au sol, la gravité. La force de gravité P , ou le poids, exercée sur un objet de masse m situé à la distance R d'un corps céleste de masse M est dirigée vers le centre de l'astre et vaut :

$$P = m.g = G \frac{mM}{R^2} \quad (2.1)$$

où $G = 6,67 \times 10^{-11} \text{ m}^3/\text{kg}/\text{s}^{-2}$ est la constante universelle de gravitation ou de Cavendish. L'accélération de pesanteur, notée g est égale approximativement à $9,81 \text{ m}/\text{s}^2$ sur Terre.

Dans le domaine de l'astronautique, la micropesanteur est l'état d'un corps soumis à une pesanteur très réduite (absence de sensation de poids). Elle est obtenue quand les forces inertielles et gravitationnelles se compensent, n'importe où sur Terre, en n'importe quel point de l'Espace.

Le poids d'un objet est alors compensé à tout instant par la force d'inertie d'entraînement. Le terme *microgravité* est souvent utilisé pour désigner la micropesanteur alors que ce sont deux termes tout à fait distincts. En effet, un corps est en microgravité si l'effet des forces gravitationnelles est très faible, c'est-à-dire s'il est éloigné de tout corps massif ou si les forces gravitationnelles se compensent.

L'état de micropesanteur (ou microgravité apparente) se retrouve donc si le corps est en chute libre ou en orbite autour de la Terre et ne signifie pas que l'objet n'a pas de poids. Par exemple, les astronautes de la Station Spatiale Internationale (**ISS**), en orbite autour de la Terre, ne flottent pas en apesanteur dans le "référentiel **ISS**" en raison d'une diminution de la gravité liée à leur éloignement de la Terre, mais parce que la station spatiale et tous les autres corps à bord sont en chute libre avec la même accélération. Si un objet est lancé avec une vitesse initiale assez élevée pour suivre une trajectoire qui concorde avec la courbure de la Terre, cet objet sera en éternelle chute libre, c'est-à-dire soumis à une force unique, son propre poids. C'est le cas de la station spatiale qui voyage à une vitesse d'environ 27600 km/h autour de la Terre. De plus, à 426 km de la surface de la Terre, apogée de l'orbite de l'**ISS**, le poids de la station n'est réduit que de 6%.

2.1.1 Intérêts pour la science

La micropesanteur est d'abord un outil pour obtenir des connaissances qu'il serait impossible d'acquérir au sol, qu'il s'agisse de recherche scientifique ou d'informations contribuant à améliorer des procédés industriels sur Terre.

La création d'un environnement en apesanteur est particulièrement utilisé pour des applications spatiales, tel que l'entraînement des astronautes aux manipulations qu'ils auront à effectuer à bord de l'**ISS**, pour l'entretien de la station mais aussi des expériences de chercheurs scientifiques. Il est en effet indispensable de tester et de valider les expériences avant de les envoyer sur les satellites ou la station spatiale.

Les recherches peuvent être très variées et trouver de nombreuses applications. Des expériences dans le biomédical, par exemple, sont réalisées sur les futurs astronautes ou d'autres sujets humains pour comprendre comment la micropesanteur altère la concentration chez l'humain, son temps de réaction, sa circulation sanguine, sa vision, son orientation (il n'y a plus de "haut" et de "bas" en apesanteur), ou encore l'évolution de son corps. Des physiopathologies peuvent en effet survenir, telles que la perte osseuse ou musculaire, l'ostéoporose, etc. , ce qui est un véritable problème pour les astronautes restant à bord de l'**ISS** plusieurs mois.

L'étude de la combustion en micropesanteur présente un grand intérêt notamment pour l'allumage des moteurs de fusées et l'apparition d'instabilités au sein du carburant. Elle permet aussi d'optimiser le rendement lorsqu'on injecte un mélange dans un moteur d'avion ou de voiture. Un autre intérêt de la micropesanteur pour la combustion est l'absence de mouvements convectifs et donc de phénomène d'appel d'air. Une bougie en apesanteur ne prend pas la forme allongée que lui donne la convection mais celle d'un dôme bleuté (cf. figure 2.1).

La solidification des matériaux est assez obscure en gravité terrestre. Le liquide se solidifie progressivement en surface et sous l'action de la gravité, la surface du liquide est parfaitement plane et il est difficile d'observer en détail le processus de solidification, la gravité masquant certains comportements. Or, en apesanteur, des croissances épitaxiales ou en dendrites sont ob-

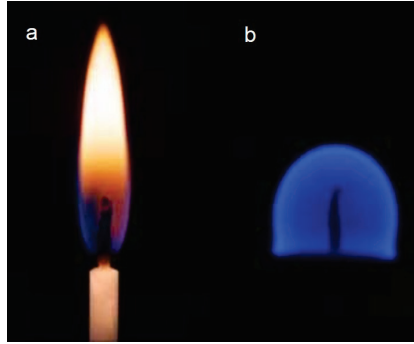


FIGURE 2.1 – Flamme de bougie : (a) Au sol, le fort courant convectif thermique allonge la flamme vers le haut, (b) alors qu’en apesanteur, l’absence de mouvements convectifs donne à la flamme une géométrie dominée par les échanges thermiques.

servées à l’interface (cf. figure 2.2). Il est alors possible de voir comment les molécules s’attirent, se repoussent, se compilent, s’arrangent et donc de mieux comprendre les mécanismes de croissance. A partir de ces expériences, les scientifiques étudient la formation de défauts. L’industrie métallurgique par exemple est très intéressée par ces recherches pour pouvoir maîtriser la qualité de ses matériaux et en déduire des protocoles pour solidifier des matériaux sur Terre en évitant les défauts.

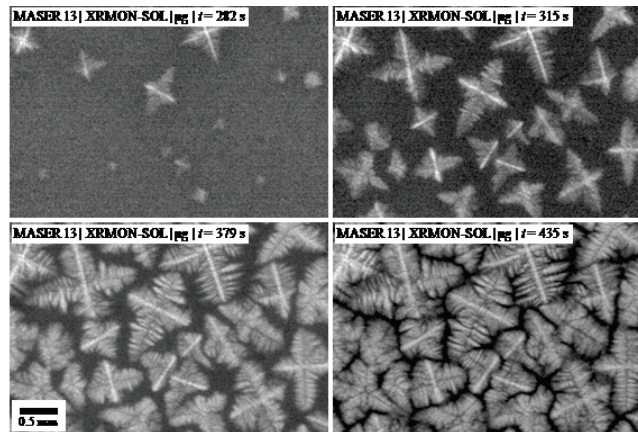


FIGURE 2.2 – Séquence d’images aux rayons X enregistrées en temps réel à bord de la fusée-sonde MASER 13 montrant la solidification d’alliages d’aluminium en apesanteur au cours du temps : le liquide (gris foncé) et les cristaux (gris clair) coexistent pendant la période de solidification [61].

Pour les objets fluides, la force volumique de gravité s’appliquant à tout volume élémentaire, est quasiment équilibrée par la force d’inertie et les particules fluides n’ont plus de poids apparent. La notion de ”lourd” ou ”léger” n’existe plus en apesanteur. Cette dernière a donc un effet sur les systèmes physiques comportant au moins une phase fluide présentant de fortes différences de densité. En effet, elle supprime des effets statiques comme la pression hydrostatique, et des effets dynamiques telles que la sédimentation et la convection (convection naturelle). Elle modifie profondément le transport de matière et d’énergie et permet d’étudier des systèmes dans des conditions de transport purement diffusives des phénomènes physiques habituellement cachés en gravité terrestre, tels que les écoulements capillaires masqués par les forces convectives

de volume.

Dans le cas des gouttes, le flux d'évaporation et les écoulements de fluide sont fortement influencés par l'absence de pesanteur. La convection naturelle étant fortement réduite (donc négligeable) et le transfert de chaleur ne s'effectuant que par conduction, l'évaporation est purement diffusive. Comme les molécules d'eau ne sont plus évacuées par convection mais seulement par diffusion, la goutte met plus de temps à s'évaporer [62, 63]. De plus, des instabilités hydrodynamiques apparaissent au cours de l'évaporation d'une goutte. La micropesanteur permet de séparer ces instabilités et d'en étudier une à la fois, telles que les ondes hydrothermiques dues aux gradients de tension de surface (cf. figure 2.3), habituellement masquées par les écoulements thermogravitationnels [64, 65, 66].

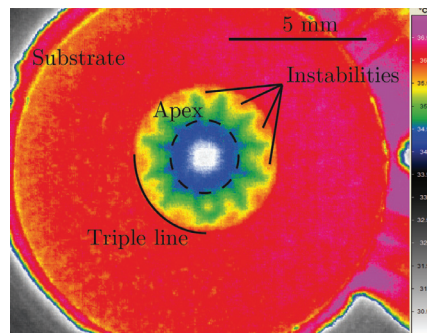


FIGURE 2.3 – Thermogramme d'une goutte d'éthanol s'évaporant sur un substrat chauffé à 35°C en conditions d'apesanteur [63].

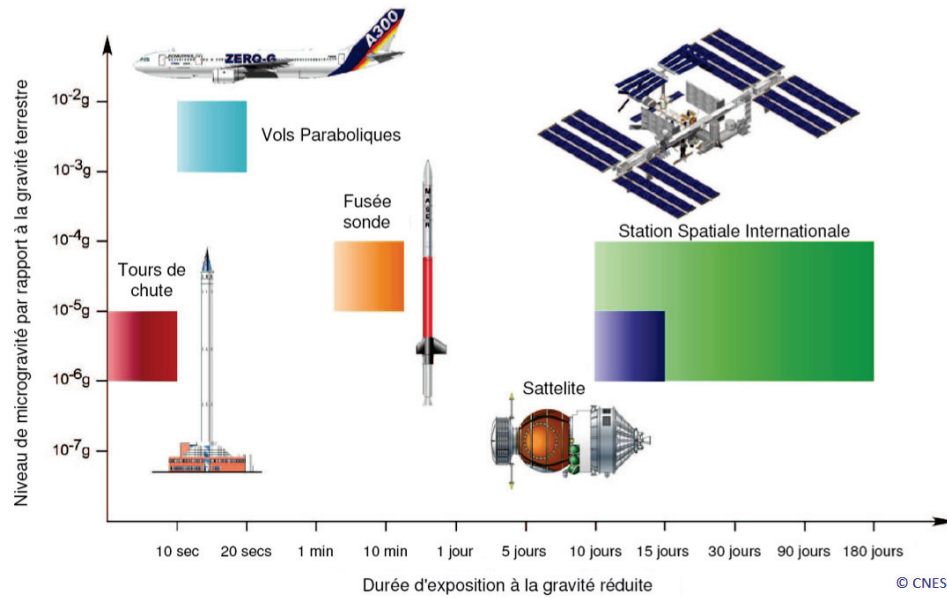
Dans le cas de l'évaporation d'une goutte d'eau pure sur un monocristal de sel, la dissolution du minéral induit un gradient de concentration au sein de la goutte. De même, l'évaporation et le chauffage du substrat induit un gradient de température. Ces gradients sont responsables de l'apparition d'écoulements thermo-solutocapillaires et thermo-solutogravitationnels. Puisqu'en l'absence de pesanteur la convection gravitationnelle est supprimée, il devient possible d'étudier son influence dans le processus d'évaporation (cf. chapitre 3) et la formation du dépôt périphérique (cf. chapitre 4).

2.1.2 Accès à la micropesanteur

La micropesanteur peut être obtenue par diverses méthodes : la mise en orbite terrestre (à bord d'un satellite ou dans la station spatiale), le vol suborbital (fusée sonde), le vol parabolique ou encore la tour d'impesanteur (cf. figure 2.4).

Lancer une expérience à bord de l'ISS coûte extrêmement cher et est très chronophage. Le scientifique n'a pas le contrôle direct de son expérience car il reste au sol, c'est un astronaute qui manipule à sa place. L'expérience est embarquée à bord pour plusieurs semaines voire des mois, ce qui permet de mener des expériences longues. Aussi, l'accès au satellite est très restreint et ne permet pas une grande flexibilité au niveau de la gestion des expériences.

La fusée-sonde est une fusée décrivant une trajectoire sub-orbitale à une altitude inférieure à 200 km (basse orbite) et permet également d'effectuer des mesures et des expériences. Selon les vols, le niveau de micropesanteur peut atteindre $10^{-4}g$ et peut créer jusqu'à 12 minutes d'apesanteur, avant de re-renter dans l'atmosphère et d'atterrir avec un parachute. Les scientifiques



Moyens	Durée	Niveau de μp^*	Charge utile
Tours de chute	2 – 5 s	10^{-5} to 10^{-6} g	200 - 300 kg
Vols paraboliques	20 s	10^{-2} g	< qq tonnes
Fusées sondes	3 – 15 min	10^{-4} g	100 - 500 kg
Capsules	15 jours	10^{-6} g	700kg
ISS	> semaine	10^{-5} g	qq 100aines kg

* μp : micropesanteur

↑ Flexibilité ↓ Coût

© CNES (Sébastien Rouquette)

FIGURE 2.4 – Les différents moyens d’accéder à l’apesanteur : de la tour de chute à l’ISS.

contrôlent leur expérience à l’aide d’un lien téléométrique et peuvent sauvegarder leurs données, au cas où un accident arriverait lors de l’atterrissage.

Sur Terre, le seul moyen de re-créer un environnement d’apesanteur est la tour de chute. L’expérience est placée dans une caisse en forme d’obus, tractée par un câble métallique au sommet de la tour. Une fois le dispositif mis en place, le câble est coupé et tout le chargement tombe en chute libre, réceptionné au sol par un air-bag. Le niveau de gravité est très bas (10^{-6} g) et le temps de micropesanteur est de 2 secondes, suffisant pour des expériences de mouillage, combustion, etc.

La section suivante (2.1.3) aborde un autre moyen d’accès à l’apesanteur : les vols paraboliques. Ce moyen permet de faire voler une quarantaine de personnes et une dizaine d’expériences en même temps, sans aller dans l’Espace, et aux scientifiques de manipuler leurs propres expériences. Toutes les expériences en apesanteur présentées dans ce manuscrit ont été menées en vols paraboliques. En effet, ce moyen mis à disposition pour les scientifiques est un bon compromis en termes de coût, de qualité et de durée de micropesanteur, le CNES soutenant techniquement et financièrement les équipes scientifiques pour la réalisation du système embarqué à bord de

l'avion.

2.1.3 Vols paraboliques

Les vols paraboliques sont effectués à bord de l'avion A310 Zero-G, un véritable laboratoire volant, dont Novespace, filiale du CNES et basé à Mérignac, est le propriétaire. Cet avion est exclusivement réservé à des campagnes de vols paraboliques et a spécialement été modifié tant au niveau du moteur (pour réaliser et résister aux différents niveaux de gravité) que dans la cabine (100 m² de superficie pour la zone expérimentale) (cf. figure 2.5).

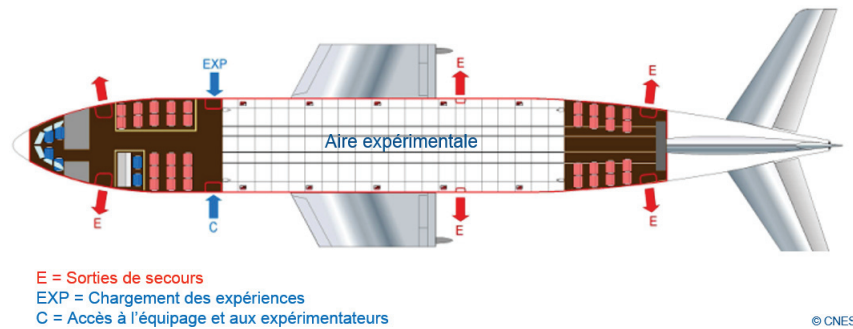


FIGURE 2.5 – Schéma de l'Avion A310 Zero-G.

Il existe plusieurs types de vols : des vols de découverte (pour les personnes souhaitant découvrir l'apesanteur), des vols d'entraînement pour les astronautes et des vols réservés aux expériences scientifiques. Pour les vols scientifiques, six campagnes sont menées chaque année, soit deux pour chaque agence spatiale contribuant au financement de l'avion : CNES, l'Agence spatiale allemande (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt) (DLR) et l'Agence Spatiale Européenne (ESA). Chaque campagne scientifique dure deux semaines. La première semaine, l'expérience est testée et révisée entièrement par les ingénieurs de Novespace pour vérifier qu'elle répond aux exigences techniques (tenue mécanique, câblage électronique, etc.) et de sécurité. Les expériences sont spécialement conçues pour être fixées aux rails (initialement prévus pour les sièges) de l'avion et résister à un atterrissage d'urgence (9 g au maximum). La deuxième semaine est réservée aux trois vols, où chaque vol comprend 31 paraboles.

L'avion suit un profil de vol alternant des manœuvres de montée et de descente espacées de paliers. Ces manœuvres, appelées paraboles, permettent d'obtenir environ 22 secondes d'apesanteur et suivent une portion d'orbite elliptique passant par le centre de la Terre (cf. figure 2.6). Pendant cette courte période, les objets et les personnes à bord ne ressentent plus les effets de la gravité et tout flotte librement dans la cabine. L'avion est en fait en chute libre et tout tombe en même temps (l'avion lui-même et tous les corps à bord dans l'avion).

Descriptif technique d'une parabole

Au début, l'avion vole à l'horizontal à une altitude de 6 km et sa vitesse augmente jusqu'à environ 820 km/h. Le pilote cabre progressivement l'avion jusqu'à atteindre une assiette de 47°, à une altitude de 7,5 km. Une forte pesanteur est alors ressentie : les passagers pèsent 1,8 fois leur poids sur Terre (1,8 g). Puis le mécanicien navigant réduit la poussée des moteurs pour que cette dernière s'équilibre avec la force de traînée (cf. figure 2.7) et le pilote relâche son effort

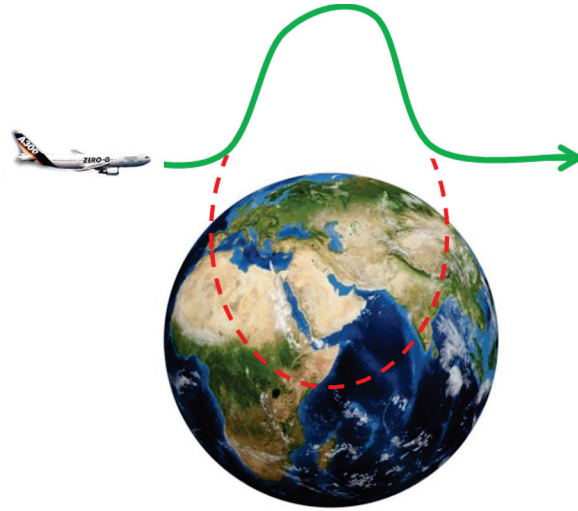


FIGURE 2.6 – Trajectoire d'un vol parabolique suivant une portion d'orbite elliptique passant par le centre de la Terre.

sur le manche pour que l'avion ne soit soumis qu'à son propre poids. L'avion entre en phase parabolique, donc d'apesanteur, et continue de monter jusqu'à une altitude de 8,5 km. C'est comme si le pilote avait "lancé" l'avion pour le laisser ensuite chuter, situation identique à un lancé de balle dans les airs par exemple. Les passagers et tous les autres corps flottent dans la cabine durant toute cette phase et les effets ressentis sont similaires à ceux de la microgravité. Lorsque l'avion atteint une assiette à piquer de 42° , le pilote recadre l'avion de façon à sortir de la parabole et retrouver le vol initial à l'horizontal ($1 g$). De même, pendant cette période, l'hypergravité se ressent de nouveau (cf. figure 2.7).

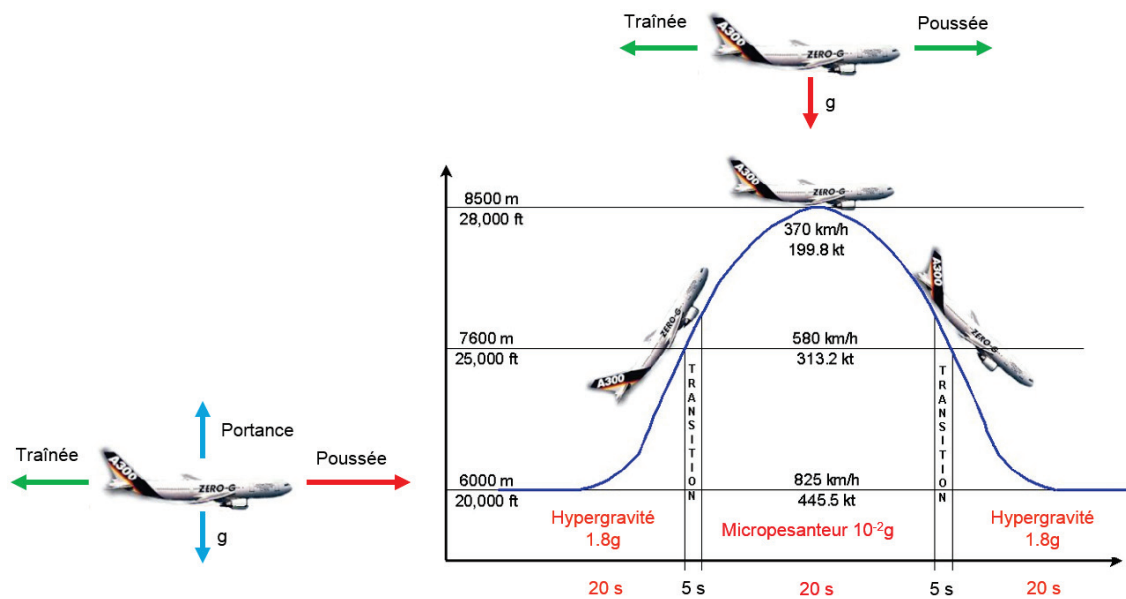


FIGURE 2.7 – Schéma d'une parabole complète alternant des phases d'hypergravité et de micropesanteur et bilan des forces exercées sur l'avion à l'horizontal ($1 g$) et en apesanteur ($0 g$).

L'angle et la vitesse d'injection ne sont pas choisies au hasard. Ces valeurs ont été obtenues par simulations numériques, avec un simulateur de vol et par des tests réels de vol. Il est connu que le temps de micropesanteur augmente avec la vitesse initiale de l'avion V_0 et l'angle d'injection θ [67] :

$$t_{\mu g} = \frac{2V_0 \sin(\theta)}{g} \quad (2.2)$$

Or si V_0 augmente, la consommation en kérosène augmente, ce qui réduit le nombre de paraboles. Si θ augmente, l'avion perd en vitesse. Un bon compromis est à trouver entre ces deux paramètres pour avoir une durée de micropesanteur assez grande (temps d'apesanteur pour une parabole et nombre de paraboles), en tenant compte bien évidemment des caractéristiques de l'avion. Pour cet avion, $V_0 \approx 580$ km/h et $\theta \approx 47^\circ$.

Bien que la qualité de la micropesanteur en vols paraboliques soit moins bonne qu'avec les autres moyens, ce moyen offre un temps d'apesanteur plus grand qu'une tour de chute. De plus, les équipes scientifiques embarquent à bord de l'avion pour mener leurs expériences, chose impossible dans une fusée sonde ou sur l'ISS. Les vibrations dans l'avion sont néanmoins un réel inconvénient et sont à prendre en considération lors de la fabrication des expériences (vibration des caméras par exemple) et du traitement des résultats (perturbation d'écoulements dans la goutte). Il existe deux types de vibrations (appelées *g-jitter*) : celles de hautes fréquences produites par la friction de l'air sur l'appareil et celles de basses fréquences dues aux manœuvres du pilote pour corriger la trajectoire de l'avion afin qu'il reste sur l'orbite elliptique. En plus des paraboles permettant l'accès à l'apesanteur, des vols en gravité partielle (lunaire à $0.16 g$ et martienne à $0.38 g$) sont également possibles à bord de cet avion.

2.2 Dispositif expérimental

La conception et la fabrication du dispositif expérimental destiné à être embarqué à bord de l'avion Zero-G ont représenté une partie importante de ma thèse. En effet, ce dispositif a demandé un grand travail de Conception Assistée par Ordinateur (CAO), d'usinage, d'assemblage des pièces et d'intégration des dispositifs. Un élément à prendre en considération, et qui semble évident, est l'apesanteur. Comme tout flotte lorsque l'avion entre en phase de micropesanteur, tous les éléments du châssis doivent être fixés, alors qu'en gravité terrestre, cet aspect n'a pas d'importance.

Hormis cette quantité de travail importante qui a été de réaliser ce dispositif, les critères techniques et de sécurité drastiques (résistance mécanique renforcée, sécurités thermique et électrique, etc.) imposés par Novespace devaient obligatoirement être pris en considération lors de sa fabrication, afin qu'il soit conforme et donc autorisé à voler. Tous les dispositifs embarqués sont vérifiés par tous les ingénieurs de Novespace et ce, plusieurs fois lors de la première semaine de la campagne de vols, pour s'assurer que les expériences menées à bord de l'avion soient sans danger.

Le dispositif expérimental peut se décomposer de la façon suivante : la structure métallique (cf. section 2.2.1), la cellule expérimentale (cf. section 2.2.2) et les dispositifs annexes permettant le pilotage, les mesures et l'acquisition des données (cf. sections 2.2.3 et 2.2.4).

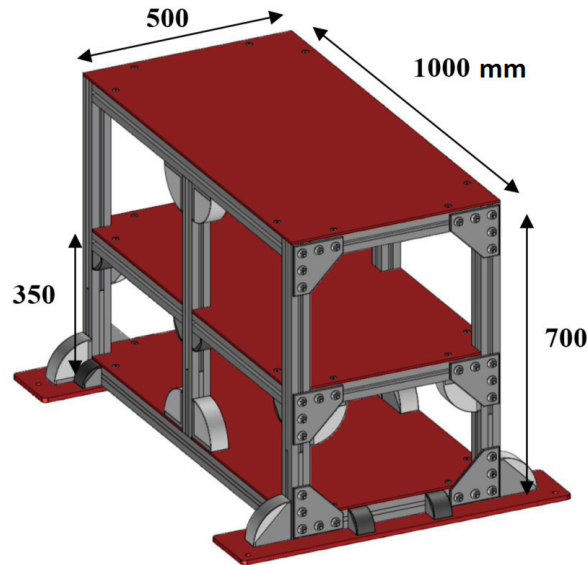


FIGURE 2.8 – Dimensions de la structure métallique constituant le châssis expérimental.

2.2.1 La structure métallique (ou bâti)

La structure métallique constituant le rack expérimental, faite de profilés Bosch et d'étagères en aluminium (cf. figure 2.8), a été conçue par Novespace et nous a été fournie par le Centre d'Aide au Développement des Activités en Micropesanteur et des Opérations Spatiales (CADMOS). Il est fabriqué et dimensionné de façon à résister à un atterrissage d'urgence (9 g vers l'avant et 3 g sur les côtés par exemple) ou à d'autres chocs. La plaque d'embase du bâti est standardisée de façon à ce que la structure soit fixée aux rails de l'avion.

Tout l'équipement technique et de sécurité a rendu le rack expérimental assez complexe, dont le poids total est supérieur à 100 kg (cf. figure 2.9), mais la cellule de test est relativement simple à utiliser.

2.2.2 Cellule d'évaporation

La pièce maîtresse du dispositif est la cellule de test, où plus de 500 gouttes ont été évaporées dans des conditions de gravité terrestre et d'apesanteur. Cette cellule a été fabriquée en polycarbonate ($L \times l \times h = 240 \times 240 \times 300 \text{ mm}^3$) et est contrôlée et mesurée en température respectivement par un régulateur et des sondes platine ($T1$ et $T2$), en pression (P) et en humidité (H) (cf. figures 2.10 et 2.11). La cellule a été testée en pression et en étanchéité jusqu'à 2 bars. Elle est donc hermétique pour éviter toute perturbation d'air externe. Son volume (17 L) est assez grand pour admettre que loin de la goutte, le champ de concentration en vapeur est constant et inférieur à la saturation. Pour saturer la cellule en vapeur d'eau, il faudrait faire évaporer une goutte de 400 μL . Or, le volume d'une goutte ne dépasse pas 1 μL à cause du temps limité d'apesanteur (22 s), si l'on veut que l'évaporation soit complète. L'humidité influençant fortement le débit d'évaporation, l'air de la cellule est renouvelé après chaque évaporation, grâce à une petite porte sur le côté, afin de ne pas affecter l'évaporation suivante (cf. figure 2.12).

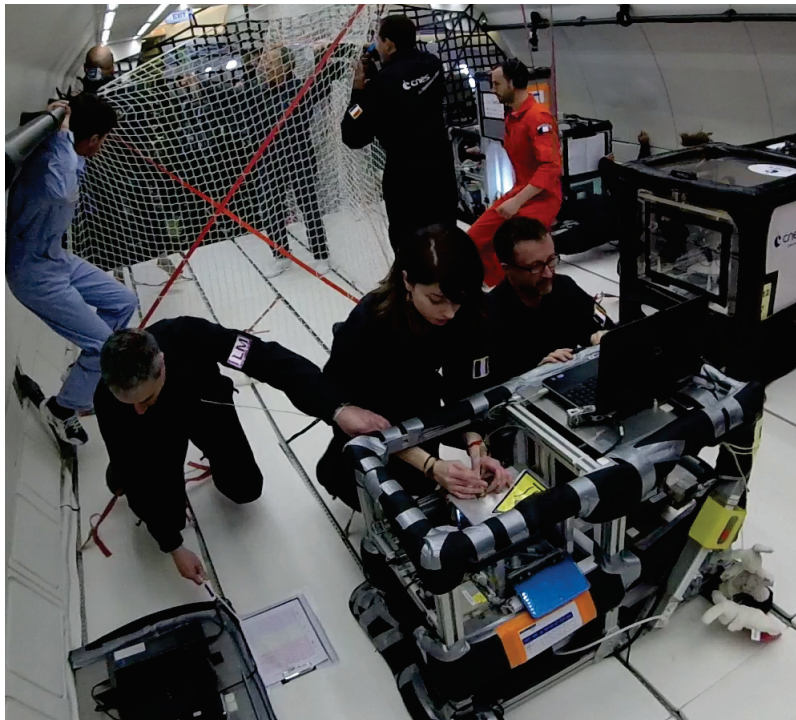
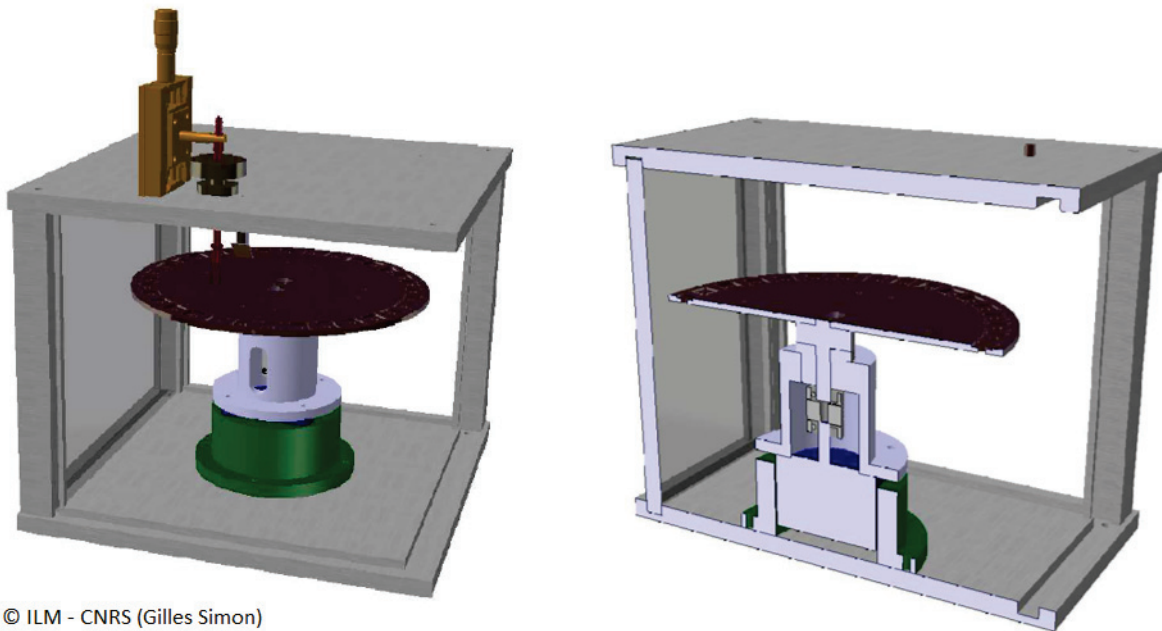


FIGURE 2.9 – Dispositif expérimental au complet avec un rack annexe sur le côté du rack principal pour pouvoir fixer les ordinateurs reliés aux caméras pendant les vols (CNES VP123, mars 2016).



© ILM - CNRS (Gilles Simon)

FIGURE 2.10 – Vues 3D de la cellule expérimentale obtenues par CAO (avec le logiciel *Catia*).

2.2.3 Systèmes de pilotage et de régulation

2.2.3.1 Injection de gouttes

Les gouttes d'eau pure sont créées peu avant la phase de micropesanteur (avant avoir entendu "injection" annoncé par les pilotes dans la cabine) afin de profiter pleinement des 22 secondes en $0\ g$ pour faire évaporer la goutte. Puis elles sont déposées à l'aide d'une aiguille

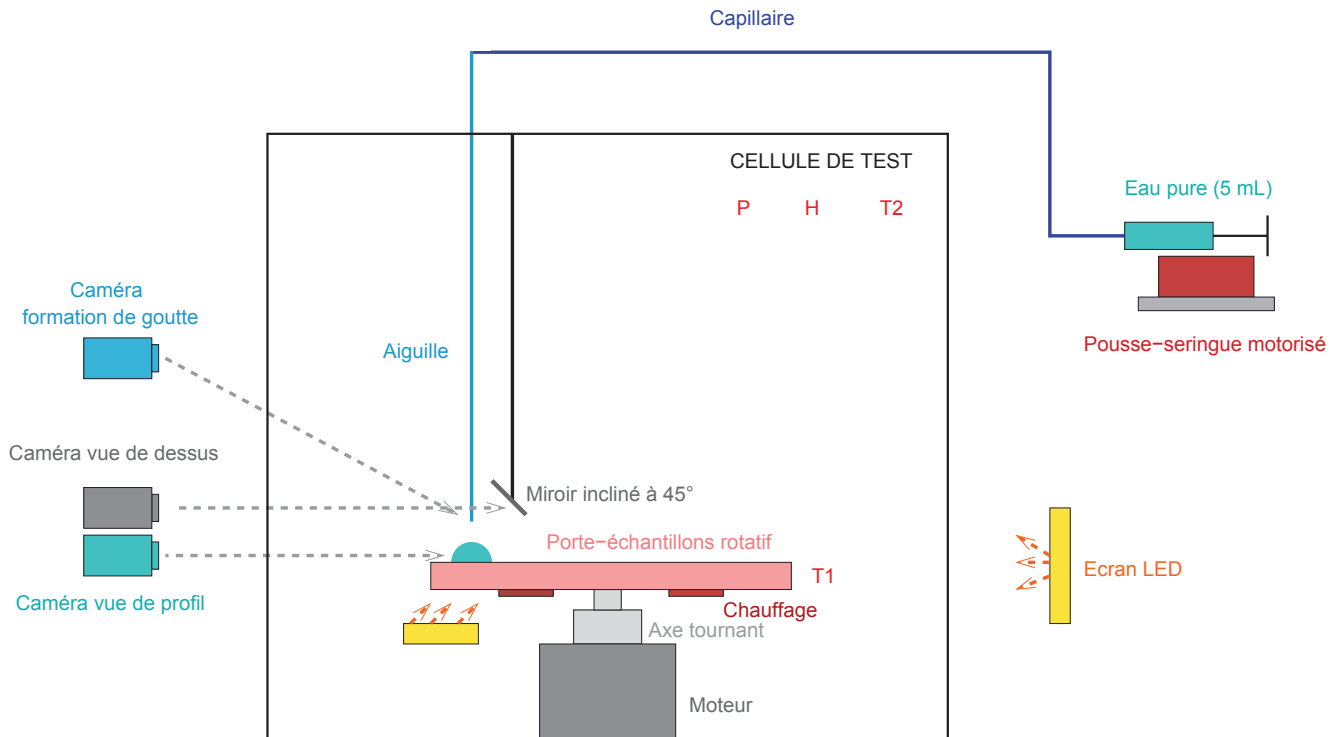


FIGURE 2.11 – Schéma de principe du dispositif expérimental embarqué à bord de l'avion Zero-G.



FIGURE 2.12 – Porte percée dans une paroi de la cellule facilitant son aération.

en acier de diamètre interne d'environ 200 μm et ce, de manière reproductible. Ce protocole de création de gouttes est très important dans la mesure où si la goutte est créée trop tôt, elle risque de tomber en hypergravité et de polluer un substrat. Au contraire, si la goutte est créée pendant l'injection, elle risque de remonter le long de l'aiguille et de faire perdre une parabole.

Le volume de la goutte est contrôlé par un pousse-seringue préalablement calibré et manipulé par un boîtier électronique. A chaque parabole, une goutte est formée et déposée sur le substrat ayant une température constante. Son volume peut varier entre 0,1 μL et 1 μL .

2.2.3.2 Substrats et porte-échantillons rotatif

Les substrats solubles sur lesquels sont déposées les gouttes sont des monocristaux de sel (NaCl ou KCl) de dimensions $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ fournis par MaTecK, entreprise allemande spécialisée dans la croissance de cristaux. Ils sont polis à l'aide de papier contenant des grains de carbure de silicium (SiC), essuyés avec un tissu de soie puis soufflés avec un pistolet à air comprimé, afin d'éliminer les résidus liés au polissage et de garantir un état de surface reproductible. En effet, comme il a été mentionné dans la section 1.2.3.2 du chapitre 1, le mouillage est un paramètre influençant significativement le flux d'évaporation. Le matériau étant soluble, la difficulté a été de trouver un protocole de polissage à sec et une manière de nettoyer l'échantillon sans eau.

Les substrats sont ensuite fixés avec de la colle thermique sur un porte-échantillons circulaire en cuivre de diamètre 18 cm contenant 32 encoches (cf. figure 2.13) dont 31 pour le logement des substrats et une pour l'aiguille en début de vol, monté sur un axe tournant et contrôlé par un moteur pas à pas afin de pouvoir changer de substrat à chaque parabole sans ouvrir la cellule (rotation de $11,25^\circ$ entre chaque échantillon). Le moteur est piloté par une carte

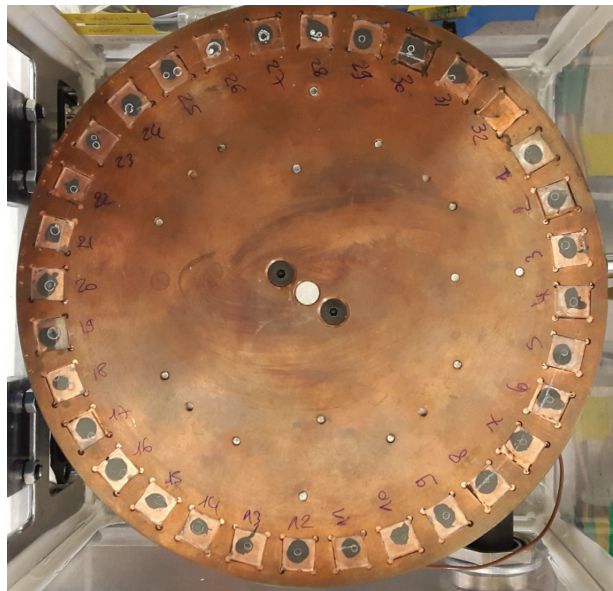


FIGURE 2.13 – Disque en cuivre porte-échantillons supportant 31 substrats à la fin d'un vol parabolique (123^{ème} campagne de vols, mars 2016). Les empreintes laissées par des gouttes sont les ronds blancs. Les ronds gris sous les substrats correspondent à la graisse thermique servant à coller les substrats pour éviter qu'ils s'envolent en apesanteur.

de contrôle, elle-même commandée par ordinateur via un programme Labview (cf. figure 2.14).

2.2.3.3 Mesures et régulation en température

Le contrôle et la régulation de la température du substrat sont un paramètre très important pour l'expérience car ils permettent de faire varier le débit d'évaporation. Quatre résistances chauffantes (de 10 W) sont fixées en série sous le porte-échantillons pour assurer le chauffage uniforme des substrats. La totalité du disque est chauffé car le cuivre est trop conducteur pour ne contrôler que la température de la surface du substrat. Deux sondes platines (de type Pt-100) collées sous le disque et une troisième placée dans la cellule enregistrent respectivement la

température du substrat (identique à celle du disque) et celle de l'air dans la cellule ($T_{\text{amb}} \approx 25 \pm 0,1^\circ\text{C}$). La température est contrôlée par un régulateur de puissance à $0,1^\circ\text{C}$ près qui peut chauffer jusqu'à 200°C . Dans notre cas, les mesures ont été effectuées entre 45°C et 75°C en apesanteur. Des expériences à températures plus basses (à partir de 20°C) ont été réalisées en gravité terrestre, jusqu'à 75°C également.

D'autres paramètres sont mesurés à l'aide de capteurs placés dans la cellule ou sur le châssis, tels que l'humidité relative, la pression et le niveau de gravité, ce qui permet de connaître les conditions exactes dans lesquelles les gouttes se sont évaporées.

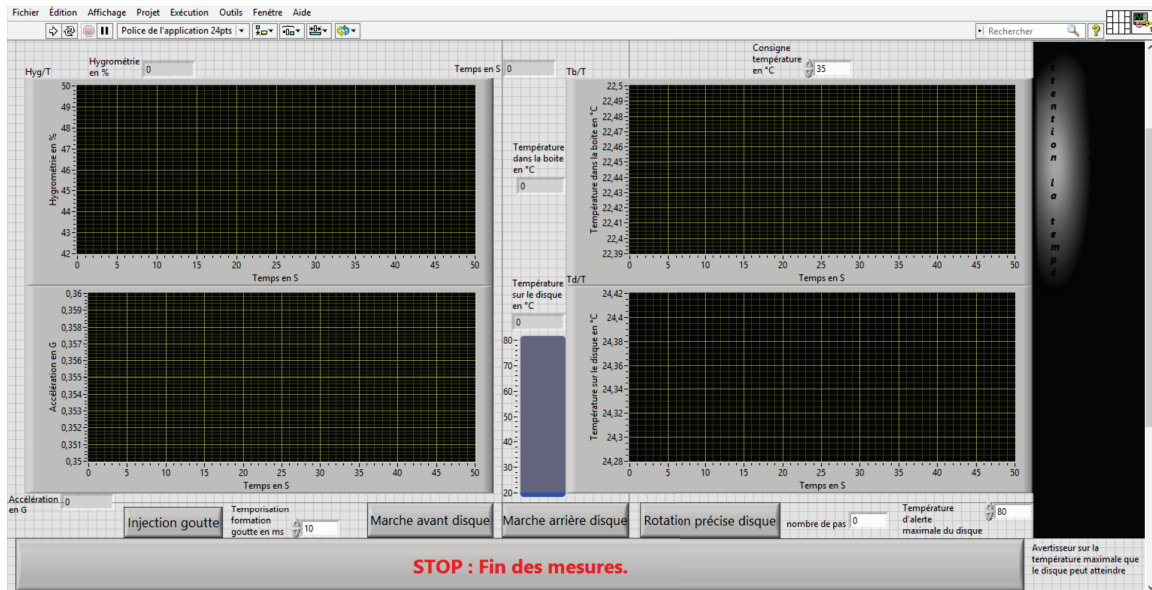


FIGURE 2.14 – Interface Labview permettant de contrôler la température du disque (bouton "Consigne température"), de suivre l'évolution de la température, de l'hygrométrie dans la cellule et l'accélération au cours des vols, d'injecter la goutte via le pousse-seringue et de contrôler la rotation du disque (marche avant ou arrière).

2.2.4 Acquisition vidéo

L'éclairage et les trois caméras permettent des visualisations de dessus, de profil et de biais pour la formation de la goutte et sont fixés sur le châssis à l'extérieur de la cellule de confinement (cf. figure 2.11).

2.2.4.1 Caméras

Le système d'acquisition vidéo est composé de trois caméras visibles (*IDS uEye*) : une pour visualiser l'évaporation de dessus (grâce à un miroir orienté à 45° au dessus du substrat), une pour la vue de profil, une pour la formation et le dépôt de la goutte sur le substrat. Les caméras utilisées acquièrent des images haute résolution (2560×1920 pixels de taille $2,2 \mu\text{m}$ chacun), à une fréquence de cinq images par seconde, ce qui est suffisant pour suivre l'évolution géométrique de la goutte et la formation du dépôt périphérique. Un objectif (*Tamron M23FM50*) est monté sur les caméras qui enregistrent les vues de profil et de dessus. Un autre objectif (*Tamron M118FM50*) est monté sur la troisième caméra visualisant la formation de la goutte.

L'ensemble caméra-objectif est solidarisé grâce à une pièce en dural (alliage d'aluminium et de cuivre, moins dense que l'acier et très résistant aux contraintes) fabriquée spécialement pour empêcher les vibrations des caméras lors des vols, qui risqueraient de rendre les images floues (cf. figure 2.15). Ce problème est survenu lors d'une campagne de vols avant la mise en place de ces pièces en dural, et plusieurs images n'étaient pas exploitables. Ces trois ensembles sont chacun fixés sur des platines de translation et un goniomètre pour faciliter le réglage des vidéos, eux-mêmes fixés sur les profilés en aluminium du rack.

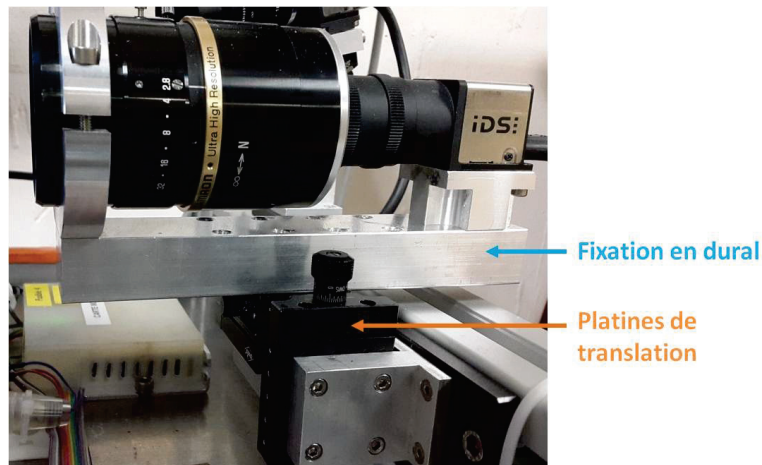


FIGURE 2.15 – L'ensemble caméra-objectif est maintenu par une pièce en dural fixée sur les platines et sur le rack, qui enserre l'objectif en porte à faux, afin d'éviter les vibrations liées au *g-jitter*.

2.2.4.2 Éclairage

Les écrans LED permettent d'obtenir un bon contraste entre la goutte et l'arrière plan pour la vue de profil, et entre le dépôt périphérique formé en cours d'évaporation ("l'effet tache de café") et le substrat pour la vue de dessus (cf. figure 2.16). La chaleur dégagée par ces écrans est négligeable sur le processus d'évaporation, compte tenu de leur faible température comparée à celle élevée du substrat et du fait qu'ils soient situés à l'extérieur de la cellule donc éloignés de la goutte.

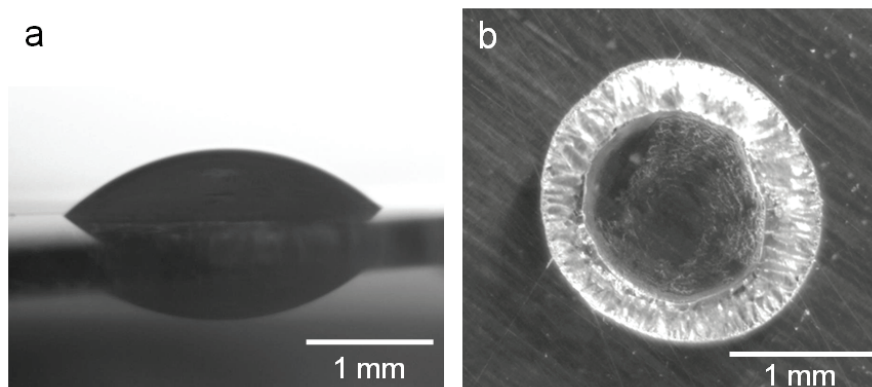


FIGURE 2.16 – Vues de profil (a) et de dessus (b) d'une goutte d'eau pure s'évaporant sur un monocristal de sel (NaCl).

2.2.4.3 Analyse d'images

La caméra filmant la vue de profil permet de suivre l'évolution de la goutte au cours du temps et d'obtenir des paramètres géométriques très précis, tels que l'angle de contact $\theta(t)$, le rayon $R(t)$, la hauteur $h(t)$ ou encore le volume $V(t)$ (cf. figure 2.17). Tous ces paramètres sont mesurés à l'aide du logiciel libre *FTA32* (First Ten Angstroms).

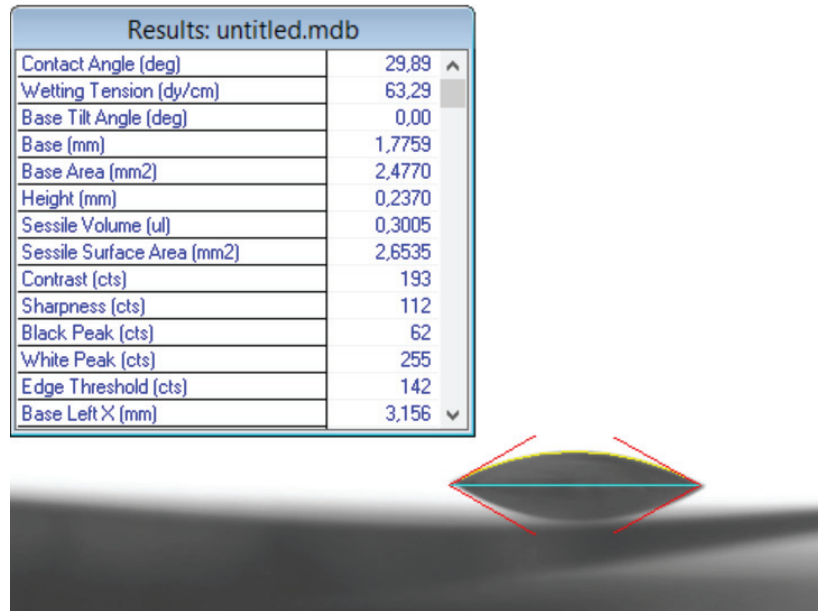


FIGURE 2.17 – Analyse d'une image représentant une goutte d'eau pure sur un monocristal de sel par le logiciel FTA32. Tous les paramètres géométriques sont mesurés et calculés automatiquement après avoir rentré la calibration et choisi la méthode d'approximation par une calotte sphérique (tableau sur la gauche).

Le contour de la goutte est approximé par un arc de cercle et l'angle de contact, le diamètre et la hauteur de la goutte sont obtenus à partir de la fonction correspondant à ce segment circulaire. Le volume est calculé à partir de l'équation 1.7, volume d'une calotte sphérique. Il est possible de faire cette approximation dans notre cas car le rayon des gouttes déposées est inférieur à la longueur capillaire.

Cependant, comme le dépôt se forme au cours de l'évaporation de la goutte, la situation n'est pas aussi simple que dans le cas des surfaces inertes. En effet, la ligne de contact s'accroche sur le dépôt en croissance, et l'angle mesuré correspond à celui formé entre le liquide qui affleure à la surface du dépôt et ce dernier. Ainsi, le volume calculé par approximation d'une calotte sphérique est sous-estimé par rapport au volume réel de liquide restant, mais nous verrons dans la suite de ce chapitre que cette approximation ne perturbe pas l'étude de la cinétique d'évaporation. Enfin, lorsque l'angle de contact est trop faible (inférieur à 10°) et que le dépôt s'est bien formé (masquant la ligne triple), il devient difficile de mesurer θ et donc de calculer V (cf. figure 2.18). Par ailleurs, le volume de la goutte initial V_0 est vérifié à l'aide de la caméra visualisant la formation de la goutte, en approximant par le volume d'une sphère :

$$V_{\text{sphère}} = \frac{4\pi r^3}{3} \quad (2.3)$$

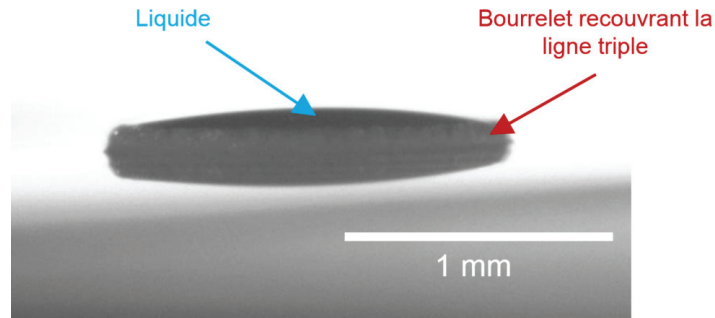


FIGURE 2.18 – Au cours de l'évaporation de la goutte, le dépôt périphérique se forme et recouvre la ligne. L'angle de contact est alors difficile à mesurer.

où r est le rayon de la goutte suspendue. L'erreur relative entre le volume approché par celui d'une calotte sphérique et celui par une sphère est inférieure à 5%. En considérant une erreur de $\pm 1^\circ$ sur l'angle de contact ($\Delta\theta = 2^\circ$) et de $\pm 0,005$ mm sur le rayon ($\Delta R = 0,01$ mm), l'erreur relative $\Delta V/V$ sur le volume approché par une calotte sphérique est de 8%.

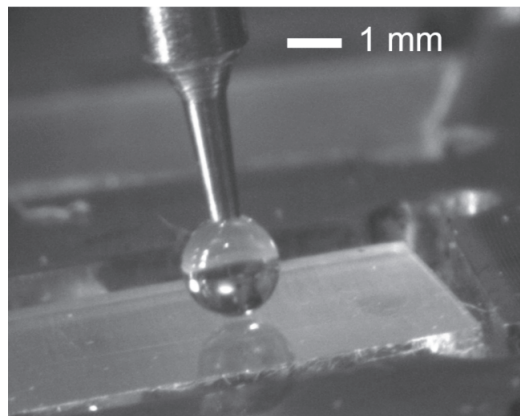


FIGURE 2.19 – Goutte suspendue à l'aiguille avant d'être déposée sur le substrat.

2.3 Expériences en gravité terrestre et en apesanteur

Afin que les données soient comparables, les mêmes dispositif et protocole sont utilisés pour réaliser les expériences en apesanteur et en gravité terrestre. Compte tenu de la durée limitée d'apesanteur à chaque parabole (22 s), l'évaporation ne doit pas dépasser cette limite. Le challenge a été de trouver un bon compromis entre les paramètres (volume, température, etc.) pour pouvoir balayer une large gamme de volumes de goutte et de températures. En gravité terrestre, ce problème ne se posant pas, des gouttes à volumes plus élevés (entre 0,1 μL et 2,5 μL), dont le rayon ne dépasse pas la longueur capillaire, ou à températures plus basses (inférieures à 45°C) ont pu être évaporées. Aussi, les conditions de pression ambiante sont différentes dans l'avion et au laboratoire : $P_{\text{amb}} \approx 835$ mbar dans la cabine pendant le vol. Cependant, il n'est pas connu que cette différence de pression modifie l'écoulement ou les transferts de chaleur au sein de la goutte.

Les comparaisons des expériences en gravité terrestre et en apesanteur sont donc valides.

Toutes ces expériences ont permis de collecter un grand nombre de données, analysées dans le chapitre suivant dans le but d'étudier la dynamique d'évaporation de gouttes, et sont comparées à des modèles théorique et semi-empirique développés dans ce même chapitre.

Chapitre 3

Cinétique d'évaporation

Sommaire

3.1	L'évaporation en images	52
3.2	Reproductibilité de l'état de surface	53
3.3	Comparaison entre substrats solubles	54
3.4	Définition et variation du temps d'évaporation	54
3.5	Débit d'évaporation constant	56
3.6	Modèle d'évaporation	58
3.7	Influence de la convection	67
3.8	Influence du taux d'humidité	73
3.9	Conclusion	73

La dynamique d'évaporation d'une goutte peut être influencée par de nombreux facteurs : la composition du liquide (pur [25, 19, 68, 69] ou complexe [45, 29, 9, 70, 14, 44]), celle du solide (mouillage [15, 21, 24], propriétés thermiques [20, 22, 71], solubilité [55, 18, 17, 72]), ou encore les conditions environnementales (chauffage du substrat [73, 74, 66], humidité [48]).

Dans ce chapitre, nous étudions l'influence de la dissolution du substrat dans le processus d'évaporation d'une goutte d'eau pure reposant sur un monocristal de sel, ainsi que l'influence de la convection à travers les expériences réalisées en 0 *g*.

Les gouttes en évaporation sont des systèmes qui ne sont pas en équilibre dans la mesure où leur volume (ou leur masse) évolue avec le temps. Deux paramètres suffisent pour décrire l'évolution de la forme de la goutte et définir l'interface liquide-air : le rayon de contact R et l'angle de contact θ (cf. figure 1.4). Selon le régime d'évaporation, les paramètres de la goutte (R et θ) peuvent varier ou rester fixes avec le temps. Dans notre système, c'est le régime ancré (R constant) qui est observé pendant la majeure partie de l'évaporation. Dans cette thèse, seules des gouttes dont le rayon initial est inférieur à la longueur capillaire (2,7 mm pour l'eau) sont évaporées et étudiées. Dans cette situation, la forme de la goutte peut être approximée par celle d'une calotte sphérique au cours du temps. La mesure de l'angle de contact de la goutte permet donc de remonter au volume de la goutte à l'instant t grâce à l'équation 1.7.

Aussi, comme nous l'avons vu dans la section 1.2, le flux d'évaporation dépend de l'échange moléculaire entre l'interface liquide-vapeur et l'air environnant, et est contrôlé par la diffusion de l'eau dans l'air. La concentration en vapeur d'eau autour d'une goutte sessile a récemment

été étudiée, notamment par Kelly-Zion *et al.* [75]. Les auteurs ont mis en évidence que la vapeur environnant la goutte se comporte différemment de celle décrite par le modèle purement diffusif, et que cette différence est liée à la convection naturelle. Ils ont également développé un modèle semi-empirique d'évaporation qui prend en considération à la fois la diffusion et la convection [76]. Carle *et al.* ont repris ce modèle pour comparer leurs données collectées en gravité terrestre et en apesanteur [77, 65]. Ils ont montré que l'évaporation de gouttes en apesanteur était contrôlée par la diffusion alors qu'en $1g$, des effets convectifs se développent sous l'effet de la gravité et accélèrent l'évaporation du liquide, excepté à température ambiante [62].

De la même façon, nos expériences réalisées en gravité terrestre sont confrontées à celles réalisées en apesanteur, et les données sont comparées à des modèles théoriques et semi-empiriques. Par la suite, on considérera des gouttes dont le rayon R est compris entre 0,5 et 1,5 mm et l'angle de contact initial est environ égal à 40° , s'évaporant sur une surface dont la température T_s varie entre 20 et 75°C . L'humidité relative RH de l'air ambiant est comprise entre 18 et 45% et la température T_{amb} est d'environ 20°C .

3.1 L'évaporation en images

La figure 3.1 montre les images en vues de profil (images du haut) et de dessus (images du bas) d'une goutte d'eau pure de diamètre $d = 2,7$ mm s'évaporant sur un monocristal de NaCl à $T_s = 60^\circ\text{C}$ et à $RH = 30\%$. Toutes les expériences présentées dans cette thèse montrent

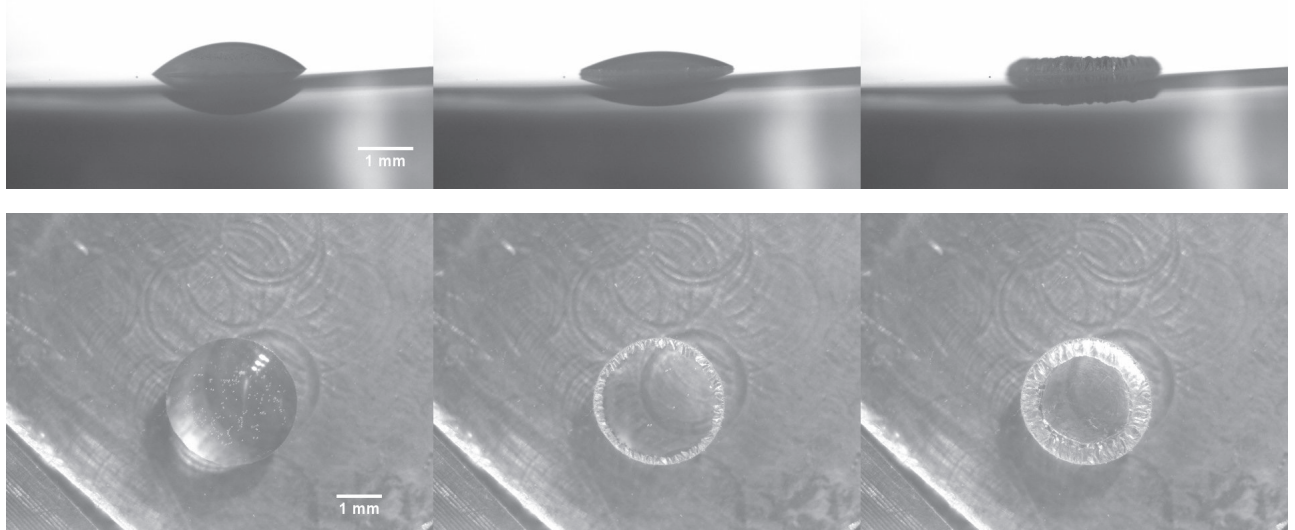


FIGURE 3.1 – Vues de profil (images du haut) et de dessus (images du bas) d'une goutte d'eau pure de diamètre $d = 2,7$ mm s'évaporant sur un monocristal de NaCl à $T_s = 60^\circ\text{C}$ et à $RH = 30\%$, à différents instants t (2, 45, 90 s).

un ancrage de la ligne triple de la goutte pendant la majeure partie de l'évaporation tandis que l'angle de contact θ décroît au cours du temps. En effet, la modification instantanée de la surface causée par la dissolution favorise l'ancrage de la ligne triple. En fin d'évaporation, cette

dernière se décolle et le rayon de contact diminue, la goutte sort donc du régime ancré. L'angle de mouillage devenant faible et l'épaisseur du dépôt devenant importante, la ligne triple est repoussée vers l'intérieur de la goutte. Puis, un démoillage se produit au centre de la goutte et la ligne triple est ensuite repoussée pour aller s'infiltrer dans le dépôt (cf. figure 3.2). Au cours de

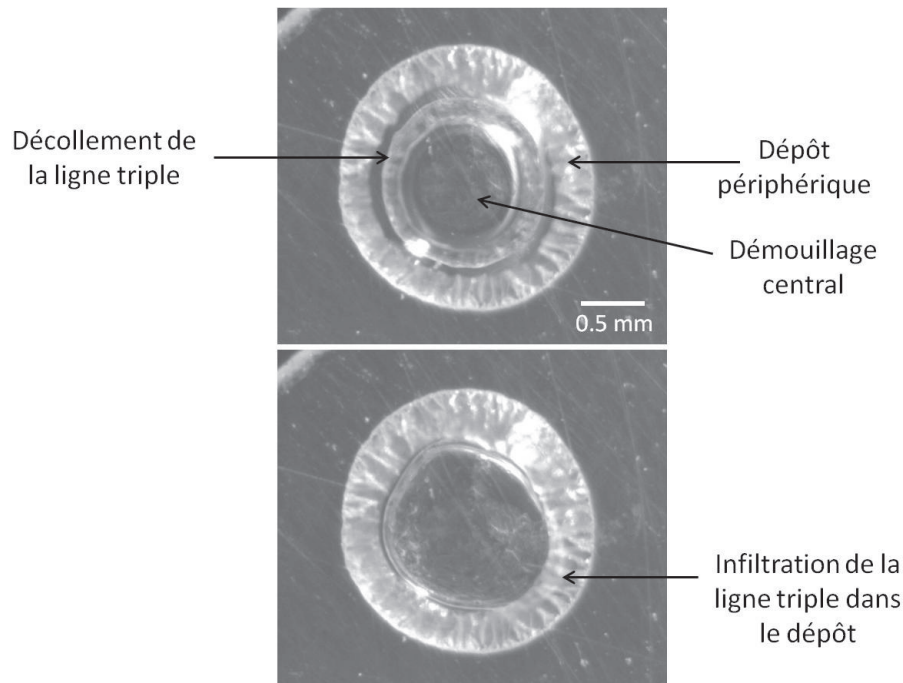


FIGURE 3.2 – A la fin de l'évaporation d'une goutte, la ligne triple se décolle et une zone de démoillage apparaît au centre de la goutte (image du haut). La ligne de contact finit par s'infiltrer dans le dépôt (image du bas).

l'évaporation, le sel précipite à la ligne triple et un dépôt se forme à la périphérie de la goutte. En fin d'évaporation, la goutte laisse apparaître une structure cristalline en forme d'anneau. Dans la suite de ce chapitre, nous traitons uniquement de la cinétique d'évaporation. L'analyse du dépôt post-évaporation sera étudié ultérieurement (cf. chapitre 5).

3.2 Reproductibilité de l'état de surface

Comme évoqué dans la section 1.2.3.2, l'état de surface du substrat influence l'angle de contact et la cinétique d'évaporation d'une goutte. C'est la raison pour laquelle un protocole a été établi afin de polir de la même façon la surface des cristaux et de garantir un angle de mouillage reproductible (cf. section 2.2.3.2). Le protocole de polissage adopté (cf. 2.2.3.2) permet d'obtenir des surfaces dont la rugosité est égale à une centaine de nanomètres. Ces mesures de rugosité sont détaillées dans le chapitre 5.

Les figures 3.3 et 3.4 montrent l'évaporation d'une goutte d'eau pure s'évaporant sur un monocristal de NaCl dont la surface a été polie de façon à ce que la rugosité soit de quelques micromètres. L'angle de contact mesuré est beaucoup plus faible ($\theta \approx 10^\circ$). En effet, lorsqu'une surface hydrophile est rugosifiée, cette dernière devient encore plus hydrophile (cf. 1.4). Le dépôt périphérique n'est plus circulaire et structuré comme sur la figure 3.1, mais plus diffus et étalé (cf. figure 3.4).

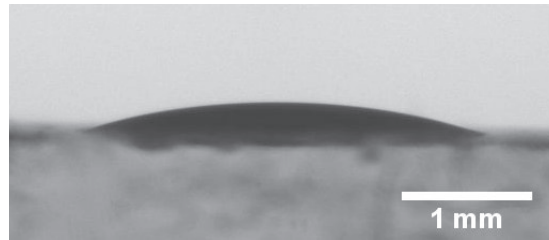


FIGURE 3.3 – Vue de profil d'une goutte d'eau pure s'évaporant sur un monocristal de NaCl dont la surface est plus rugueuse (quelques micromètres).

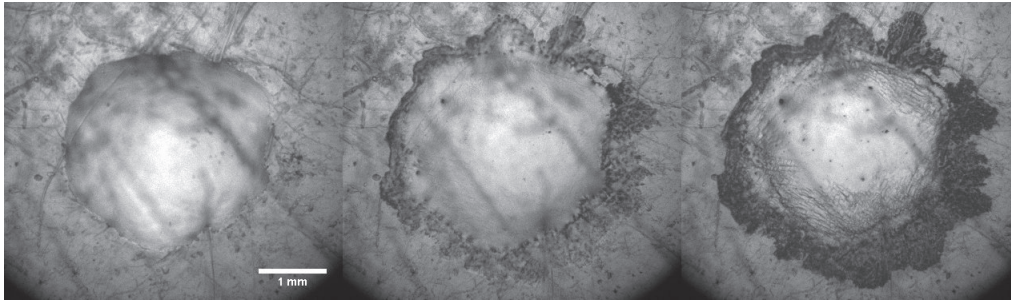


FIGURE 3.4 – Évaporation en vue de dessus de la goutte de la figure 3.3 à différents instants t .

L'évolution de l'angle de contact θ en fonction du temps t de gouttes déposées sur trois monocristaux de NaCl différents de même rugosité (cf. figure 3.5) valide la reproductibilité de l'angle de contact initial et de la cinétique d'évaporation (droites de même pente). Ces expériences ont été réalisées à $T_s = 60^\circ\text{C}$, mais l'état de surface est aussi reproductible pour toutes les autres températures, notamment à température ambiante.

3.3 Comparaison entre substrats solubles

Afin d'étudier une éventuelle différence sur la cinétique d'évaporation d'une goutte d'eau pure, nous avons réalisé des expériences sur deux monocristaux de sel différents (KCl et NaCl), tous deux à dissolution très rapide. La figure 3.6 représente l'évolution au cours du temps du volume de six gouttes d'eau pure ($R_0 = 0,6 \text{ mm}$, $\theta_0 = 46^\circ$) déposées sur des monocristaux de KCl et de NaCl, s'évaporant à $RH = 30\%$ et à différentes températures ($T = 50^\circ\text{C}$, $T = 60^\circ\text{C}$ et $T = 70^\circ\text{C}$).

L'étude révèle que la cinétique d'évaporation d'une goutte déposée sur un monocristal de KCl est identique à celle d'une goutte s'évaporant sur un monocristal de NaCl à une température donnée. Les deux monocristaux étant à dissolution très rapide, la cinétique de dissolution est pilotée par la diffusion des ions dissous de la surface vers le haut de la goutte et est indépendante de la réaction chimique, donc du matériau. L'évaporation du fluide se passe donc de la même façon sur du KCl et du NaCl.

3.4 Définition et variation du temps d'évaporation

Expérimentalement, on fait le choix de définir le temps d'évaporation t_f comme l'instant où la ligne triple s'introduit dans le dépôt (cf. figure 3.2). Numériquement, il peut être déterminé

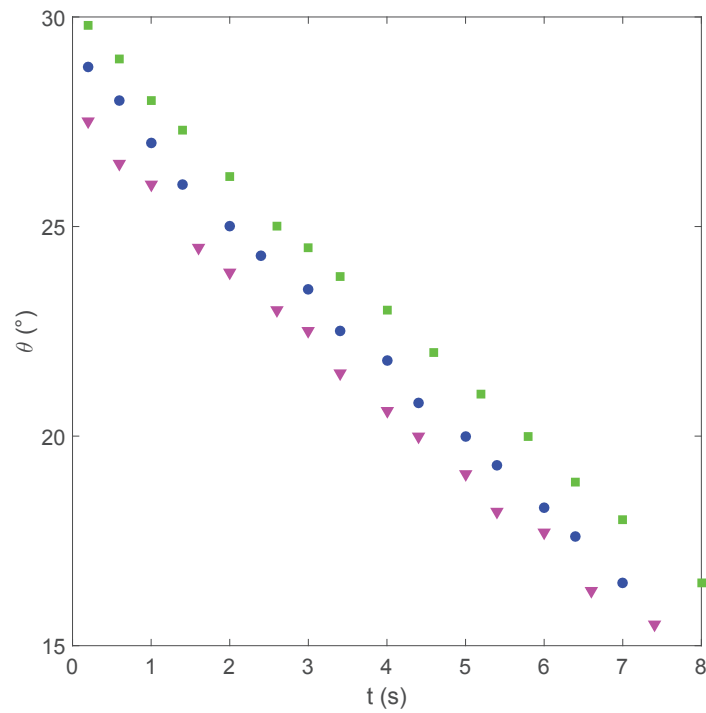


FIGURE 3.5 – Évolution temporelle de l'angle de contact de trois gouttes s'évaporant sur trois monocristaux de NaCl différents polis de la même façon, à $T_s = 60^\circ\text{C}$ et à $RH = 30\%$.

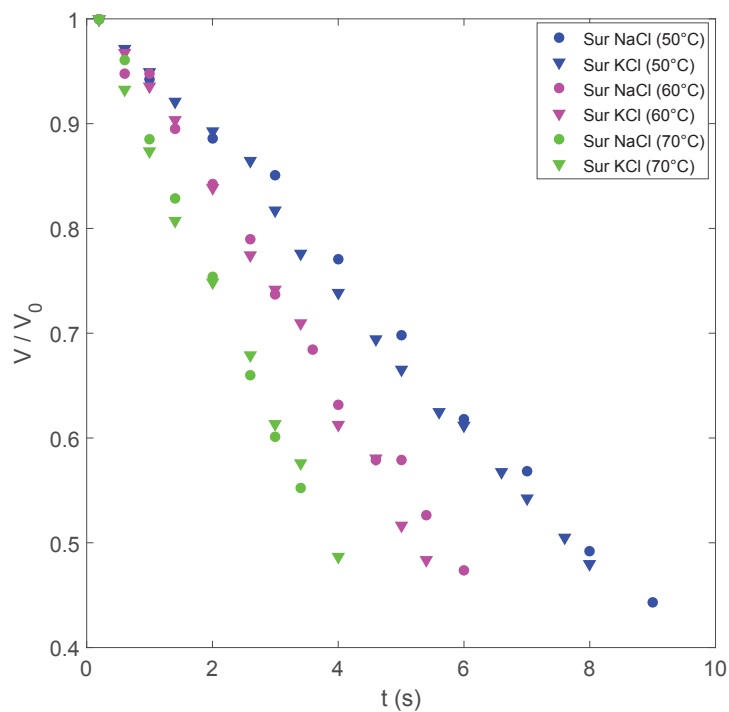


FIGURE 3.6 – Évolution temporelle du volume de gouttes d'eau pure ($R_0 = 0,6$ mm, $\theta_0 = 46^\circ$) déposées sur un monocristal de KCl (triangles) et de NaCl (cercles) s'évaporant à différentes températures ($T = 50^\circ\text{C}$ (bleu), $T = 60^\circ\text{C}$ (magenta) et $T = 70^\circ\text{C}$ (vert)) et à $RH = 30\%$.

à partir de l'extrapolation de l'ajustement linéaire des courbes expérimentales (telles que sur la figure 3.5) et est défini comme la valeur du temps lorsque $\theta = 0^\circ$.

Le temps d'évaporation t_f de gouttes sessiles de rayons différents est tracé en fonction de la température du substrat T_s comme dans [74] sur la figure 3.7. Une décroissance en loi de puissance est observée, devenant plus marquée à rayon plus grand. Aussi, le temps d'évaporation décroît fortement lorsque la température du substrat augmente.

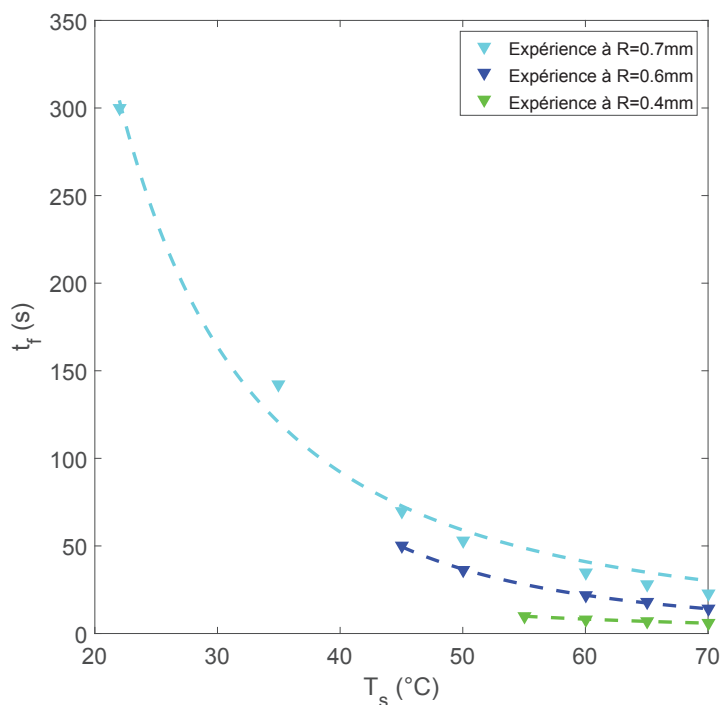


FIGURE 3.7 – Représentation du temps d'évaporation t_f comme une fonction de la température du substrat T_s et du rayon R de la goutte. Les courbes en pointillés correspondent à l'ajustement en loi de puissance $t_f = aT_s^{-b}$.

Par ailleurs, l'étude du rôle du rayon de contact montre que le temps total d'évaporation t_f dépend linéairement de R lorsque $0,6 \leq R \leq 1,8$ mm (cf. figure 3.8).

3.5 Débit d'évaporation constant

Du fait que le dépôt se forme à la périphérie, nous avons voulu vérifier que l'évaporation suit un régime ancré. Pour cela, nous traçons la figure 3.9, obtenue à partir de l'équation 1.20, et les données expérimentales (carrés bleus) sont ajustées par une droite (en rouge). L'exposant β de l'équation 1.20 est donc égal à 1, validant l'hypothèse d'un régime ancré [32]. Comme nous l'avons mentionné dans la section 2.2.4.3, la décroissance de l'angle de contact est accélérée par la croissance du dépôt périphérique, ce dernier masquant la ligne triple de la goutte. De plus, le temps d'évaporation t_f ne correspond pas à l'instant où le liquide n'est plus observé en vue de profil (où $\theta = 0^\circ$) mais à celui où la goutte démouille en son centre (cf. section 3.4). Ceci se traduit par un coefficient directeur égal à 2 et non à 1 comme dans l'équation 1.20 observable sur la figure 3.9, du fait d'un changement géométrique lié au dépôt.

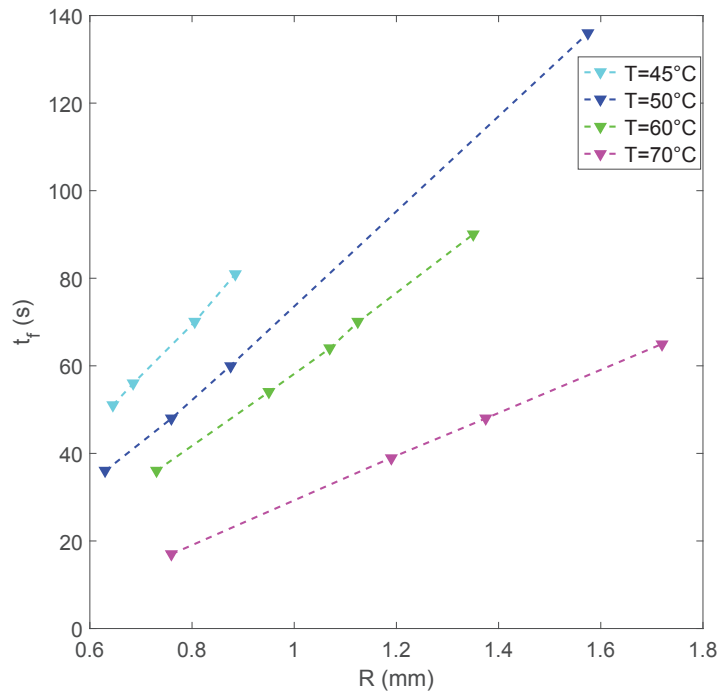


FIGURE 3.8 – Temps total d'évaporation t_f représenté en fonction du rayon de la goutte R à différentes températures T_s , à même angle de contact initial ($\theta_0 = 45^\circ$). Les courbes en pointillés correspondent aux régressions linéaires passant par les points de mesures.

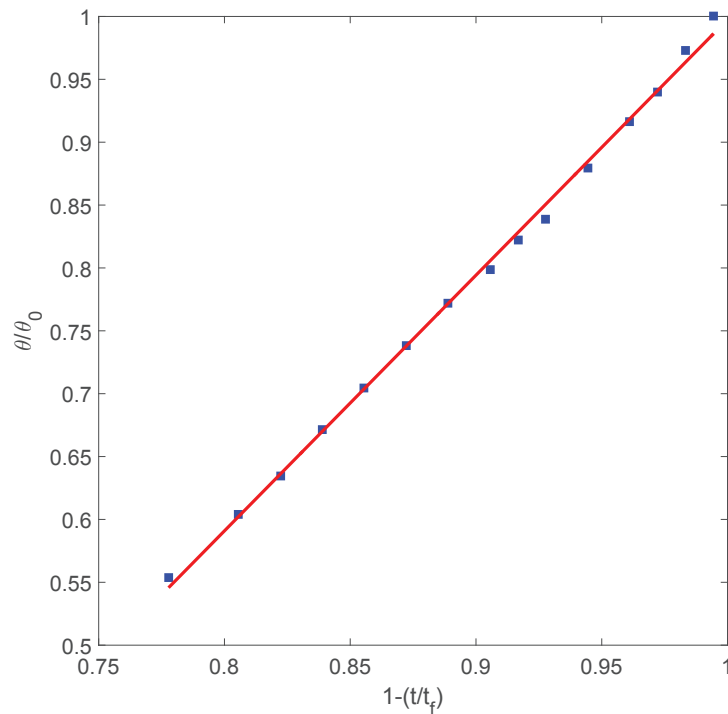


FIGURE 3.9 – Évolution de l'angle de contact d'une goutte normalisé par son angle de contact initial en fonction de $1 - (t/t_f)$ (carrés bleus), approximée par une droite (en rouge).

Comme le montre la figure 3.5, l'angle de contact θ décroît linéairement avec le temps. En approximant l'expression $(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)/(3 \sin^3 \theta)$ par $0,25\theta$ pour les petits angles ($\theta < 40^\circ$), l'équation 1.7 devient : $V = 0,25\pi R^3 \theta$. En régime ancré, R est constant, ce qui est bien le cas dans nos expériences, jusqu'au démouillage central en fin d'évaporation. Cette expression simplifiée indique que le volume de la goutte décroît aussi linéairement avec t et donc que le débit d'évaporation est constant.

Une étude sur la mesure du débit d'évaporation de petites gouttes sessiles sur une lame de verre avait été menée par Birdi *et al.* [31] en suivant l'évolution de la masse des gouttes sur une balance. Leurs données expérimentales (masse en fonction du temps) montrent également que le débit d'évaporation de l'eau est constant.

3.6 Modèle d'évaporation

Nous cherchons donc à savoir quelle loi pilote l'évaporation d'une goutte d'eau pure sur un substrat soluble chauffé ou non. Pour cela, nous proposons dans cette section de développer un modèle d'évaporation. Nous partons tout d'abord d'un modèle simple, validé dans des conditions de température, de pression et d'humidité standards sur un substrat inerte, où l'évaporation est limitée par la diffusion [19]. Dans un second temps, nous développons un modèle semi-empirique intégrant la contribution de la convection dans l'air au cours du processus d'évaporation.

3.6.1 Modèle théorique purement diffusif

Hu et Larson ont développé un modèle analytique en 2002 [19] permettant d'obtenir le débit d'évaporation d'une goutte posée sur un substrat et qui prend en compte le taux d'humidité RH (ou H), pour des gouttes ayant un angle de contact compris entre 0° et 90° (cf. équation 3.1).

$$-\frac{dm}{dt} = \pi R D (1 - H) c_s (0,27\theta^2 + 1,3) \quad (3.1)$$

où c_s est la concentration en vapeur saturante du liquide (ici, l'eau) et D le coefficient de diffusion de l'eau dans l'air, tous deux dépendants de la température (on peut noter $D(T)$ et $c_s(T)$). Pour $0^\circ < \theta < 90^\circ$, $0,27\theta^2 + 1,3 \approx 1,3$ et comme $1,3\pi \approx 4$, l'équation 3.1 se simplifie comme suit :

$$-\frac{dm}{dt} = 4RD(1 - H)c_s \quad (3.2)$$

Afin de pouvoir tracer et comparer ce modèle purement diffusif à nos données expérimentales, l'équation 3.2 est intégrée par rapport au temps :

$$V(t) = -4RD(T)(1 - H)c_s(T) \frac{t}{\rho_{\text{eau}}} + V_0 \quad (3.3)$$

La constante d'intégration est égale à V_0 car à l'instant $t = 0$, le volume est égal au volume initial de la goutte V_0 . La concentration en vapeur saturante $c_s(T)$ et le coefficient de diffusion $D(T)$ de l'eau dans l'air étant dépendants de la température, ils sont calculés respectivement à partir des équations 3.4 et 3.5.

La concentration en vapeur saturante évolue avec la température selon la loi des gaz

parfaits :

$$c_s = \frac{P_s(T)}{RT} M_{\text{eau}} \quad (3.4)$$

où $P_s(T)$ est la pression de vapeur saturante de l'eau dépendante de la température, R la constante des gaz parfaits égale à $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, M_{eau} la masse molaire de l'eau égale à 18 g mol^{-1} . Le coefficient de diffusion augmente en loi de puissance avec la température :

$$D = \frac{D_{\text{ref}} P_{\text{ref}} T^{3/2}}{T_{\text{ref}}^{3/2} P} = D_{\text{ref}} \left(\frac{T}{T_{\text{ref}}} \right)^{3/2} \quad (3.5)$$

où $P_{\text{ref}} = P = 10^5 \text{ Pa}$, $D_{\text{ref}} = 2,19 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (à $T = T_{\text{ref}}$) et $T_{\text{ref}} = 273 \text{ K}$.

3.6.2 Évaporation de goutte sur substrat inerte à température ambiante

Nous proposons de vérifier ce modèle dans le cas d'une goutte d'eau pure s'évaporant sur une surface inerte à température ambiante ($T_{\text{amb}} = 22^\circ\text{C}$) (cf. figure 3.10). Nous choisissons une lame de verre car l'angle de mouillage est comparable à celui sur un monocristal de sel. Les données expérimentales et le modèle diffusif, où aucun paramètre n'est ajustable, sont représentées sur la figure 3.10. Ces résultats montrent une bonne concordance avec la théorie : l'évaporation est donc limitée par la diffusion de l'eau dans l'air.

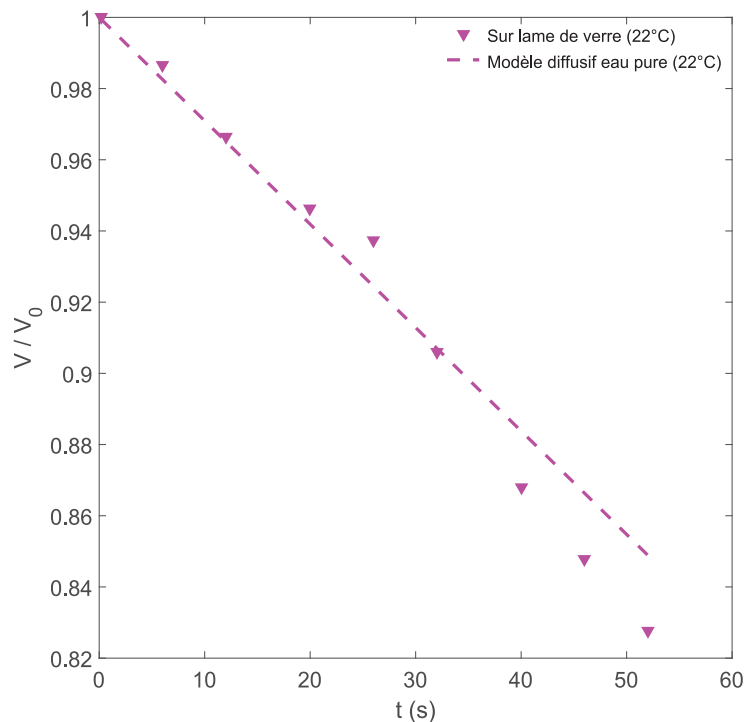


FIGURE 3.10 – Évolution du volume (normalisé par le volume initial) d'une goutte d'eau pure s'évaporant sur une lame de verre, pour $T_s = T_{\text{amb}} = 22^\circ\text{C}$, $RH = 40\%$ et $\theta_0 = 45^\circ$. La droite en pointillés représente le modèle purement diffusif calculé avec de l'eau pure obtenu à partir de l'équation 3.3.

3.6.3 Évaporation de goutte sur substrat soluble à température ambiante

Nous vérifions maintenant la validité de ce modèle sur un substrat soluble. Pour cela, nous traçons l'évolution temporelle du volume d'une goutte s'évaporant sur un monocristal de NaCl à différents R et à $T_{\text{amb}} = 22^\circ\text{C}$, et le modèle purement diffusif (cf. figure 3.11). Nous remarquons

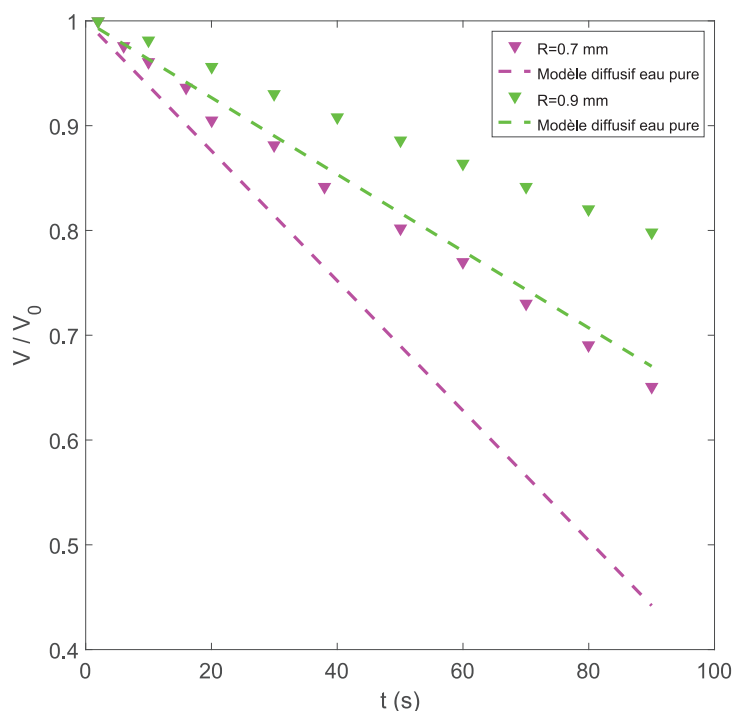


FIGURE 3.11 – Évolution temporelle du volume (normalisé par le volume initial) d'une goutte d'eau pure s'évaporant sur un monocristal de NaCl, pour $T_s = T_{\text{amb}} = 22^\circ\text{C}$, $RH = 40\%$ et $\theta_0 = 45^\circ$ à différents R . Les droites en pointillés représentent le modèle purement diffusif calculé avec de l'eau pure obtenu à partir de l'équation 3.3.

que le modèle prévoit une évaporation plus lente que l'expérience. On sait que le sel ralentit l'évaporation de l'eau, en raison de l'interaction plus forte entre les ions de sel et les molécules d'eau, qu'entre les molécules d'eau elles-mêmes (cf. section 1.4.3). Or, dans le modèle diffusif, la dissolution du substrat et donc la teneur en sel dans la goutte n'ont pas été prises en compte, puisque c_s a été calculée pour l'eau pure et non pour l'eau salée. Nous tenons compte, cette fois-ci, de la présence du soluté au sein du liquide dans le modèle.

La concentration en vapeur saturante d'eau salée c_s est obtenue en combinant les équations 3.4 et 3.6 (dite loi de la tonométrie).

$$\frac{\Delta P_s^{\text{sat}}}{P_s^{\text{sat}}} = x_\sigma \quad (3.6)$$

où P_s^{sat} est la pression de vapeur saturante du solvant s pur, ΔP_s^{sat} est la variation de la pression de vapeur saturante du solvant s en présence du soluté et x_σ est la fraction molaire du soluté σ .

Pour calculer c_s à partir de la loi de la tonométrie (équation 3.6), la concentration en soluté dans la solution est nécessaire (x_σ). Le sel est un minéral à dissolution très rapide. Nous

verrons dans le chapitre 5 que la quantité de volume dissous n'amène pas la goutte à saturation. Il est connu que l'essentiel de l'évaporation a lieu au voisinage de la ligne triple. Le fluide se trouvant rapidement saturé en sel dans cette zone, il est raisonnable de prendre la concentration en sel égale à la saturation (à $T = 22^\circ\text{C}$, $c_{\text{sat}} = 350 \text{ g/L}$).

Les mêmes données expérimentales sont retracées sur la figure 3.12 et comparées cette fois-ci au modèle diffusif calculé pour de l'eau saturée en sel. Les données expérimentales sont en

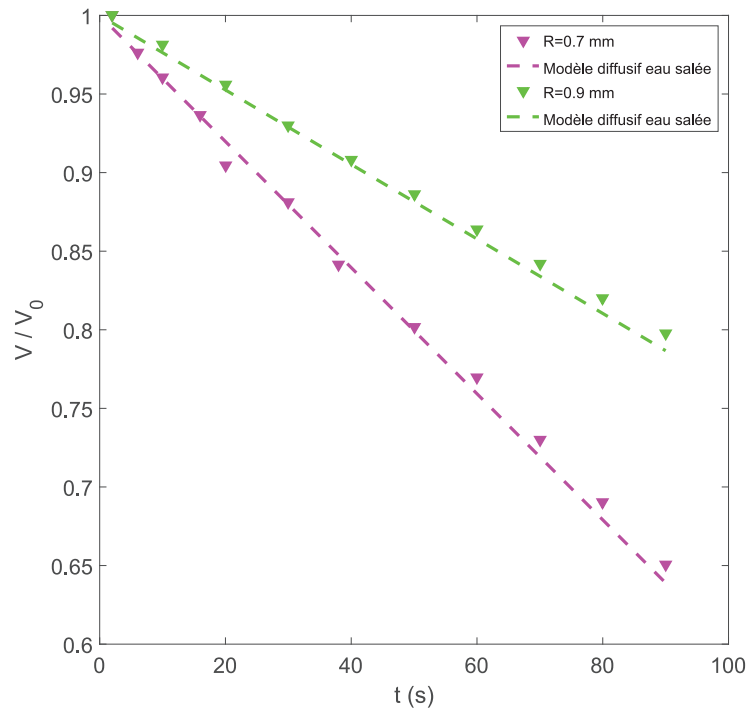


FIGURE 3.12 – Évolution temporelle du volume (normalisé par le volume initial) d'une goutte d'eau pure s'évaporant sur un monocristal de NaCl, pour $T_s = T_{\text{amb}} = 22^\circ\text{C}$, $RH = 40\%$ et $\theta_0 = 45^\circ$ à différents R . Les droites en pointillés représentent le modèle purement diffusif calculé avec de l'eau saturée en sel obtenu à partir de l'équation 3.3.

très bon accord avec ce modèle diffusif d'évaporation d'eau salée lorsque la teneur en sel est égale à la valeur de saturation. En effet, le pourcentage d'erreur, calculé à partir de $(a_{\text{thq}} - a_{\text{exp}})/a_{\text{exp}}$ où a_{exp} est le coefficient directeur de l'ajustement linéaire des données expérimentales et a_{thq} celui du modèle diffusif d'eau salée, est très faible (1,3 %).

De cette étude, nous pouvons conclure que l'évaporation d'une goutte déposée sur une surface soluble est limitée par la diffusion et peut être décrite par le modèle purement diffusif de Hu et Larson calculé avec de l'eau saturée en sel. Par la suite, toutes les courbes du modèle diffusif seront tracées en prenant en compte la présence du soluté dans la goutte.

3.6.4 Évaporation de goutte sur substrat soluble chauffé

Si on impose un gradient de température, la loi diffusive est-elle toujours valable? Pour une évaporation limitée par la diffusion, l'exposant n de l'équation 1.21 est égal à 1, tandis

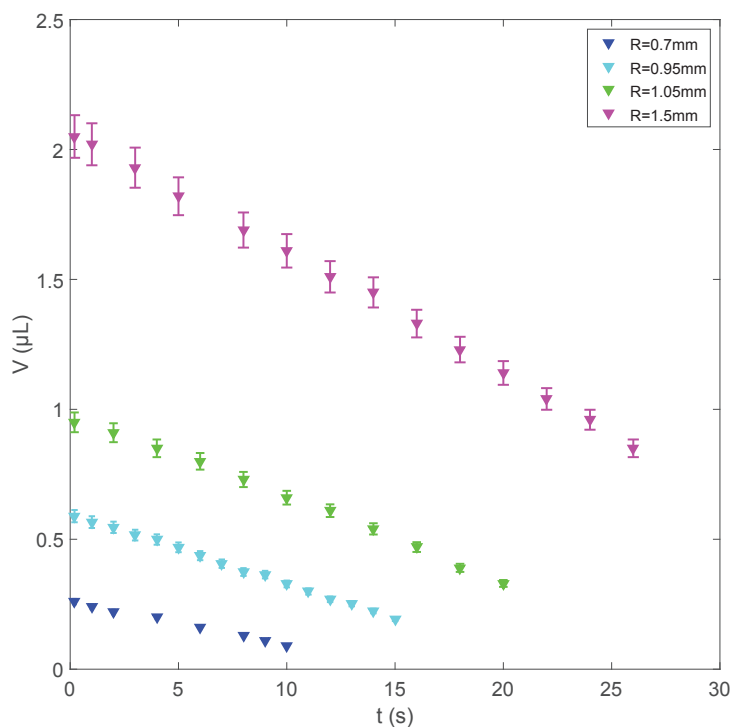


FIGURE 3.13 – Évolution du volume de la goutte en fonction du temps t pour différentes valeurs de R , pour $T_s = 60^\circ\text{C}$, $RH = 18\%$ et $\theta = 45^\circ$.

que si l'évaporation est limitée par la convection, il est égal à 2 [32]. Pour déterminer dans quel cas les évaporations de gouttes sur substrat solubles se situent, nous traçons l'évolution du volume de gouttes d'eau pure de rayons différents s'évaporant sur un monocristal de NaCl à une température $T_s = 60^\circ\text{C}$, à une humidité $RH = 18\%$ (figure 3.13). On observe très nettement une augmentation du débit d'évaporation (coefficients directeurs des droites) lorsque R augmente.

Le débit d'évaporation dV/dt est tracé en fonction de R en échelle log-log sur la figure 3.14. Les données expérimentales sont ajustées par une loi de puissance, comme Weon *et al.* l'ont proposé dans [32], et le coefficient directeur de la droite correspond à l'exposant n et vaut environ 1,3. L'évaporation d'une goutte sur substrat soluble chauffé dans notre dispositif n'est donc pas limitée par la diffusion de la vapeur d'eau dans l'air.

Pour confirmer cette observation, nous représentons sur la figure 3.15 plusieurs évaporations de gouttes d'eau pure sur cristal de NaCl à différentes températures. Afin de pouvoir comparer leur cinétique d'évaporation, des gouttes ayant un angle de contact égal à 40° et un rayon égal à 0,8 mm (et donc de même volume) ont été sélectionnées. Les courbes en pointillés représentent le modèle purement diffusif calculé pour l'eau salée.

Comme attendu, le débit d'évaporation augmente avec la température et le temps d'évaporation diminue. Lorsque le substrat n'est pas chauffé et que la goutte s'évapore à température ambiante ($T_s = T_{\text{amb}} = 20^\circ\text{C}$), le modèle est en excellent accord avec les données expérimentales, comme nous l'avons vu dans la section précédente. L'évaporation de la goutte est donc contrôlée par la diffusion de l'eau dans l'air. Au contraire, le modèle prévoit une évaporation plus lente pour les températures comprises entre 30 et 55 °C. L'écart important noté entre les données

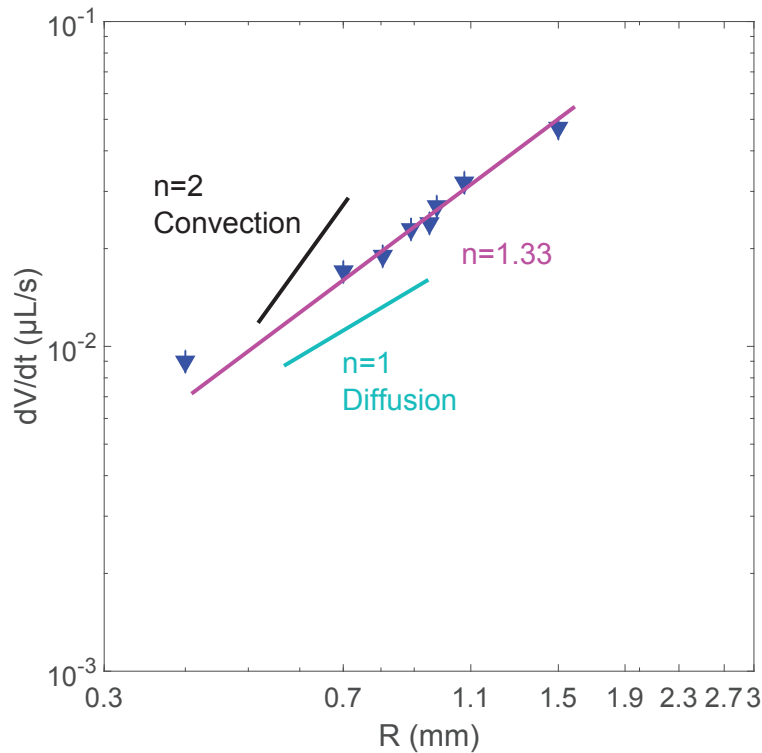


FIGURE 3.14 – Variation du débit d'évaporation de gouttes sur substrats solubles chauffés ($T = 60^\circ\text{C}$) en fonction de R en échelle log-log. La droite magenta correspond à l'ajustement en loi de puissance des données expérimentales (triangles bleus), tandis que les droites cyan et noire correspondent respectivement aux régimes limités par la diffusion et la convection.

expérimentales et le modèle théorique purement diffusif (avec de l'eau saturée en sel) montre que l'évaporation n'est pas contrôlée par la diffusion et qu'un autre mécanisme est à prendre en considération.

Le mécanisme supplémentaire doit donc plutôt contribuer à l'augmentation du débit d'évaporation de la goutte. Il a été montré dans [62] que cet écart résulte de la convection naturelle autour de la goutte. L'air, chauffé par les côtés secs du substrat (autour de la goutte), monte du fait que sa masse volumique diminue avec la température : cela a pour conséquence une modification du champ de vapeur autour de la goutte. L'évaporation étant contrôlée par cette différence de concentration en vapeur, le débit d'évaporation s'accroît d'autant plus que la température du substrat augmente (cf. figure 3.16). Cela se vérifie par l'écart observé entre le modèle diffusif et les données expérimentales.

Ainsi, la section suivante propose un modèle qui tient compte de la convection naturelle.

3.6.5 Développement d'un modèle semi empirique diffusif-convectif dans l'air

Pour le développement du modèle semi-empirique présenté dans cette section, nous choisissons de nous baser sur un set d'expériences précis, à savoir, des évaporations de gouttes de différents rayons de contact R réalisées à $T_s = 60^\circ\text{C}$ et à $RH = 18\%$, pour un même angle de contact initial θ_0 égal à 45° , sur un substrat de NaCl (cf. figure 3.17). Le modèle purement diffusif calculé avec de l'eau saturée en sel est tracé en pointillés, à partir de l'équation 3.3.

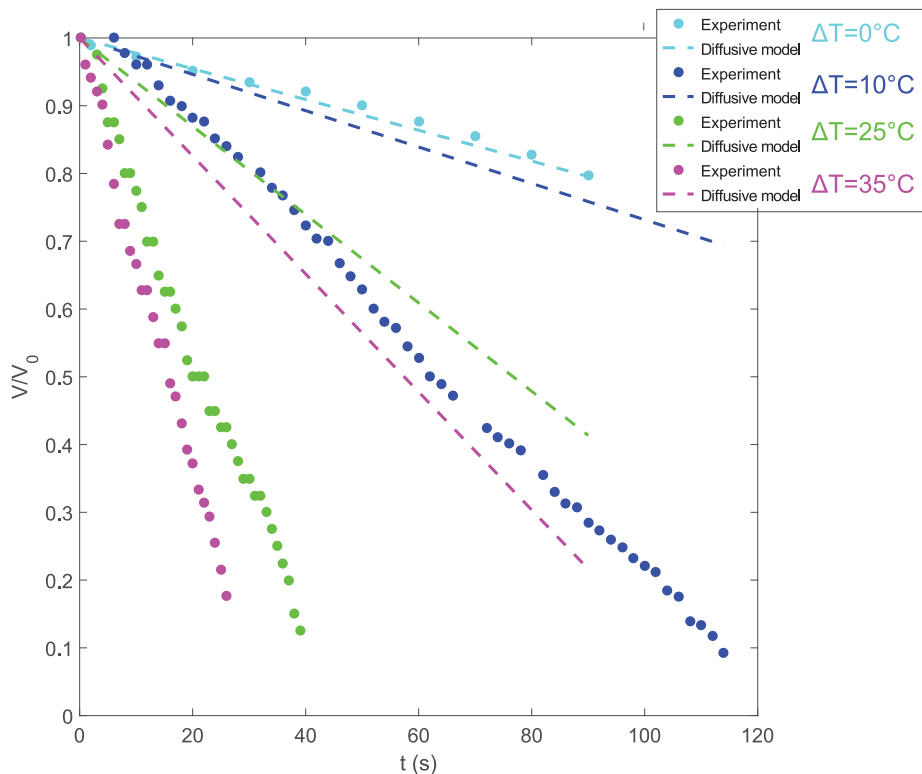


FIGURE 3.15 – Évolution du volume de gouttes s'évaporant à différentes températures. Les droites en pointillés représentent le modèle purement diffusif calculé avec l'eau saturée en sel.

En considérant que la diffusion et la convection sont deux mécanismes importants dans la cinétique d'évaporation d'une goutte en gravité terrestre, le débit d'évaporation E (obtenu expérimentalement) peut être exprimé comme la somme d'une contribution diffusif (E_d) et d'une contribution convective (E_c) [76] :

$$E = E_d + E_c \quad (3.7)$$

où $E_d = -\frac{dm}{dt}$, représente la contribution de la diffusion décrite par l'équation 3.1, et E_c représente la contribution de la convection (jusqu'à présent inconnue).

Pour mieux quantifier comment le débit d'évaporation mesuré diverge par rapport au modèle d'évaporation contrôlée par la diffusion, la valeur du débit d'évaporation mesuré (E) est divisée par celle calculée avec le modèle diffusif de Hu et Larson (E_d) et est noté E^* . En divisant l'équation 3.7 par E_d et en définissant le terme adimensionnel convectif E_c^* , on obtient :

$$E^* = 1 + E_c^* \quad (3.8)$$

Pour compléter le modèle représenté par l'équation 3.8, une expression de E_c^* est nécessaire. Le nombre de Rayleigh thermique noté Ra_{th} , qui caractérise le transfert de matière au sein de l'air ambiant, est utilisé pour quantifier la contribution de la convection dans le processus d'évaporation et s'exprime comme :

$$Ra_{th} = \frac{g\beta\Delta TL^3}{\nu D} \quad (3.9)$$

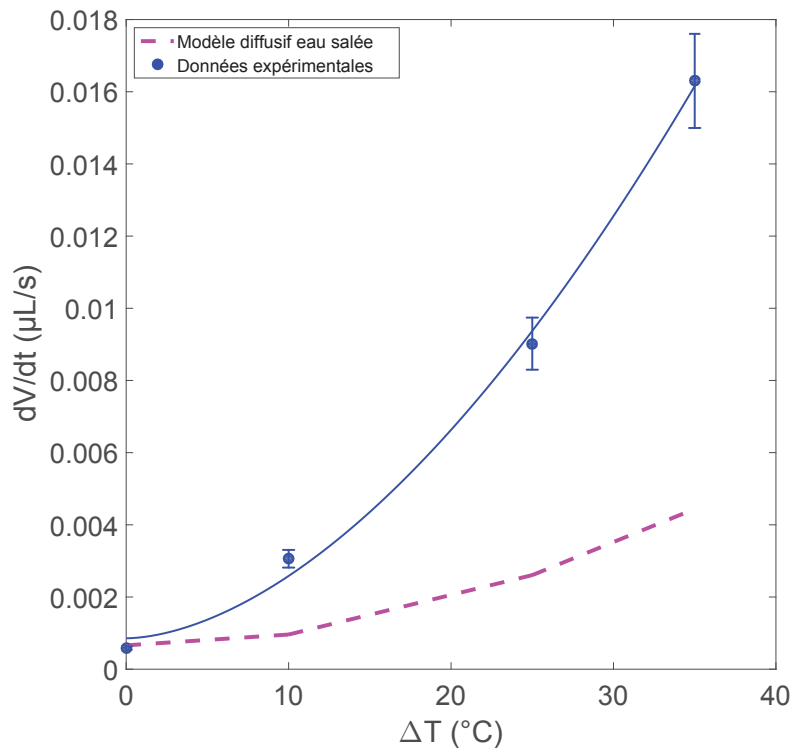


FIGURE 3.16 – Variation en loi de puissance du débit volumique d'évaporation dV/dt de gouttes d'eau déposées sur un monocristal de NaCl (mêmes données que sur la figure 3.15) en fonction du gradient thermique imposé au substrat ($\Delta T = T_s - T_{\text{amb}}$). La divergence des courbes théoriques (modèle diffusif en magenta) et expérimentale (bleu) se traduit par l'augmentation de la convection naturelle avec la température du substrat.

où L est la longueur caractéristique (à l'échelle de la goutte, égale à son rayon), β est le coefficient de dilatation thermique volumétrique égal à $1/\rho \frac{\partial \rho}{\partial T} = 1/T$ avec ρ la masse volumique de l'air (à 0°C , $\beta = 0,00366 \text{ K}^{-1}$), $\Delta T = T_s - T_{\text{amb}}$, ν est la viscosité cinématique de l'air ($\nu = 15,6 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ à 20°C) et D est le coefficient de diffusion de l'eau dans l'air ($D = 2,43 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ à 20°C).

Si le nombre de Rayleigh thermique Ra_{th} est inférieur à une valeur critique (≈ 2000 pour une cavité infinie horizontalement), le transfert s'opère essentiellement par conduction alors qu'au-delà de cette valeur, c'est la convection libre ou naturelle qui devient importante. A $T_s = 60^\circ\text{C}$, $T_{\text{amb}} = 20^\circ\text{C}$ et pour un rayon de goutte $R = 1 \text{ mm}$, Ra_{th} est estimé à 45.

Le nombre de Rayleigh solutal Ra_s défini par l'équation 3.10, lui, ne contribue pas à la convection naturelle comme le nombre Rayleigh thermique. Il a en effet un caractère plutôt stabilisant puisque près de la surface de la goutte, la concentration en vapeur est plus élevée. L'air est plus lourd et reste vers la surface de la goutte.

$$Ra_s = \frac{g\beta\Delta cL^3}{\nu D} \quad (3.10)$$

où L est la longueur caractéristique (le rayon de la goutte), β est le coefficient de dilatation volumique solutal, ν est la viscosité cinématique du liquide ($\nu = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ à 20°C) et D est le coefficient de diffusion du sel dans l'eau ($D = 1,9 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ à 20°C).

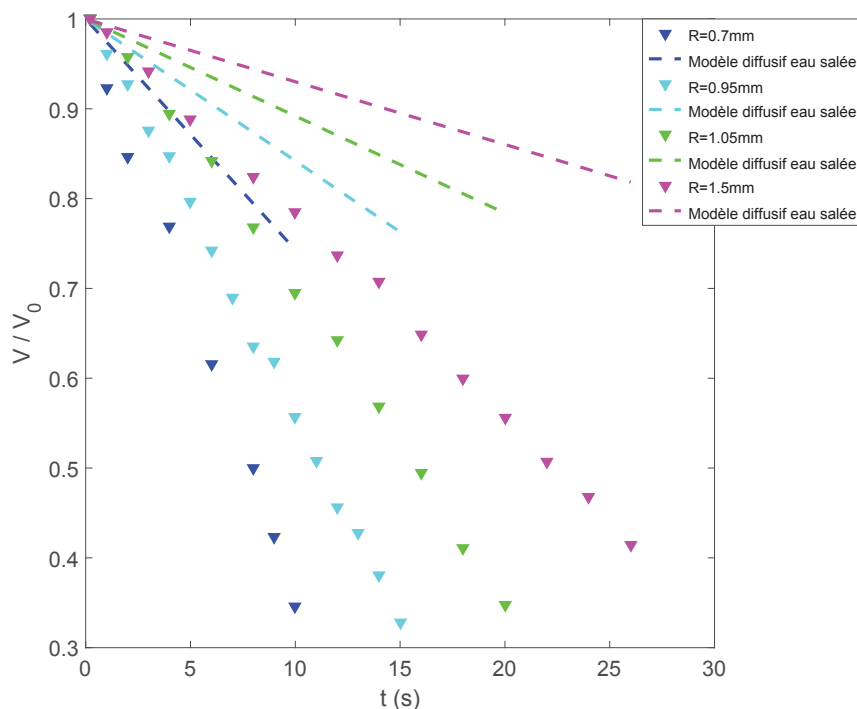


FIGURE 3.17 – Évolution du volume (normalisé par le volume initial) de gouttes de différents rayons de contact, pour $T_s = 60^\circ\text{C}$, $RH = 18\%$ et $\theta_0 = 45^\circ$. Les droites en pointillés représentent le modèle purement diffusif calculé avec de l'eau saturée en sel ($c_{\text{sat}}(T = 60^\circ\text{C}) = 370 \text{ g/L}$) obtenu à partir des équations 3.3, 3.4 et 3.6.

La figure 3.18 représente le nombre adimensionné convectif E_c^* (égal à $E^* - 1$ selon l'équation 3.8) tracé en fonction du nombre de Rayleigh thermique (calculé à partir de l'équation 3.9). Les points sont obtenus à partir des évaporations citées au début de cette section, c'est-à-dire à $T_s = 60^\circ\text{C}$, $RH = 18\%$ et à différents rayons. Pour $0,7 < R < 1,5 \text{ mm}$, le nombre de Rayleigh thermique varie entre 50 et 500. Malgré le faible nombre de points, nous remarquons que le terme d'évaporation convectif ne varie pas linéairement avec Ra_{th} . Ainsi, nous choisissons d'approximer ces points par une loi de puissance en nous inspirant des travaux de [76] :

$$E_c^* = C_1 Ra_{\text{th}}^{C_2} \quad (3.11)$$

où C_1 et C_2 sont les coefficients de l'ajustement en loi de puissance (indiqués en rouge en haut à gauche de la figure 3.18).

En combinant les équations 3.7, 3.1 et 3.8, on obtient un débit d'évaporation E prenant en compte les phénomènes de diffusion et de convection :

$$E = \left(-4RD(1-H)c_s \frac{1}{\rho_{\text{eau}}} \right) \left(1 + C_1 Ra_{\text{th}}^{C_2} \right) \quad (3.12)$$

En intégrant l'équation 3.12, on obtient l'évolution du volume de la goutte au court du temps :

$$V(t) = \left(-4RD(1-H)c_s \frac{1}{\rho_{\text{eau}}} \right) \left(1 + C_1 Ra_{\text{th}}^{C_2} \right) t + V_0 \quad (3.13)$$

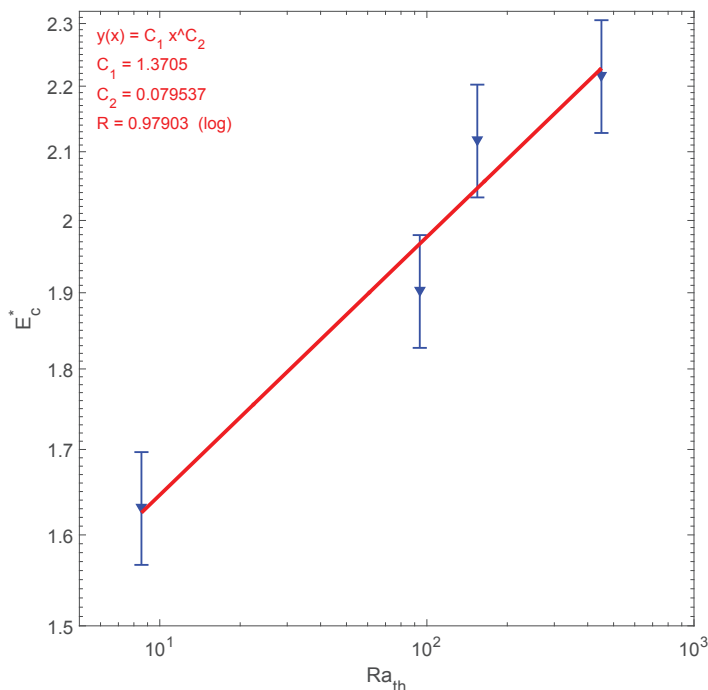


FIGURE 3.18 – Variation du terme convectif adimensionné d'évaporation E_c^* en fonction du nombre de Rayleigh thermique (repère log-log). La droite en rouge représente l'ajustement en loi de puissance.

La figure 3.19 reprend les données expérimentales tracées sur la figure 3.17 (triangles de couleurs). Le modèle semi-empirique couplant la diffusion et la convection est tracé en pointillés sur le graphe à partir de l'équation 3.13. Les résultats expérimentaux sont là encore en très bon accord avec le modèle, calculé à partir de ces mêmes données expérimentales.

Par la suite, il faudra appliquer le modèle avec les coefficients C_1 et C_2 correspondant à chacune des températures étudiées. Nous vérifions donc que ce modèle est valide pour une évaporation réalisée à une autre température. La figure 3.20 représente l'évolution du volume de gouttes s'évaporant à $T_s = 30^\circ\text{C}$ et le modèle semi-empirique (courbes en pointillés) intégrant la convection naturelle dans l'air. Un très bon accord est observé entre le modèle semi-empirique intégrant la convection naturelle et les données expérimentales lorsque le substrat est chauffé. Nous avons systématiquement appliqué ce modèle pour toutes les autres températures.

3.7 Influence de la convection

Afin de supprimer les effets de convection liés à la gravité, nous avons reproduit ces expériences en condition d'apesanteur. Sur la figure 3.21, nous présentons l'évaporation en micropepenteur de gouttes à différentes températures ($T = 50^\circ\text{C}$, $T = 60^\circ\text{C}$ et $T = 70^\circ\text{C}$). On remarque que les données expérimentales ne sont pas en accord avec le modèle purement diffusif calculé avec de l'eau salée alors qu'elles le sont avec le modèle diffusif-convectif (cf. figure 3.21). Ces résultats montrent que l'évaporation des gouttes n'est pas contrôlée par la diffusion en apesanteur dans notre système. En effet, pour un même volume de goutte (R et θ identiques), à RH

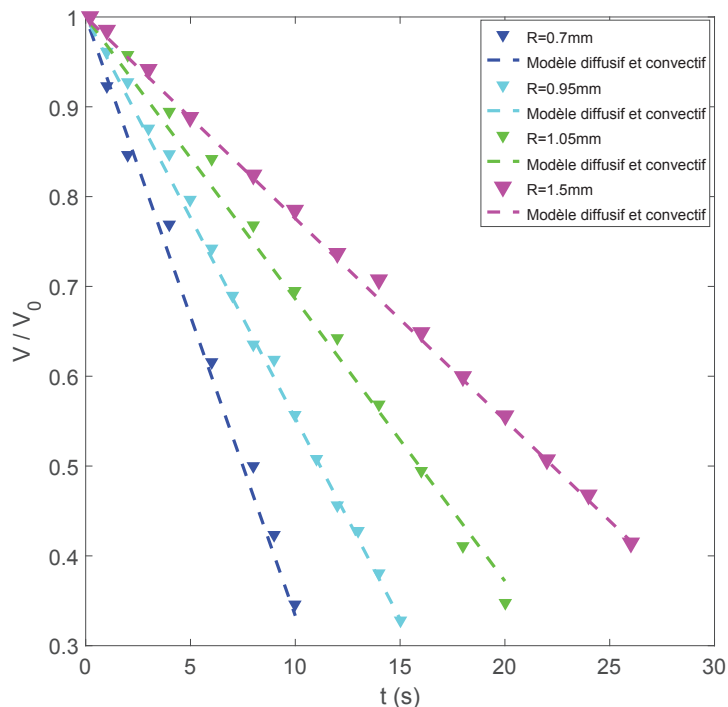


FIGURE 3.19 – Évolution du volume (normalisé par le volume initial) de gouttes de différents rayons de contact en fonction du temps, pour $T_s = 60^\circ\text{C}$ et pour $RH = 18\%$. Les droites en pointillés représentent le modèle diffusif-convectif obtenu à partir de l'équation 3.13.

et T_s donnés, la cinétique d'évaporation d'une goutte est la même en apesanteur et en gravité terrestre (cf. figure 3.22). Afin de vérifier cette tendance, nous avons aussi évaporé des gouttes pendant la phase d'hypergravité ($\approx 2g$) durant elle aussi 20 s. Les résultats montrent que pour une même taille de goutte, la cinétique d'évaporation des gouttes reste inchangée selon le niveau de gravité (cf. figure 3.23).

Les résultats expérimentaux ne concordent pas avec la théorie (comme c'est le cas dans [63]) puisqu'en apesanteur, l'évaporation devrait être limitée par la diffusion et les effets convectifs liés à la gravité supprimés. Puisque les gouttes s'évaporent plus vite que prévu par le modèle diffusif, une possibilité serait que des effets convectifs dans l'air contribuent aussi à l'évaporation.

La zone d'évaporation dans la cellule est limitée dans sa partie inférieure par une plaque chauffante (disque porte-échantillons) et espacée d'environ 15 cm de la plaque supérieure (couvercle), elle, à température ambiante (cf. figure 3.24). L'air contenu entre les deux plaques parallèles horizontales est soumis à un gradient de température, du fait que la température de la paroi inférieure est plus élevée que celle de la paroi supérieure. Près de la plaque inférieure chaude, l'air se dilate et sa masse volumique décroît. Sous l'effet de la poussée d'Archimède, l'air remonte vers la paroi supérieure (flèches rouges). Cette dernière étant plus froide, l'air redescend vers la plaque inférieure (flèches bleues). Ce mouvement, appelé instabilité de Rayleigh-Bénard, induit une déstabilisation du milieu fluide sous la forme de rouleaux thermo-convectifs (ou cellules de Bénard).

Si l'on calcule cette fois-ci le nombre de Rayleigh thermique à l'échelle de la cellule ($L = 15$ cm au lieu de $R = 1$ mm), pour un gradient thermique de 40°C , on trouve $Ra_{\text{th}} \approx 4 \times 10^6$.

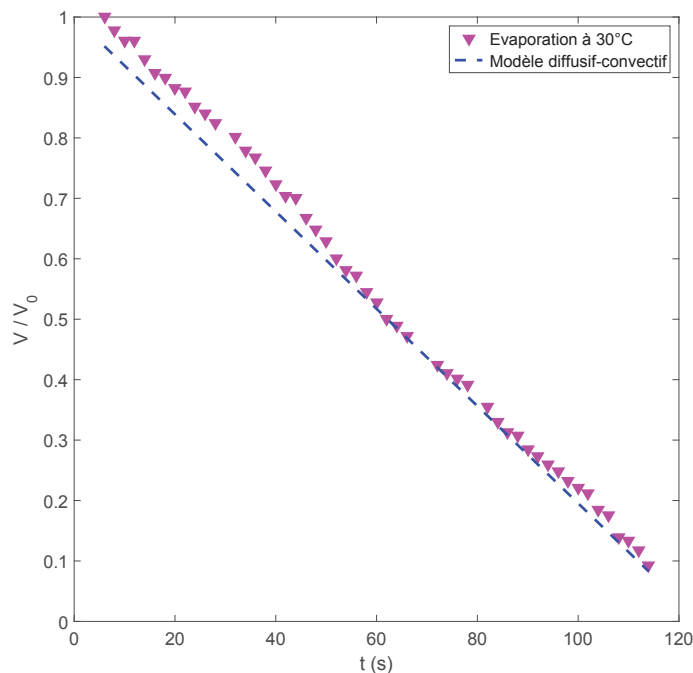


FIGURE 3.20 – Évolution temporelle du volume d’une goutte s’évaporant à 30°C. La droite en pointillés représente le modèle diffusif-convectif d’évaporation à 30°C d’une goutte d’eau saturée en sel obtenu à partir de la méthode expliquée dans la section 3.6.5.

Le nombre de Rayleigh critique pour un écoulement turbulent induit par une plaque chauffée horizontale est $Ra_c \approx 2 \times 10^7$. Le régime convectif dans la cellule est donc proche de la turbulence. Comme $Ra_{th} > 2000$ (cf. section 3.6.5), le système est instable et les cellules de Bénard apparaissent.

Cependant, ces structures convectives sont en rotation sous l’effet de la gravité. En phase d’hypergravité ($2g$), les rouleaux doivent accélérer alors qu’en apesanteur, ils devraient décélérer puis disparaître. Du fait de leur inertie, les structures ne doivent pas cesser instantanément de tourner lors du passage en $0g$. Dans notre cas, il est possible que le temps mis par les cellules de Bénard pour s’arrêter soit de l’ordre de plusieurs dizaines de secondes (supérieur à 20 s). Ce serait une raison pour laquelle l’évaporation des gouttes n’est pas contrôlée par la diffusion en apesanteur.

Par ailleurs, le modèle semi-empirique développé dans ce chapitre ne prend pas en compte les écoulements présents au sein de la goutte et susceptibles d’influencer la dynamique d’évaporation de la goutte. Une étude récente [78] a montré que la conduction thermique, la convection naturelle au sein de la goutte et les écoulements thermocapillaires contribuent à l’évaporation d’une goutte et influence son débit. De plus, les auteurs ont montré que c’est la convection liée au Marangoni thermique, parmi les trois autres mécanismes, qui augmente le plus le débit d’évaporation d’une goutte d’eau pure déposée sur du cuivre.

Un redimensionnement de la cellule d’évaporation a été réalisé, dans le but de s’affranchir des rouleaux de convection dans la cellule le plus rapidement possible (moins de 10 s). Pour ce

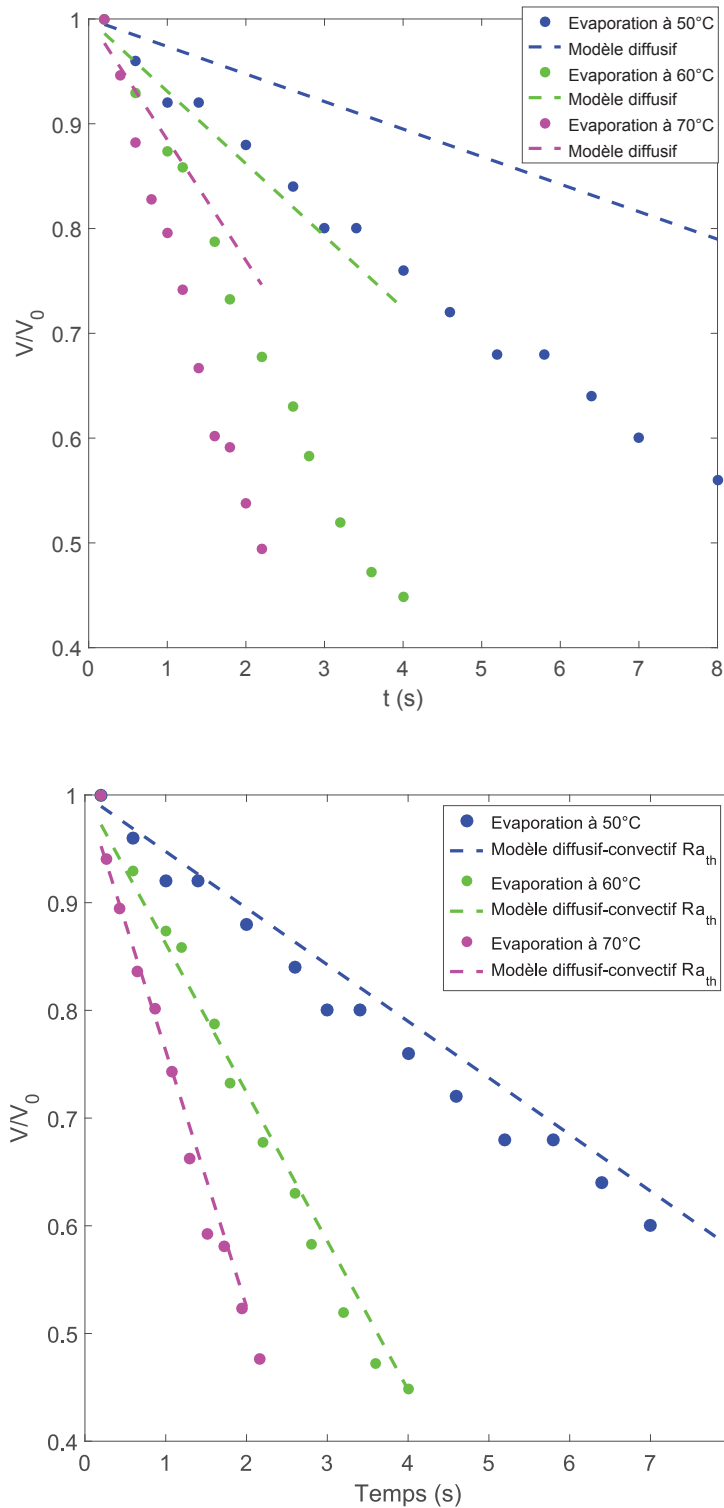


FIGURE 3.21 – Évaporation de gouttes en micropesanteur ($R_0 = 0,8$ mm, $\theta_0 = 30^\circ$, $RH = 25\%$) à différentes températures ($T = 50^\circ\text{C}$, $T = 60^\circ\text{C}$ et $T = 70^\circ\text{C}$), avec le modèle purement diffusif (haut) et le modèle diffusif-convectif (bas).

faire, une plaque de plexiglas a été introduite à 2 cm au dessus de la goutte. En écoulement confiné, la convection libre dans l'air peut être négligée. Donc seules les convections de Rayleigh

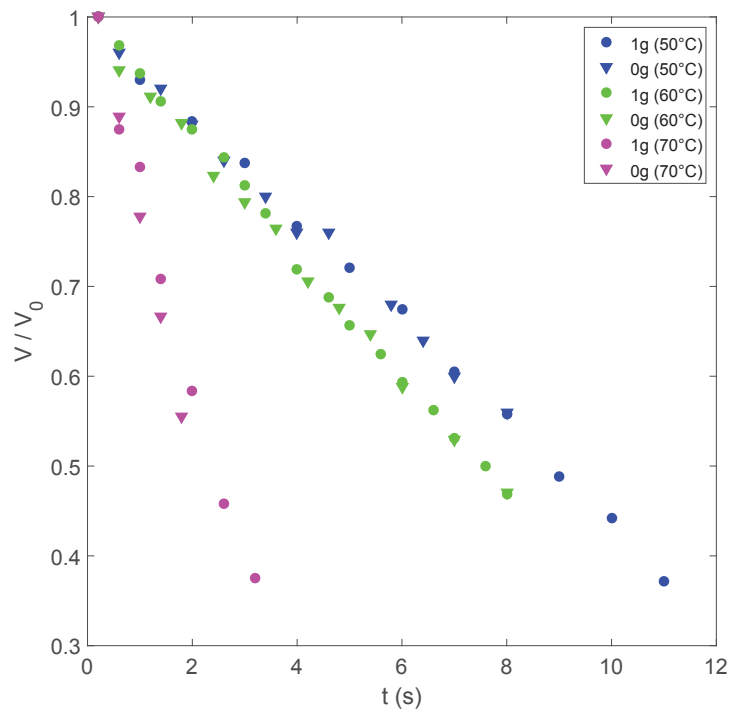


FIGURE 3.22 – Évaporation de gouttes en micropesanteur (triangles de couleur) et en gravité terrestre (cercles de couleur) ($R_0 = 1,1$ mm, $\theta_0 = 40^\circ$, $RH = 25\%$) à différentes températures ($T = 50^\circ\text{C}$, $T = 60^\circ\text{C}$ et $T = 70^\circ\text{C}$).

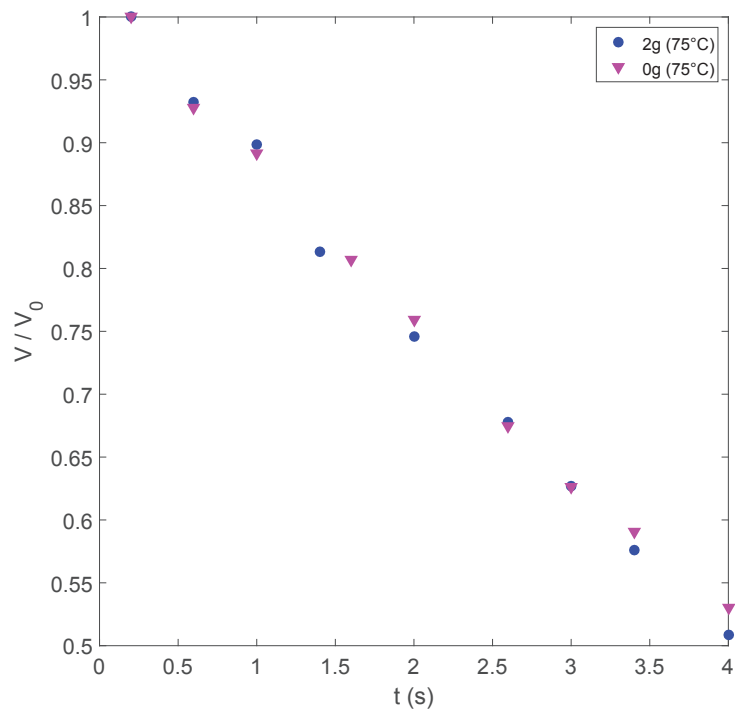


FIGURE 3.23 – Évaporation de gouttes en micropesanteur (triangles magenta) et en hypergravité ($2g$) (cercles bleus) ($R_0 = 1,1$ mm, $\theta_0 = 32^\circ$) à $T = 75^\circ\text{C}$ et à $RH = 10\%$.

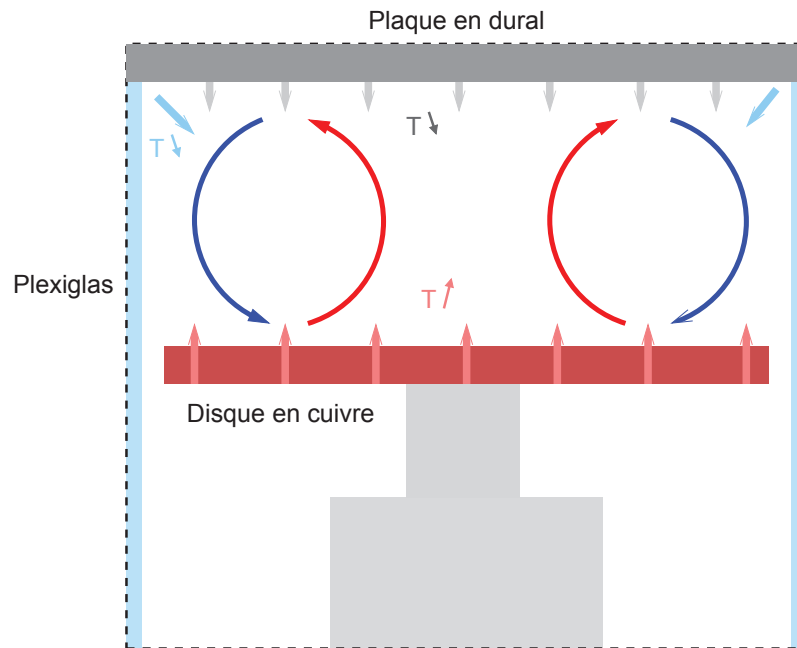


FIGURE 3.24 – Convection Rayleigh-Bénard se développant dans la cellule d'évaporation entre le disque chauffant et le couvercle en dural à température ambiante.

et de Marangoni sont présentes dans le liquide. Des expériences ont été réalisées lors d'une campagne de vols CNES en octobre 2016 avec la nouvelle configuration de la cellule dans le but de comprendre l'origine de cette convection. Les données sont actuellement en cours d'analyse. Si les résultats montrent toujours la présence de convection lors de l'évaporation de la goutte, cela signifie que les mouvements convectifs sont induits par un effet Marangoni (thermique ou solutal), puisque la convection de Rayleigh est supprimée en apesanteur.

Le tableau 3.1 regroupe toutes les valeurs des nombres adimensionnés mentionnés jusqu'à présent, en gravité terrestre et en apesanteur, au sein du liquide ou dans la cellule d'évaporation. Les nombres adimensionnés supérieurs à leur valeur critique (en bleu) sont écrits en rouge alors que ceux qui sont inférieurs sont écrits en vert. De ce fait, il est possible de déterminer quel phénomène intervient ou prédomine dans le système étudié. On remarque que dans l'ancienne configuration de la cellule, la convection de Rayleigh ne disparaît pas en apesanteur, alors qu'elle est supprimée avec la nouvelle configuration de la cellule. Ainsi, seuls les effets capillaires et la convection de Marangoni devraient intervenir en apesanteur dans la goutte.

Gravité	Goutte						Nouvelle cellule	Ancienne cellule
	Ma_{th}	Ma_{sol}	Ma^{crit}	Ra_{th}	Ra_{sol}	Ra^{crit}	Ra_{th}	Ra_{th}
1 g	2×10^3	10^7	80	62	6×10^3	2000	10^3	10^7
0 g	2×10^3	10^7	80	3	300	2000	160	10^5

TABLE 3.1 – Valeurs des nombres adimensionnés Ma_{th} , Ma_{sol} , Ra_{th} et Ra_{sol} en gravité terrestre et en apesanteur, au sein du liquide et dans les deux configurations de la cellule. Les nombres en bleu sont les valeurs critiques alors que celles en rouge et en vert déterminent respectivement si les phénomènes liés à ces nombres interviennent voire dominant dans le système.

3.8 Influence du taux d'humidité

Alors que nous nous sommes intéressés aux effets de la convection sur la cinétique d'évaporation, il est bien connu que l'humidité relative (RH) de l'air ambiant est un des facteurs susceptible d'affecter le débit d'évaporation d'une goutte. En effet, plus l'air ambiant est chargé en molécules d'eau, plus faible est la probabilité qu'une molécule de la phase liquide s'échappe pour aller en phase vapeur.

Les résultats présentés dans cette section ont été obtenus grâce à l'introduction de coupelles contenant une solution saturée en chlorure de lithium dans la cellule d'évaporation, pouvant abaisser jusqu'à 10% le taux d'humidité dans la cellule. La figure 3.25 représente l'évolution du volume de gouttes en fonction du temps s'évaporant à différents taux d'humidité, à $T_s = 60^\circ\text{C}$, à R_0 et θ_0 identiques. Le processus d'évaporation est accéléré lorsque le taux d'humidité diminue. Le modèle semi-empirique (en pointillés) couplant la diffusion et la convection naturelle est tracé sur la figure 3.25 et montre un parfait accord avec les expériences.

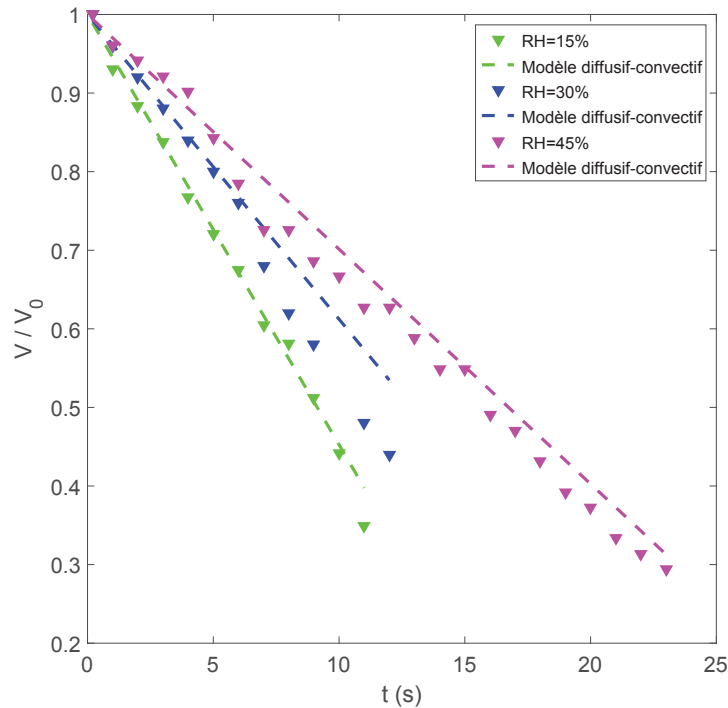


FIGURE 3.25 – Évolution temporelle du volume de gouttes s'évaporant à différents taux d'humidité, à $T_s = 60^\circ\text{C}$, à rayon ($R = 0,9$ mm) et angle de contact ($\theta_0 = 40^\circ$) identiques. Le modèle diffusif-convectif est tracé en pointillés.

3.9 Conclusion

Dans ce chapitre, l'évaporation de gouttes sur surfaces solubles ont été étudiées à températures et taux d'humidité différents. La comparaison entre les données expérimentales et les modèles théorique et semi-empirique d'évaporation ont permis de déterminer le mécanisme qui contrôle le processus d'évaporation. A température ambiante, l'évaporation est limitée par la

diffusion. Au contraire, lorsque le substrat est chauffé, des mouvements convectifs dûs à la dilatation de l'air se développent autour de la goutte sous l'effet de la gravité, accélérant le processus d'évaporation du liquide. Aussi, une comparaison entre deux évaporations de gouttes identiques à température ambiante sur un substrat inerte (lame de verre) et sur une surface soluble (monocristal de NaCl) a permis de déterminer la valeur de la concentration en vapeur saturante c_s dans l'équation du débit d'évaporation de Hu et Larson, calculée avec de l'eau saturée en sel et non pas avec de l'eau pure.

Les expériences en micropesanteur destinées à supprimer ces effets convectifs n'ont pas permis de conclure sur l'influence de la convection dans notre système. Les résultats ont montré que quelque soit le niveau de gravité ($0 g$, $1 g$ et $2 g$), les données expérimentales concordent avec un modèle d'évaporation diffusif-convectif, ce qui est théoriquement impossible en apesanteur puisque les effets de la gravité sont supprimés. Nous avons donc émis l'hypothèse que les cellules de Bénard qui se développent dans l'air sont en rotation en gravité terrestre et en hypergravité, mais ne doivent pas s'arrêter le temps d'une parabole (20 s). Par ailleurs, le modèle développé dans ce chapitre ne prend pas en considération les écoulements présents au sein de la goutte et susceptibles d'influencer la dynamique d'évaporation de la goutte. Afin de poursuivre cette étude, des vols en apesanteur avec la nouvelle configuration de la cellule ont été réalisés très récemment. Les résultats permettront de déterminer si la convection observée en $0 g$ est d'origine gravitaire (cellules de Bénard dans la cellule) ou thermocapillaire (recirculation induite par l'effet Marangoni).

Dans le chapitre suivant, nous nous intéressons à la dynamique interne d'une goutte en évaporation sur une surface soluble. Nous étudierons notamment les écoulements qui apparaissent au sein de la goutte lors de l'évaporation.

Chapitre 4

Écoulements fluides dans une goutte en évaporation

Sommaire

4.1	Dispositif expérimental	76
4.2	Technique de PIV	78
4.3	Résultats	79
4.4	Discussion	85
4.5	Conclusion	87

Le chapitre précédent se focalisait uniquement sur la dynamique d'évaporation d'une goutte d'eau pure sur un monocristal de sel. Les expériences et modèles ne prenaient en considération que la surface de la goutte échangeant de la vapeur avec l'air ambiant (mesure de θ en fonction du temps) et l'interface solide-liquide pour les échanges thermiques entre le substrat et le fluide. Les écoulements fluides au sein de la goutte, non évoqués jusqu'à présent, sont maintenant étudiés dans ce chapitre.

Comme expliqué plus tôt dans le chapitre 1, un écoulement radial du centre vers la périphérie de la goutte à l'interface solide-liquide a été mis en évidence par Deegan *et al.* en 1997 [1], grâce à l'introduction de particules solides dans le liquide. La non-uniformité du flux d'évaporation le long de la surface de la goutte et l'ancrage de la ligne triple sont responsables de cet écoulement, qui vient compenser les pertes liées à la forte évaporation au niveau de la ligne triple. Les particules sont alors entraînées et, le liquide s'évaporant, ces dernières forment un dépôt compact au voisinage de la ligne triple (cf. section 1.4.1).

A l'interface liquide-vapeur, si l'écoulement est induit par un effet de surface, alors sa direction est déterminée par le gradient de tension de surface, lié à des gradients de température ou de concentration. Comme illustré sur les figures 1.11 et 1.12, si la température de surface est dominée par la conductivité thermique, l'écoulement en surface s'effectue de la ligne triple vers le centre de la goutte. Une recirculation du haut vers le bas au centre de la goutte est alors observée dans le volume, ainsi qu'un écoulement radial à l'interface solide-liquide (différent de celui lié à l'effet tache de café puisque lié aux contraintes de Marangoni) dirigé du centre vers la périphérie de la goutte. Au contraire, si la température de surface est dominée par l'évaporation (refroidissement à la ligne triple), l'écoulement en surface est dirigé du centre vers la périphérie

de la goutte. La recirculation dans le liquide s'effectue alors du bas vers le haut au centre de la goutte et l'écoulement radial à l'interface solide-liquide est alors dirigé de la ligne de contact vers le centre de la goutte.

Enfin, l'existence d'un point de stagnation où la direction de l'écoulement à la surface de la goutte s'inverse a été mis en évidence dans [40]. Les résultats analytiques du modèle de transfert thermique montrent qu'il existe une valeur où la température de surface est maximale, ce qui signifie qu'il existe un point où le gradient thermique change de direction (cf. figure 1.13). Deegan [29], en 2000, avait aussi prédit l'existence de ce point et son mouvement vers le centre de la goutte lors de l'évaporation de cette dernière. Tous ces travaux ont été menés sur des surfaces inertes, où la surface solide n'interagit pas chimiquement avec le liquide.

Dans ce chapitre, différents écoulements ont pu être observés au sein d'une goutte d'eau pure en évaporation sur un monocristal de sel, grâce à l'utilisation de microparticules fluorescentes comme traceurs et d'un microscope confocal. Plusieurs températures ont été étudiées. La première partie décrit le dispositif expérimental utilisé pour réaliser ces expériences. La section suivante explique la technique permettant d'obtenir les champs de vitesse d'écoulements à partir des images expérimentales. Les résultats de Vélocimétrie par Images de Particules (PIV), permettant une évaluation quantitative du champ de vitesse de l'écoulement au sein de gouttes, sont aussi présentés dans ce chapitre.

4.1 Dispositif expérimental

4.1.1 Système étudié

Une goutte d'eau pure d'environ 1 μL ensemencée de colloïdes fluorescents est déposée sur un monocristal de NaCl et observée sous un microscope confocal. Les colloïdes sont des fluorophores (FluoSpheres $\text{\textcircled{R}}$) oranges (540/560 nm) en polystyrène recouverts de carboxylate afin qu'ils ne s'adsorbent pas à la surface. Ce sont des traceurs passifs d'un diamètre de 1 μm et de densité $\rho = 1,04 \text{ g/cm}^3$ (proche de celle de l'eau). Excités dans le vert ($540 < \lambda < 560 \text{ nm}$), ils émettent dans le rouge ($\lambda \approx 650 \text{ nm}$).

Toutes les évaporations ont été réalisées à $RH = 40\%$ et à $T_{\text{amb}} = 18^\circ\text{C}$. Plusieurs températures ont été étudiées grâce à l'introduction d'une plaque chauffante placée sous le microscope : $T_s = 18^\circ\text{C}$, $T_s = 30^\circ\text{C}$ et $T_s = 45^\circ\text{C}$.

4.1.2 Microscope confocal

Un microscope confocal est un microscope optique qui permet de réaliser des images à très faible profondeur de champ (cf. figure 4.1). Elles peuvent être obtenues dans différents plans XY dans l'épaisseur d'un échantillon en changeant la position du plan focal de l'objectif. La surface est non plus éclairée par un faisceau de lumière blanche mais par un faisceau laser permettant de fournir une lumière monochromatique plus facile à contrôler en termes de filtrage. Aussi, la finesse du faisceau permet d'améliorer la résolution dans le plan XY. Ce faisceau est concentré par une lentille, qui balaie la surface dans un plan focal conjugué à celui de l'objectif. Ainsi, seuls les photons provenant du plan focal participent à la formation de l'image. Un sténopé (ou *pinhole* en anglais) placé devant le détecteur permet d'arrêter la lumière provenant des plans

flous. Le détecteur utilisé pour nos expériences est un photo-multiplicateur (PMT) qui produit un signal électrique pour chaque position du laser. Ce signal est ensuite numérisé pour constituer une image.

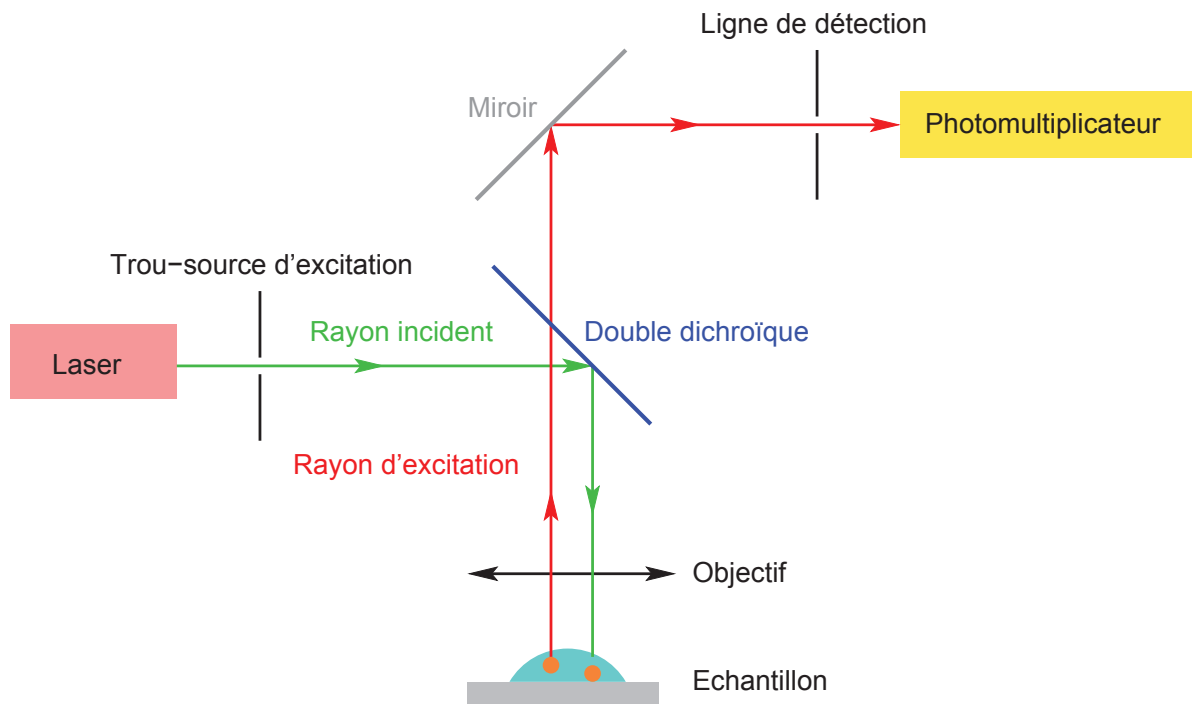


FIGURE 4.1 – Schéma de principe du microscope confocal : le rayon émis par le laser (lumière verte) excite les colloïdes présents au sein de la goutte qui renvoient une lumière rouge. Ce rayon émis est filtré par un double dichroïque puis est renvoyé vers un photomultiplicateur pour ensuite constituer une image.

Les expériences ont été réalisées à l'aide d'un microscope confocal (Leica TCS SP5/DMI 6000), avec des objectifs secs 5× et 10× (Leica HCX PL Fluotar), respectivement d'ouvertures numériques (NA) 0,15 et 0,3, de distances de travail (WD) 13,70 mm et 11 mm, de profondeur de champ (ou épaisseur de la section étudiée) 40 μm et 11 μm .

Le système échantillon-goutte est illuminé par un laser hélium-néon dont la longueur d'onde est 543 nm (HeNe543). La fonction double du dichroïque (DD 488/543) permet de laisser passer la lumière verte du laser dans un sens et la lumière rouge émise par les particules dans l'autre. De ce fait, seules les particules fluorescentes seront détectées.

Le plan focal est positionné au sein de la goutte grâce à un système piézoélectrique permettant de placer l'objectif à la hauteur souhaitée. Ce système permet donc d'acquérir des images à différents plans Z et ce, de façon automatique lors d'une même expérience. Pour cela, il suffit de définir au préalable le nombre de plans que l'on souhaite étudier et à quelle hauteur, le nombre de fois qu'ils doivent être scannés et la durée totale de l'acquisition. Un bon compromis est à trouver entre les différents paramètres afin de pouvoir comparer les différents plans Z à un même instant t . De plus, la goutte ne s'évaporant qu'en quelques minutes et sa hauteur diminuant au cours du temps, peu d'information risque d'être collecté pour chacun des plans Z.

Les images numériques obtenues avec les objectifs 5× et 10× ont une résolution spatiale respective de $1824 \times 1824 \mu\text{m}^2$ et de $912 \times 912 \mu\text{m}^2$ ($1024 \times 1024 \text{ pixels}^2$). Chaque ligne (ici,

1024 lignes) d'une image est moyennée cinq fois (fonction *Line Average*) afin de diminuer le bruit et ainsi améliorer la qualité de l'image. De même que pour l'analyse en Z du système, cette option augmente le temps entre deux plans Z et donc entre le même plan à deux instants différents.

Dans la section 4.3, ces paramètres de configuration seront indiqués.

4.2 Technique de PIV

L'estimation d'un champ de vecteurs vitesse par la méthode de PIV implique quatre étapes :

- L'acquisition d'images de particules
- La décomposition des images en cases, appelées fenêtres d'interrogation (IW)
- La corrélation d'images de particules
- La détection de pics de corrélation

Les champs de vitesse moyens peuvent être obtenus par différentes méthodes décrites brièvement ci-dessous et détaillées dans [79]. La méthode de vitesse moyenne consiste à corréler deux images, détecter le pic de signal à partir de la fonction de corrélation instantanée calculée et de moyenner ces mesures de vitesses instantanées. Même si cette méthode permet d'obtenir des champs de vitesse instantanés, elle n'est cependant pas optimale. En effet, lorsque la densité des particules est faible, il est possible que le signal ne permette pas d'obtenir des mesures valides, à partir des fonctions de corrélation instantanées.

La méthode consistant à corréler des images moyennées par paire présente aussi des inconvénients. De même, lorsque la densité des particules est faible, le nombre d'images moyennées peut augmenter le nombre de particules par fenêtre d'interrogation. Au contraire, si le nombre de particules au départ est trop élevé, ces dernières peuvent être plus difficiles à suivre. La fonction de corrélation calculée à partir de cette moyenne d'images peut ainsi être bruitée et donc réduire la précision des mesures, voire même les erroner.

Les profils et champs de vitesse calculés et présentés dans ce chapitre ont été obtenus par la méthode de corrélation moyenne [79]. Schématiquement, cette méthode consiste à calculer des fonctions de corrélation instantanées entre deux images de particules successives, de les moyenner, puis de déterminer la position du pic de corrélation par rapport à l'origine (centre de la IW) pour ensuite tracer le vecteur vitesse. Le bruit contenu dans les signaux de ces fonctions peuvent conduire à des mesures de champs de vitesse peu fiables et peu précises. Cependant, il est fortement amoindri en moyennant plusieurs fonctions de corrélation (cf. figure 4.2).

Plus précisément, comme évoqué au début de cette section, les images obtenues à partir des expériences de micro-PIV sont tout d'abord décomposées en fenêtres d'interrogation. Le choix de leur taille est important puisque le nombre de particules contenues dans la fenêtre doit être suffisant et non excessif afin d'obtenir un champ de vitesse fiable et non erroné. Après avoir testé plusieurs tailles, le choix a convergé vers une fenêtre de 64×64 pixels² (57×57 μm^2). De plus, afin que le nombre de vecteurs vitesse soit suffisant et que le maximum d'informations soit conservé, le recouvrement d'informations d'une fenêtre à l'autre doit satisfaire le critère

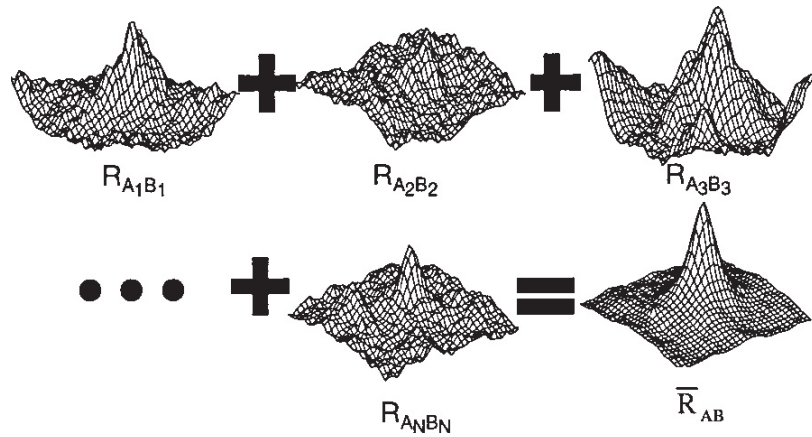


FIGURE 4.2 – Moyenne entre N fonctions de corrélation instantanées calculées à partir de N paires d’images. La fonction de corrélation moyennée a un rapport ”signal sur bruit” beaucoup plus élevé que les fonctions de corrélation instantanées [79].

de Nyquist, c’est-à-dire égal à une certaine valeur critique (environ 50%), . La IW est donc décalée de 32 pixels sur une même image. Tous ces critères (taille et déplacement des fenêtres) permettent d’obtenir un champ de vitesse bien résolu.

Les profils de vitesse présentés dans ce chapitre sont obtenus en moyennant trois fonctions de corrélation de trois paires d’images sur $3 \times \Delta t$, mais l’écart temporel entre deux champs de vitesse calculés est de Δt . Les résultats sont présentés dans la section suivante. Il faut noter que les champs de vitesse tracés dans la suite de ce chapitre sont en réalité la projection du vecteur vitesse \vec{v} dans le plan parallèle au substrat (une composante v_z doit exister à certains endroits de la goutte).

4.3 Résultats

Une goutte d’eau pureensemencée de colloïdes fluorescents (cf. section 4.1.1 pour les caractéristiques des fluorophores) s’évaporant sur un monocristal de NaCl à $T = 45^\circ\text{C}$ et à $RH = 40\%$ est présentée sur la figure 4.3 en lumière blanche et en fluorescence. Les images brutes de particules obtenues au microscope confocal sont ensuite traitées selon la méthode décrite en 4.2.

Des champs de vitesse de l’écoulement à l’interface solide-liquide d’une goutte s’évaporant à $T_s = 45^\circ\text{C}$ à différents instants t sont présentés sur la figure 4.4. L’objectif utilisé étant le $10\times$, la section d’intégration a donc une épaisseur de $11\ \mu\text{m}$.

Au début de l’évaporation, les particules se dirigent de la ligne triple vers le centre de la goutte (figure 4.4 a). Un ligne séparatrice (ou ligne de stagnation) où l’écoulement change de direction est nettement observable sur les figures 4.4 b et 4.6. Quelques secondes plus tard, l’écoulement radial est totalement dirigé vers la périphérie de la goutte (figure 4.4 d). L’inversion de l’écoulement radial à l’interface solide-liquide a été observée pour toutes les températures étudiées ($T = 18^\circ\text{C}$ (sans chauffage), $T = 30^\circ\text{C}$ et $T = 45^\circ\text{C}$).

Par ailleurs, les champs de vitesse radiaux ont également été calculés avec la méthode de PIV dans d’autres plans parallèles à la base de la goutte (grâce à un balayage en Z). Nous avons observé que l’écoulement est aussi inversé dans d’autres plans Z de la goutte, excepté à

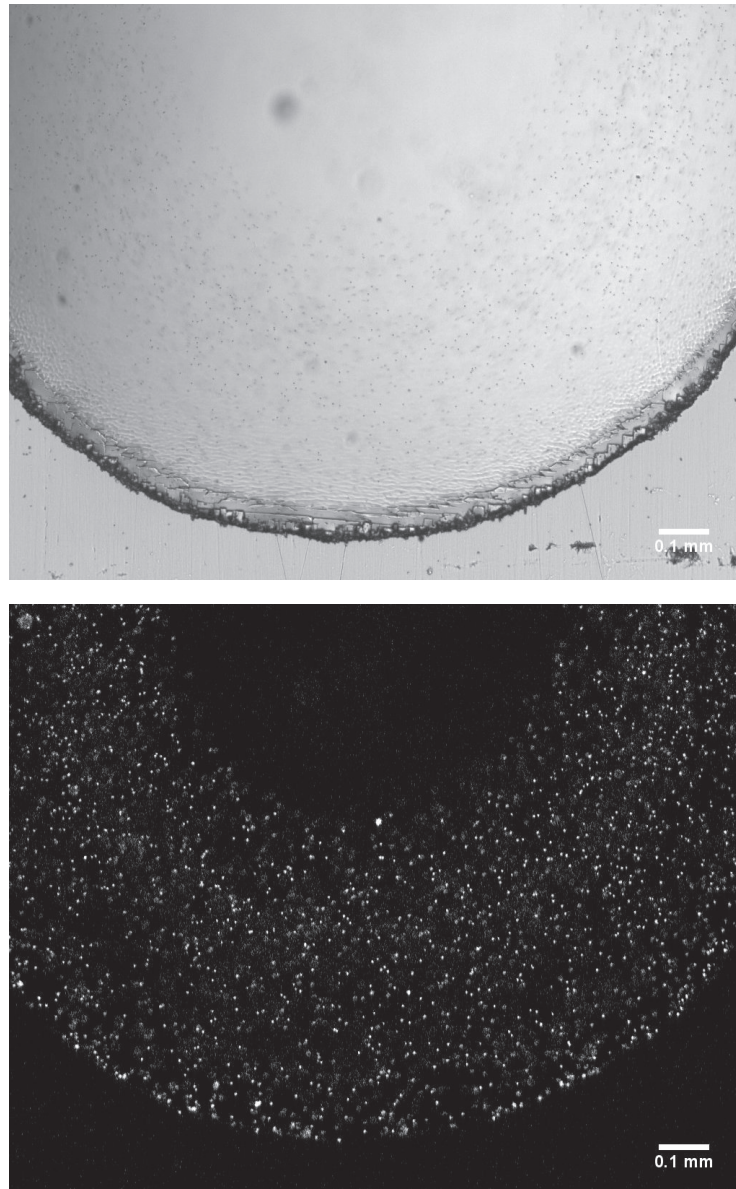


FIGURE 4.3 – Images brutes obtenues au microscope confocal (objectif 10 \times) d'une goutte d'eau pure ensemencée de colloïdes de 1 μm de diamètre s'évaporant sur un monocristal de NaCl, en lumière blanche (haut) et en fluorescence (bas) à $t = 10$ s.

l'interface liquide-vapeur où l'écoulement semble être dirigé d'emblée vers le bord. Cette dernière observation en surface de la goutte n'est pas confirmée, en raison du faible signal au centre. En effet, une tache noire centrale apparaît au cours de l'évaporation (cf. images (b), (c) et (d) de la figure 4.4) et plus aucune particule fluorescente n'est observable à cet endroit (effet d'optique lié à la divergence des rayons lumineux au centre de la goutte émis par les colloïdes). Aussi, du fait que la goutte ait une forme sphérique, il n'est pas possible d'avoir un plan complet en surface. D'autres analyses complémentaires doivent donc être menées.

Le traitement d'images de particules fluorescentes par [PIV](#) permet non seulement de déterminer le sens de l'écoulement, mais aussi de quantifier sa vitesse. La moyenne de la vitesse radiale de l'écoulement est tracée en fonction du rayon de la goutte à différents instants t (barre

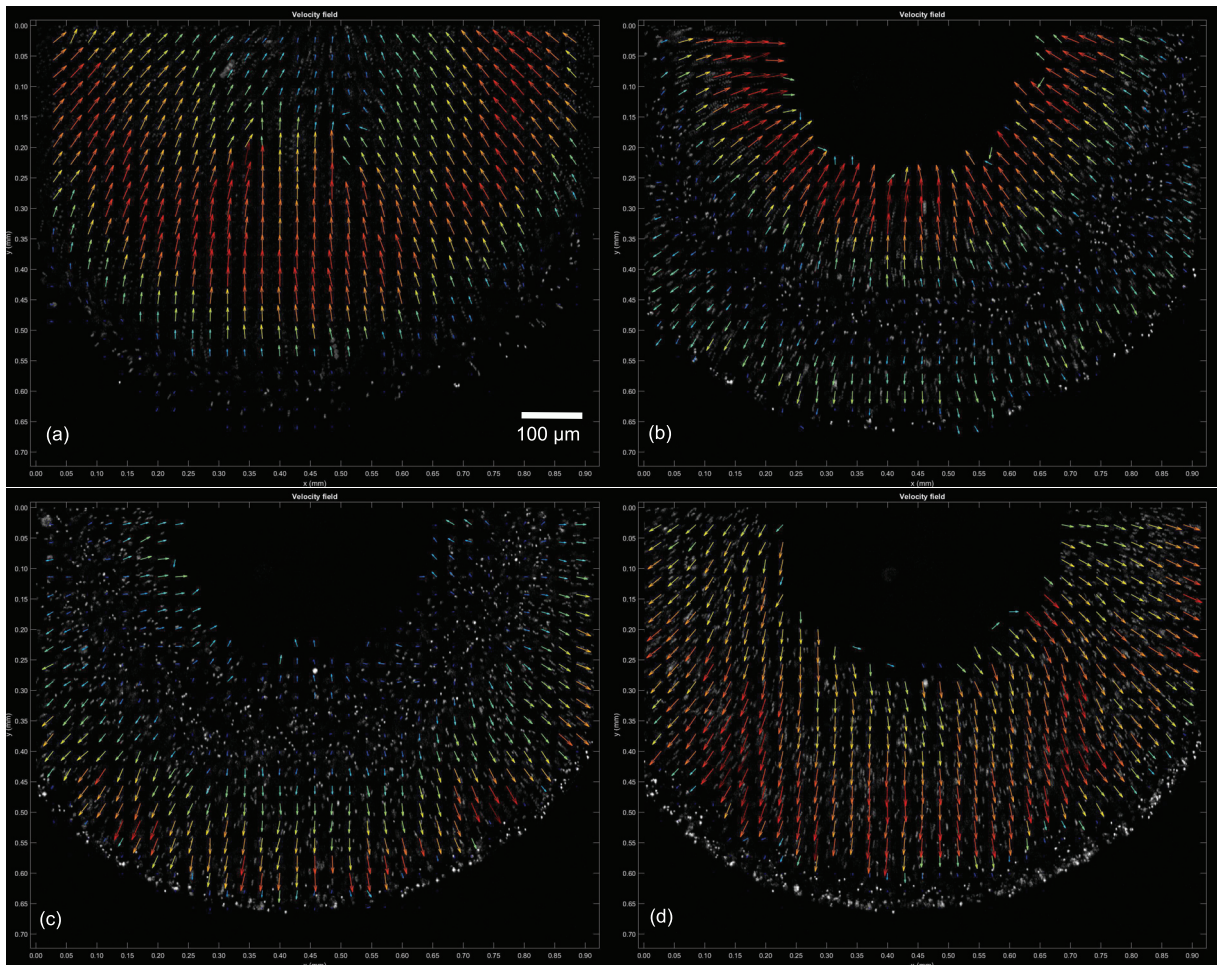


FIGURE 4.4 – Champs de vitesse générés après un traitement PIV à différents instants t , d'une goutte s'évaporant à $T_s = 45^\circ\text{C}$: 9 s (a), 25 s (b), 33 s (c), 46 s (d). La taille et la couleur des flèches représentent la norme de la vitesse locale : plus la flèche est grande et la couleur tend vers les couleurs chaudes, plus la vitesse est grande.

de couleur à droite) sur la figure 4.5. Cette dernière est calculée sur un anneau de $25\ \mu\text{m}$ de large environ, à l'intérieur duquel les vecteurs vitesse sont interpolés, afin d'obtenir un plus grand nombre de points. L'anneau est ensuite décalé de $8\ \mu\text{m}$ et dans la zone de recouvrement, les vitesses radiales sont moyennées. Il s'agit de la même évaporation pour laquelle les champs de vitesse ont été tracés ($T = 45^\circ\text{C}$ et $RH = 40\%$). Sur la barre de couleur, le temps maximal égal à $71\ \text{s}$ ne correspond pas au temps final d'évaporation mais au temps maximal où le signal reste exploitable pour obtenir des mesures fiables de vitesses.

Les vitesses positives correspondent à des mouvements du fluide du centre vers le bord. Un pic de vitesse pour l'écoulement centripète est observé au tout début de l'évaporation, à environ 50% du rayon de la goutte, et est évalué à $20\ \mu\text{m}/\text{s}$ (norme de la vitesse radiale moyenne), alors que la vitesse radiale diminue près de la ligne triple. Approximativement entre $8\ \text{s}$ et $40\ \text{s}$ (courbes bleues et vertes), la vitesse radiale s'annule et change de signe en un point d'abscisse r_f . Ce point détermine la position du front (ligne de stagnation) où l'écoulement change de direction dans le plan XY. Au delà de $40\ \text{s}$ (courbes jaunes à rouges), la vitesse évolue selon le rayon mais ne change plus de signe. L'écoulement est alors dirigé vers l'extérieur, ce qui correspond à la figure 4.4 d. Enfin, pour $0 < R < 0,2\ \text{mm}$, le signal n'est pas très bon voire quasi inexistant à

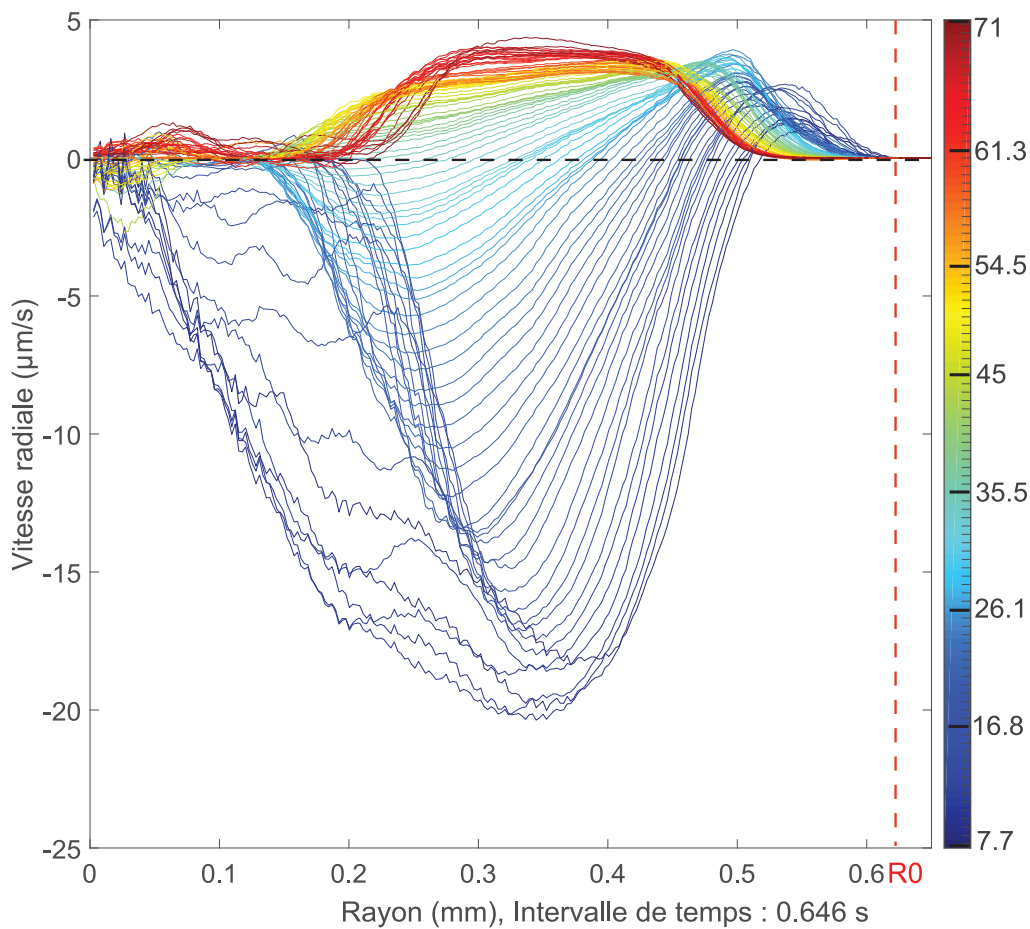


FIGURE 4.5 – Vitesse radiale moyenne de l’écoulement en fonction du rayon de la goutte à différents instants t (barre de couleur à droite graduée de 7,7 s à 71 s tous les $\Delta t = 0,646$ s).

cause de la tache noire centrale évoquée plus tôt.

Comme nous l’avons vu précédemment, la position de la ligne de stagnation r_f évolue au cours du temps du bord vers le centre de la goutte. Ce phénomène est bien illustré sur la figure 4.6. Pour une meilleure visualisation de l’évolution temporelle de la position du front, r_f

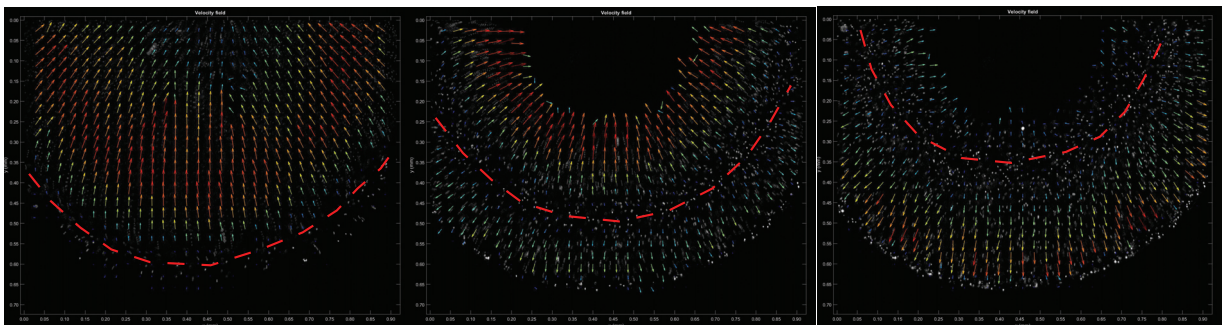


FIGURE 4.6 – Images PIV montrant l’évolution de la position de la ligne de stagnation (pointillés rouges) au cours du temps (de gauche à droite : 9 s, 25 s et 33 s).

normalisé par le rayon initial de la goutte R_0 est tracé en fonction du temps t normalisé par le

temps final d'évaporation t_f sur la figure 4.7. Nous présentons trois expériences à températures croissantes : $T = 18^\circ\text{C}$ (bleu), $T = 30^\circ\text{C}$ (vert) et $T = 45^\circ\text{C}$ (magenta).

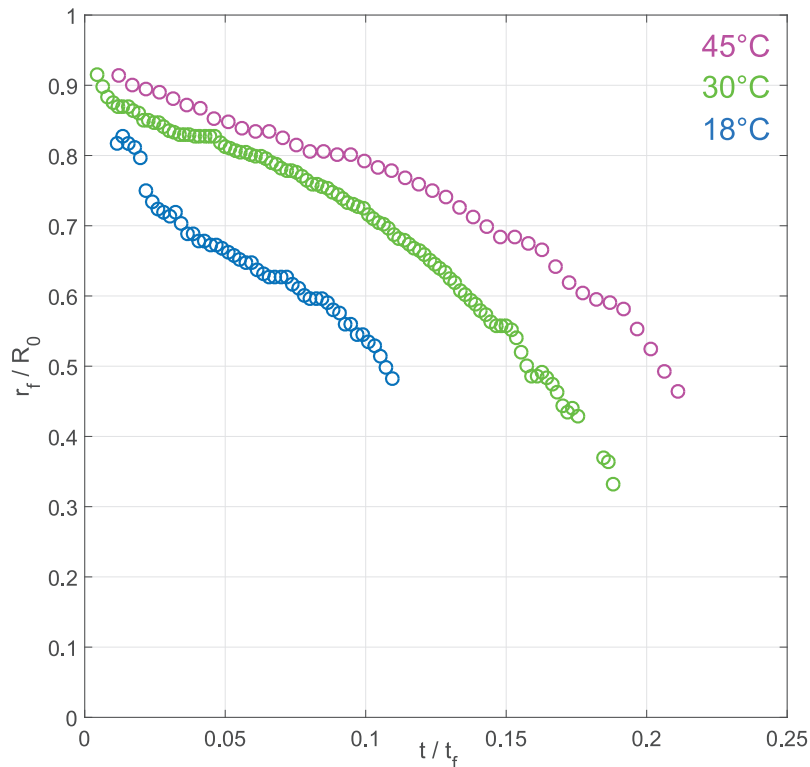
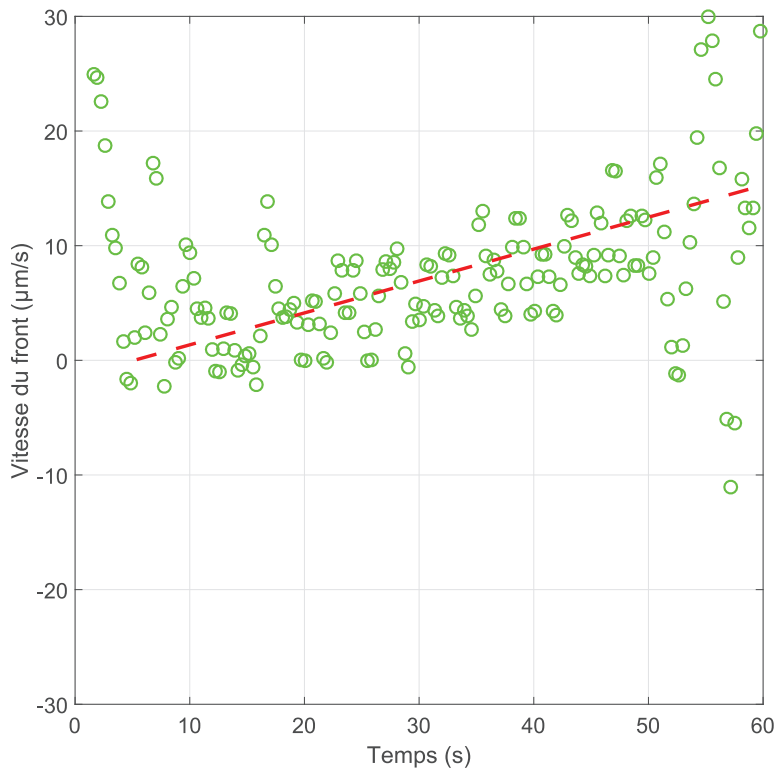


FIGURE 4.7 – Position du front r_f normalisée par le rayon initial de la goutte R_0 en fonction du temps normalisé par le temps final t_f à différentes températures : $T = 18^\circ\text{C}$ (bleu), $T = 30^\circ\text{C}$ (vert) et $T = 45^\circ\text{C}$ (magenta).

Comme mentionné plus haut, le signal n'est plus exploitable à partir d'un certain temps (inférieur au temps final d'évaporation de la goutte). Ce temps semble être compris approximativement entre $0,1 t_f$ et $0,3 t_f$. Pendant cette courte période, il est donc possible de suivre le déplacement de la ligne de stagnation au cours du temps. Dans ces expériences, nous travaillons avec des gouttes ayant un volume ($V_0 \approx 1 \mu\text{L}$) et un angle de contact initial ($\theta_0 \approx 40^\circ$) identiques. Dans ces conditions, il semblerait que lorsque la température augmente, le front relatif au temps total d'évaporation t_f se déplace plus lentement. En effet, en interpolant les trois courbes (respectivement $T = 18^\circ\text{C}$, $T = 30^\circ\text{C}$ et $T = 45^\circ\text{C}$), ces dernières coupent l'axe des abscisses (lorsque le front disparaît) approximativement à $0,15 t_f$, $0,21 t_f$ et $0,26 t_f$.

De plus, un changement de pente est observable sur chacune de ces courbes. En effet, sur la figure 4.8 représentant la vitesse du front à $T = 30^\circ\text{C}$ en fonction du temps, on peut noter une augmentation de la vitesse de déplacement de la ligne de stagnation au cours du temps. Cette vitesse semble atteindre un pic à $15 \mu\text{m/s}$.

Afin de comprendre l'origine de cette inversion, une expérience sur lame de verre, donc sur un substrat inerte, est réalisée dans les mêmes conditions et avec le même liquide. En effet, Deegan [29] et Xu *et al.* [40] avaient observé un point de stagnation à la surface d'une goutte


 FIGURE 4.8 – Évolution de la vitesse de la ligne de stagnation au cours du temps à $T = 30^\circ\text{C}$.

d'eau pure ensemencée de colloïdes s'évaporant sur une lame de verre. Ce point était à l'origine de l'inversion d'un gradient thermique. Nos résultats sur surface inerte ne montrent pas la présence de cette ligne de stagnation à l'interface solide-liquide, où l'écoulement est d'emblée dirigé vers le bord de la goutte. Cette observation est la preuve que ce point d'inversion mobile à l'interface solide-liquide est lié à l'apparition d'un gradient de concentration, conséquence de la dissolution du substrat. Néanmoins, dans notre système, les écoulements capillaires à la surface de la goutte induits par un gradient thermique (Marangoni thermique) et à l'interface solide-liquide lié à l'effet tache de café sont aussi présents au sein de la goutte et rentrent en compétition avec l'écoulement soluto-capillaire (Marangoni solutal).

La position de ce point de stagnation lié à un gradient thermique, notée x_0 , avait été prédite par Xu et Luo [40] :

$$x_0 = \sqrt{\frac{2\lambda}{2-\lambda} h_0 R_0} \quad (4.1)$$

où $x_0 = R_0 - r_f$ est la distance entre le point de stagnation et la ligne triple, $\lambda = (\pi - 2\theta)/(2\pi - 2\theta) = 0,5$ ici, $h_0 \approx 100$ nm est l'épaisseur du fluide près de la ligne triple et $R_0 \approx 1$ mm est le rayon de la goutte. Cette expression est obtenue à partir d'un modèle de transfert thermique, où les auteurs ont émis plusieurs hypothèses près de la ligne triple :

- Le transfert de chaleur dans une petite goutte en évaporation peut être considéré comme un processus quasi-stationnaire, et le transfert thermique par convection peut être négligé, son débit étant inférieur à celui du transfert thermique par conduction [80] [34].

- En raison de la faible pente du film liquide (région proche de la ligne de contact de la goutte), le transfert thermique dans la direction radiale peut être négligé.

Nous appliquons ce modèle à notre système puisqu'un gradient thermique est aussi présent. Après calcul, on trouve $x_0 \approx 10 \mu\text{m}$ et pour nos expériences, en début d'évaporation, $x_0 \approx 30 \mu\text{m}$, ce qui est du même ordre de grandeur. Cependant, ce modèle n'est basé que sur une analyse de transferts de chaleur et ne prend pas en compte la présence d'un gradient de concentration. Aussi, ce modèle ne prévoit pas le déplacement du point de stagnation au cours du temps. A notre connaissance, il n'en existe encore pas de plus complet, qui prenne en compte à la fois la présence d'espèces dissoutes dans le liquide et qui prédit la position du point de stagnation à l'instant t .

4.4 Discussion

Les expériences sur substrat soluble à température ambiante ou avec chauffage montrent toutes la présence d'une ligne de stagnation où l'écoulement s'inverse. Le fait de chauffer ou non le substrat ne semble donc pas perturber le sens de l'écoulement au sein de la goutte. Dans le cas où le substrat est chauffé, l'écoulement Marangoni doit se diriger de la ligne triple vers le centre de la goutte (cf. figure 1.11) et une recirculation (ou convection induite par Marangoni) devrait avoir lieu dans le liquide (flèches jaunes de la figure 1.11).

Le nombre de Marangoni thermique est défini dans 1.3 par l'équation 1.22, où $\frac{|d\gamma|}{dT} = 0.1676 \times 10^{-3} \text{ N/m/K}$ pour $\Delta T = 1^\circ\text{C}$ (différence de température le long de l'interface), α est la diffusivité thermique de l'eau (égale à $0.143 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ à 25°C et $0.1592 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ à 60°C). Pour que la convection de Marangoni ait lieu, Ma_{th} doit être supérieur à $Ma_c = 80$, valeur habituellement utilisée pour les films minces [81]. A 35°C , $Ma_{\text{th}} \approx 10^3$, ce qui est nettement supérieur à Ma_c . Donc la convection induite par Marangoni (thermique) devrait avoir lieu.

Au début de l'évaporation (les dix premières secondes), il est possible d'estimer un ordre de grandeur du nombre de Marangoni solutal Ma_s , défini comme suit :

$$Ma_s = \frac{\frac{|d\gamma|}{dc} \Delta c L}{\eta D} \quad (4.2)$$

où $\frac{|d\gamma|}{dc} = 0,0264 \times 10^{-3} \text{ N/m/kg/m}^3$ (pour $dc = 350 \text{ g/L}$), η est la viscosité dynamique du fluide, D est la diffusion du sel dans l'eau ($1,9 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) et L la longueur caractéristique de la goutte (égale au rayon R).

Comme le sel précipite à la ligne triple et que le gradient de tension de surface est dirigé de la zone la moins concentrée vers la plus concentrée, l'écoulement en surface est dirigé du sommet de la goutte vers la ligne de contact. Près de la ligne triple, la goutte est très rapidement saturée en sel alors qu'au sommet, l'eau devrait rester pure pendant quelques secondes (environ 10 s), à cause de la diffusion du sel dans l'eau. En effet, pour une goutte d'eau pure de hauteur $h \approx 100 \mu\text{m}$, le temps que met le sel pour parcourir cette longueur (de la surface du solide vers le sommet de la goutte) est d'environ 10 s (cf. équation 1.25). Cela signifie que pendant au moins les dix premières secondes de l'évaporation de la goutte, il existe un gradient de concentration au sein du liquide. La différence de concentration devrait donc être égale à environ 350 g/L pendant ce

court instant. Ainsi, $Ma_s \approx 10^6$ et une recirculation liée à un Marangoni solutal devrait avoir lieu au sein de la goutte et dominer celle liée au Marangoni thermique ($Ma_s > Ma_{th}$).

A l'interface liquide-vapeur, il a été observé que l'écoulement était d'emblée dirigé vers la ligne triple. Cette configuration n'est donc pas similaire à celle que l'on retrouve lorsqu'un substrat est chauffé, mais plutôt lorsqu'un gradient de concentration est présent au sein du liquide. Aussi, notre expérience sur lame de verre où seul le gradient thermique intervient et où la ligne de stagnation n'a pas été observée dans le volume de la goutte, vient conforter l'hypothèse que l'inversion de l'écoulement observée à différents niveaux est plutôt liée à la dissolution du substrat et donc à un gradient de concentration. Il n'est cependant pas exclu qu'à la surface de la goutte, les gradients thermique et de concentration soient en compétition pendant un cours un instant, et que le phénomène d'inversion n'ait pas été observé à cause du manque de signal au centre de la goutte et de sa forme sphérique.

A notre connaissance, ce phénomène n'a pas encore été rapporté dans la littérature puisque les auteurs ayant déjà travaillé sur ce sujet ont tous utilisé des substrats inertes, où seul le gradient thermique intervient [40, 37, 82]. Aussi, leurs travaux se concentraient uniquement sur les écoulements en surface et non dans le volume, comme cela a été le cas dans nos expériences.

C'est le cas de Weon *et al.* [83] qui ont interprété cette inversion d'écoulement à l'interface liquide-vapeur comme une compétition entre l'écoulement dirigé vers l'extérieur lié à l'effet tache de café à l'interface solide-liquide et celui dirigé vers l'intérieur en surface lié à l'effet Marangoni thermique. Les colloïdes situés près de la ligne de contact sont tirés vers l'intérieur par une force capillaire induite par l'écoulement Marangoni. A partir d'un angle de contact critique θ_c (ou d'une certaine hauteur de fluide), un des deux écoulements domine. Lorsque $\theta > \theta_c$, c'est la convection liée à l'effet Marangoni thermique qui domine et une recirculation est observée. Au contraire, quand $\theta < \theta_c$, c'est l'écoulement lié à l'effet tache de café qui domine.

Dans notre cas, l'analyse dimensionnelle des nombres Ma_{th} et Ma_s a révélé que le gradient de concentration est dominant par rapport au gradient thermique. L'écoulement à la surface de la goutte, induit par un gradient de concentration et dirigé du sommet vers la ligne triple, provoque une recirculation dans la volume (effet Marangoni solutal), du haut vers le bas au centre de la goutte. Ceci serait une raison pour laquelle la vitesse radiale est nulle au niveau de la ligne de stagnation et que seule la composante v_z existe. Cette recirculation crée un écoulement dirigé du bord vers le centre de la goutte à l'interface solide-liquide, observé en début d'évaporation. A cette interface, la convection de Marangoni solutal domine alors l'écoulement dirigé vers l'extérieur induit par l'effet tache de café, tandis qu'il dominerait celui induit par un gradient thermique à l'interface liquide-vapeur. Sans accès à cette composante expérimentalement, il est difficile de conclure sur la forme exacte du profil d'écoulement dans la goutte. Néanmoins, nous proposons une première ébauche d'interprétation à partir de ces premières analyses illustrée sur la figure 4.9.

Concernant le déplacement de la ligne de stagnation, Deegan [29] avait prédit qu'elle devrait se déplacer vers le centre de la goutte. En effet, durant l'évaporation, la traînée en surface doit augmenter lorsque la hauteur de la goutte diminue, ce qui devrait tirer le point de stagnation vers le sommet de la goutte. Cependant, il ne s'agit que d'une hypothèse basée sur

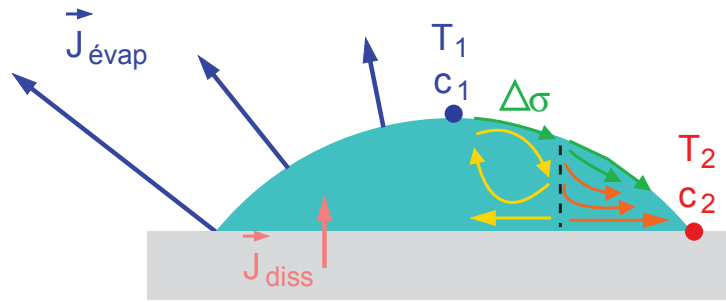


FIGURE 4.9 – Schéma récapitulatif des mouvements de fluides internes à une goutte d'eau pure en évaporation sur un monocristal de sel. La concentration en sel (c_1) au sommet de la goutte étant inférieure à celle près de la ligne triple de la goutte (c_2), le gradient de tension de surface est dirigé du centre vers la périphérie de la goutte (flèches vertes). Une recirculation de fluide (flèches jaunes) induite par l'effet Marangoni solutal et liée à la dissolution du substrat apparaît dans le liquide. L'écoulement induit par l'effet tache de café (flèches oranges), dirigé du centre vers la ligne de contact, est toujours présent dans la goutte pendant son évaporation mais dans la zone de recirculation, c'est la convection de Marangoni qui domine. La zone de stagnation est représenté en pointillés noirs.

l'existence d'un gradient thermique. Cette prédiction semble être confirmée par nos expériences, puisque nous avons observé ici que le front se déplaçait vers le centre non seulement à l'interface solide-liquide mais aussi dans le volume, excepté à la surface de la goutte où nous ne pouvons pour l'instant rien conclure.

Il semblerait que la recirculation liée au Marangoni solutal soit le moteur du déplacement de la ligne de stagnation vers le centre de la goutte, le rouleau de convection se dirigeant vers le centre de la goutte. En effet, au cours du temps, le gradient de concentration diminue car la goutte s'homogénéise en soluté, en raison de la diffusion des ions de sel. La convection de Marangoni solutal devient alors de moins en moins importante, et les écoulements capillaires liés à l'effet tache de café et au gradient thermique prennent de plus en plus d'importance dans la goutte. Le temps que met le front de stagnation à disparaître semble être du même ordre de grandeur que le temps mis pour que la goutte devienne homogène en sel (quelques dizaines de secondes). La goutte passe donc par une période transitoire, de durée variant entre $0,15 t_f$ et $0,25 t_f$, pendant laquelle deux écoulements de sens opposés coexistent, équivalente probablement à la durée d'homogénéisation de la goutte. Lorsque l'écoulement est totalement inversé (entre $0,15 t_f$ et $0,25 t_f$) dans le volume (écoulement dirigé maintenant vers l'extérieur), la convection de Marangoni devient négligeable devant l'écoulement lié à l'effet tache de café.

4.5 Conclusion

L'utilisation d'un microscope confocal et de gouttesensemencées de particules fluorescentes ont permis de révéler l'existence d'écoulements complexes mis en jeu au sein d'une goutte en évaporation sur un substrat soluble à différentes températures.

Les champs de vitesse issus de l'analyse par PIV dans plusieurs plans Z ont mis en évidence des lignes dites de stagnation (composante v_r du champ de vitesse nulle), où les gradients de tension de surface s'inversent. L'observation de l'écoulement centrifuge à la surface de la goutte, le calcul des nombres de Marangoni solutal et thermique ($Ma_{th} \ll Ma_s$) et l'expérience sur

surface inerte ont permis de déterminer l'origine de cette inversion : cette dernière est liée à un gradient de concentration et non pas à un gradient thermique. Ces gradients de concentration apparaissent dès que le liquide est mis en contact avec le substrat soluble puis s'atténuent au cours de l'évaporation, du fait de l'homogénéisation en sel au sein de la goutte. Cette phase transitoire se traduit par le déplacement de la ligne de stagnation vers le centre de la goutte. Les écoulements thermo-capillaire et induit par l'effet tache de café dominant alors dans la goutte à partir d'environ $0,25 t_f$. A notre connaissance, la convection induite par un écoulement de Marangoni solutal dans une goutte initialement d'eau pure et s'atténuant au cours du temps n'aurait encore jamais été recensé dans la littérature.

Au cours de l'évaporation, une partie des ions de sel sont advectés alors que d'autres se dirigent vers la ligne de contact. Du fait que le flux d'évaporation soit plus important dans cette région, la concentration en sel est plus élevée et ce dernier précipite pour former un dépôt périphérique bien organisé. Le chapitre suivant a pour but d'étudier ces différentes structures cristallines laissées en fin d'évaporation de gouttes d'eau pure sur monocristal de NaCl et KCl.

Chapitre 5

Effet tache de café avec de l'eau pure

Sommaire

5.1	Techniques de mesure	89
5.2	Dissolution de la surface et formation du dépôt	91
5.3	Des morphologies très variées	94
5.4	Évolution des volumes déposés apparents et dissous	100
5.5	Évolution de la largeur du dépôt	107
5.6	Dépôts après évaporation de gouttes salines	110
5.7	Conclusion	115

Au cours de ce travail, seule de l'eau pure a été utilisée mais la formation d'un dépôt a été observée au voisinage de la ligne de contact initiale de la goutte. Ce dépôt est dû à la présence d'ions de sel (K^+ , Na^+ , Cl^-) dans la goutte, liée à la dissolution du substrat (monocristal de NaCl ou KCl), qui précipitent au niveau de la ligne triple pour former une structure cristalline bien ordonnée. Pourquoi le dépôt a-t-il une forme annulaire, composé de toute la matière dissoute, plutôt qu'un dépôt homogène à l'endroit où la goutte s'est évaporée ?

Ce phénomène, appelé "effet tache de café" [1], expliqué dans le chapitre 1, a suscité beaucoup d'intérêt dans la communauté scientifique notamment pour essayer de comprendre la formation du dépôt, l'auto-assemblage des particules présentes dans une goutte ou encore la formation de fissures [14, 84].

Ce chapitre s'intéresse essentiellement à la morphologie du dépôt et à la topographie de la surface du cristal après évaporation d'une goutte.

5.1 Techniques de mesure

Deux techniques d'imagerie sont utilisées : la profilométrie optique permettant d'avoir des données qualitatives (topographie de la surface) et quantitatives (calcul des volumes dissous et déposés, mesure de rugosité, etc.) et la Microscopie Électronique à Balayage (MEB) pour une observation de qualité et détaillée du dépôt.

5.1.1 Profilométrie optique

La profilométrie optique, basée sur l'analyse des interférences entre la réflexion d'un signal lumineux sur une surface et un signal de référence, permet d'observer sans contact la topographie de cette surface sur une aire allant de quelques dizaines de μm^2 à quelques mm^2 , de mesurer une rugosité allant de quelques dizaines de nm à plusieurs centaines de μm , et ainsi d'obtenir une image tridimensionnelle.

L'interférométrie, sur laquelle repose la profilométrie optique, est basée sur la séparation en deux parties d'un faisceau lumineux de lumière blanche. Par un montage type Michelson, une partie passe à travers l'objectif interférométrique (objectif de Mirau) jusqu'à la surface test. L'autre moitié du faisceau incident est réfléchi à la surface de référence. Les faisceaux réfléchis de la surface test et de la surface de référence se recombinent pour former des franges d'interférences (alternance de bandes blanches et noires) à la distance focale. L'échantillon est placé sur une table à coussin d'air destinée à amortir les vibrations et est mobile latéralement. L'objectif interférométrique est motorisé pour scanner la surface à différentes hauteurs (axe Z).

Il existe plusieurs modes d'interférométrie choisis selon la rugosité de la surface. Le mode VSI (*Vertical Scanning Interferometry*) a été privilégié au cours de ce travail car il permet l'analyse de surfaces rugueuses voire très rugueuses (hauteur de marche maximale : 1 mm). Aussi, le logiciel (Vision64 $\text{\textcircled{R}}$) du profilomètre utilisé (Bruker Contour GTK-M $\text{\textcircled{R}}$) permet d'effectuer automatiquement des calculs usuels comme la rugosité (quadratique et autres).

5.1.2 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique capable de produire des images haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Le pouvoir de résolution de l'œil humain avec un microscope optique étant limité par la longueur d'onde de la lumière visible et la qualité des lentilles grossissantes, si l'on veut observer des détails plus fins (inférieurs à 0,1 μm), il faut diminuer la longueur d'onde qui éclaire les cibles.

Le microscope électronique utilise non pas un faisceau de photons mais d'électrons, dont les longueurs d'onde associées sont plus faibles. Ce faisceau très fin d'électrons balaie la surface de l'échantillon où se produisent des interactions détectées par un capteur. Il est donc essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique, dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions, de détecteurs permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon et d'une pompe à vide. En effet, la colonne du microscope est maintenue sous vide pour deux raisons : d'une part pour éviter l'oxydation de la source, d'autre part pour éviter le freinage et la déviation des électrons par collision avec les molécules d'air.

La qualité des images obtenues en microscopie électronique dépend de la nature et de la qualité du substrat analysé. Celui-ci doit être propre, idéalement plat et conduire l'électricité pour pouvoir évacuer les électrons. Dans notre cas, le substrat utilisé étant un monocristal de sel, une fine couche d'or (quelques nm d'épaisseur) était déposée sur le substrat. Pour cela, une cible d'or est bombardée par des ions argon qui vont arracher mécaniquement des atomes de la source. Les atomes d'or sont ensuite projetés vers le substrat refroidi pour s'y déposer. L'ensemble de ce

système est maintenu dans une chambre sous vide, pour permettre un mouvement plus rapides des particules et éviter de polluer le substrat avec des molécules de l'air environnant. Après avoir fait un test sans dépôt métallique, l'image détectée par le microscope (FEI NovaNanoSEM 450) est de qualité satisfaisante.

5.2 Dissolution de la surface et formation du dépôt

5.2.1 Topographie de la surface

A la fin de l'évaporation d'une goutte d'eau pure sur un monocristal de NaCl ou KCl, l'échantillon est analysé au profilomètre optique et au MEB. La figure 5.1 représente la carto-

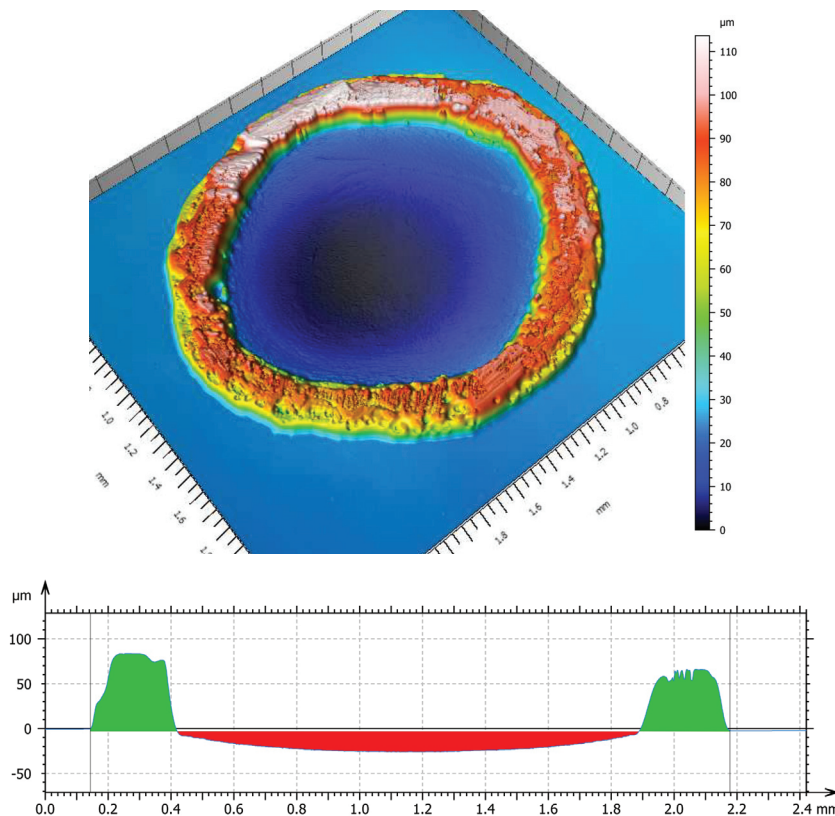


FIGURE 5.1 – Cartographie 3D de la surface d'un monocristal de sel après évaporation d'une goutte d'eau pure (haut) et profil le long d'un diamètre de l'empreinte (bas). La partie verte correspond au dépôt et la partie rouge à la surface creusée.

graphie 3D (figure du haut) du dépôt obtenu après évaporation d'une goutte et le profil du dépôt selon un diamètre (figure du bas). La surface est creusée en forme de cuvette ou de parabole (partie rouge) et la matière dissoute s'est déposée près de la ligne triple de la goutte (partie verte). L'effet tache de café est obtenu non pas par la présence initiale de particules solides au sein de la goutte (comme dans les expériences de Deegan [1] ou autres avec des colloïdes), mais par la dissolution du substrat et le transport des espèces dissoutes vers la périphérie par le liquide initialement pur.

A vue d'œil, l'aire correspondant à la partie dissoute (en rouge) n'est pas égale à l'aire correspondant à la matière déposée (en vert). D'après le principe de conservation de la masse, le

dépôt ne peut qu'être poreux ou creux car le volume déposé devrait être égal au volume dissous. Cette hypothèse est vérifiée dans la section 5.3.2. C'est donc le volume déposé "apparent" qui est calculé à l'aide du profilomètre optique. En effet, l'appareil n'analyse pas la structure interne du solide mais uniquement la topographie de la surface. Par la suite, le volume déposé apparent sera noté V_{dep} , à ne pas confondre avec le volume déposé qui est égal au volume dissous noté V_{diss} .

Une expérience consistant à déposer une goutte d'eau pure ($V_0 \approx 1 \mu\text{L}$) sur un monocristal de NaCl puis à la retirer au bout de quelques secondes (environ 5 s) a permis de révéler que le substrat se dissout de façon quasi instantanée et que la surface est creusée dès le début en forme de cuvette. La forme parabolique du creusement de la surface atteint au bout de quelques secondes une profondeur maximale d'environ 15 μm . Habituellement, dans ces conditions expérimentales ($T = 18^\circ\text{C}$, à V_0 identiques, etc.), le creusement atteint une profondeur maximale autour de 20 μm au bout d'un temps $t_f \approx 120$ s, ce qui signifie que 75% de la matière se dissout pendant les premières secondes.

5.2.2 Calcul de volumes déposés et dissous

Une fois l'échantillon analysé au profilomètre optique, un traitement de la cartographie est effectué à l'aide du logiciel, à savoir :

- un "redressement" de la partie supposée plane du substrat (autour du dépôt) et mise au niveau zéro de cette surface,
- une restauration des pixels (fonction *Data Restore*) : le logiciel remplit la zone où l'appareil n'a pas pu analyser à cause d'une forte pente par exemple, en utilisant les mesures de hauteur environnant cette zone.

Les données de la cartographie 3D, contenant la hauteur du profil à chaque pixel, sont ensuite exportées. La première phase du traitement de la cartographie permet par la suite d'isoler les valeurs positives et négatives permettant par la suite de calculer respectivement les volumes V_{diss} et V_{dep} . Nous avons écrit un programme Matlab $\text{\textcircled{R}}$ pour calculer ces volumes, et basé sur la méthode des trapèzes et celle des hauteurs. Ces deux méthodes donnent le même résultat : le pourcentage d'erreur entre ces deux méthodes est très inférieur à 0,05%.

5.2.3 Rugosité et morphologie de la cuvette

Nous avons également mesuré la rugosité de la surface et plus précisément la rugosité quadratique R_q , qui correspond à l'écart quadratique moyen du profil selon l'équation :

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l Z^2(x) dx} \quad (5.1)$$

où l est la longueur du profil étudié et Z est la hauteur du profil à la position x .

Pour toutes les expériences, nous avons vérifié qu'après polissage des cristaux, la rugosité initiale du substrat R_{q_0} est comparable : les valeurs mesurées sont comprises entre 100 et 200 nm. Après évaporation d'une goutte, la surface du substrat se trouve rugosifiée au niveau de la

cuvette et la valeur de R_q augmente du centre vers le bord de la goutte de manière exponentielle (cf. figure 5.2).

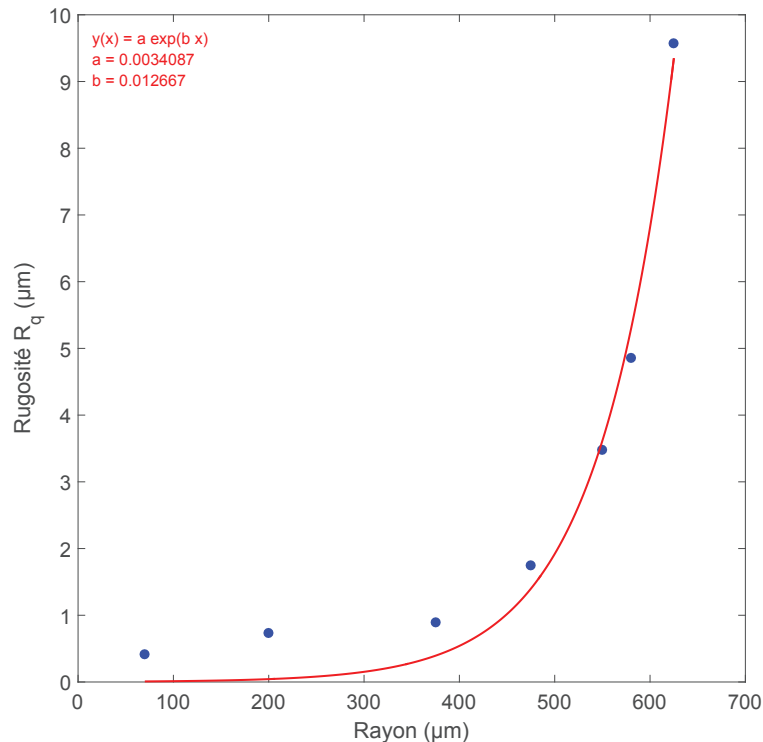


FIGURE 5.2 – Évolution de la rugosité R_q du substrat (monocristal de NaCl) à l'endroit où une goutte d'eau pure s'est évaporée à $T_{\text{amb}} = 18^\circ\text{C}$ et à $RH = 40\%$ en fonction de la position radiale. La surface devient de plus en plus rugueuse lorsqu'on se rapproche de la ligne triple. Le point d'abscisse 0 correspond au centre de l'empreinte alors que celui d'abscisse 600 correspond à une zone proche du dépôt.

Des rides ou des marches cristallines causées par la dissolution du substrat (dans le plan cristallin (100), les cristaux étant clivés ainsi) peuvent apparaître pendant l'évaporation du liquide. La figure 5.3 montre une succession d'images obtenues au microscope confocal en lumière blanche de l'évaporation d'une goutte d'eau pure sur un monocristal de NaCl à $T_s = 45^\circ\text{C}$ et à $RH = 40\%$.

Cette mise en paquets de marches cristallines (ou *step bunching* en anglais) a déjà été observée notamment par Haldenwang [85] et plus précisément, dans un cas d'écoulement incliné par Chernov [86]. L'étude a révélé que la formation de ces marches sur une surface cristalline (ici, du Monopotassium Phosphate KDP) près d'un monticule dépend du sens de l'écoulement. En effet, sur la pente du monticule où les marches se déplacent dans la même direction que l'écoulement, des rides apparaissent, alors que sur l'autre pente, la surface reste lisse (cf. figure 5.4). Lorsque le sens de l'écoulement est inversé, les rides disparaissent sur la première pente pour apparaître sur l'autre pente. La morphologie de la surface du cristal induite par l'écoulement est donc complètement réversible.

Il a été observé, grâce à la méthode de PIV décrite dans le chapitre 4, que ces rides se déplaçaient vers le centre de la goutte à une vitesse d'environ $0,1 \mu\text{m/s}$. Nous avons vu dans le

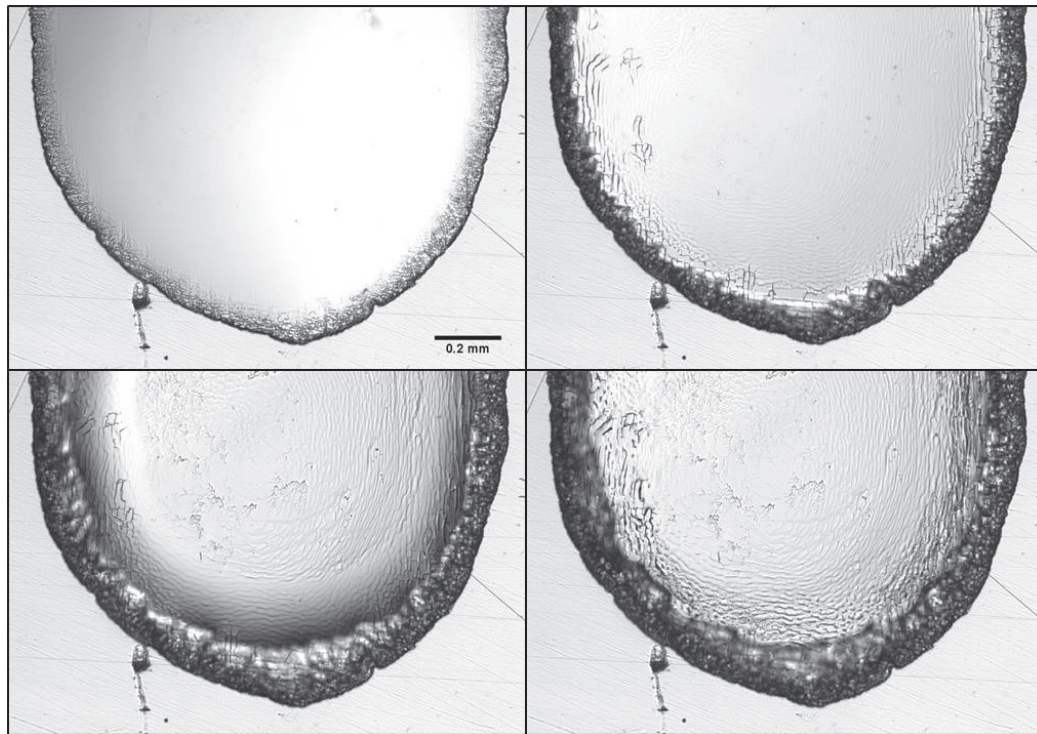


FIGURE 5.3 – Images obtenues au microscope confocal en lumière blanche de la surface du substrat pendant l'évaporation d'une goutte d'eau pure laissant apparaître des rides près de la ligne triple (ou du dépôt), à $t = 12$ s, 25 s, 39 s et 45 s (de gauche à droite).

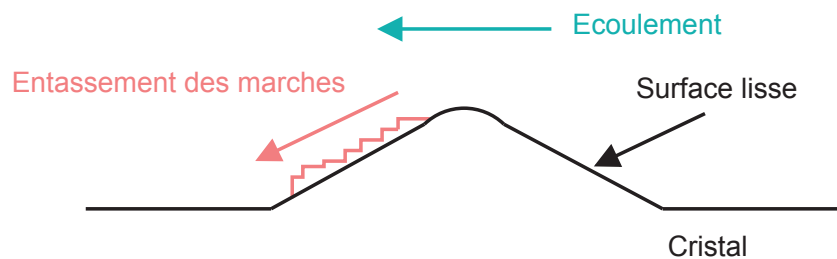


FIGURE 5.4 – Mise en paquets de marches cristallines sur la pente descendante du monticule lorsque l'écoulement est dirigé dans le même sens que les marches [86].

chapitre 4 qu'en début d'évaporation, l'écoulement est aussi centripète, alors qu'il s'inverse entre $0,15 t_f$ et $0,25 t_f$. Les rides doivent donc se former pendant cette première phase, où les marches croissent dans la même direction que l'écoulement, sur la pente descendante de la cuvette (cf. figure 5.5).

Par ailleurs, des images MEB de la cuvette obtenues près du dépôt illustrent bien cette mise en paquets de marches cristallines dans le plan (100) (cf. figure 5.6).

5.3 Des morphologies très variées

5.3.1 Description macroscopique

Plusieurs morphologies de dépôt ont été observées au cours de cette étude. Les trois principales sont illustrées sur la figure 5.7. Pour faciliter le travail d'analyse, nous choisissons de nommer ces

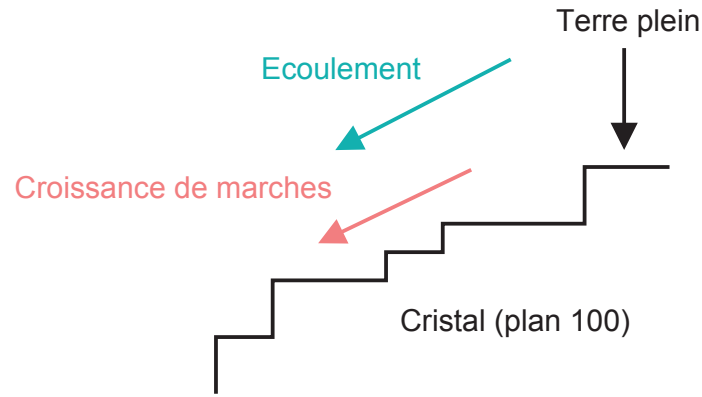


FIGURE 5.5 – Formation de marches cristallines sur la pente descendante de la cuvette lors de l'évaporation d'une goutte d'eau pure sur un monocristal de NaCl (plan cristallin (100)) et lorsque l'écoulement est dirigé dans le même sens que la propagation des rides.

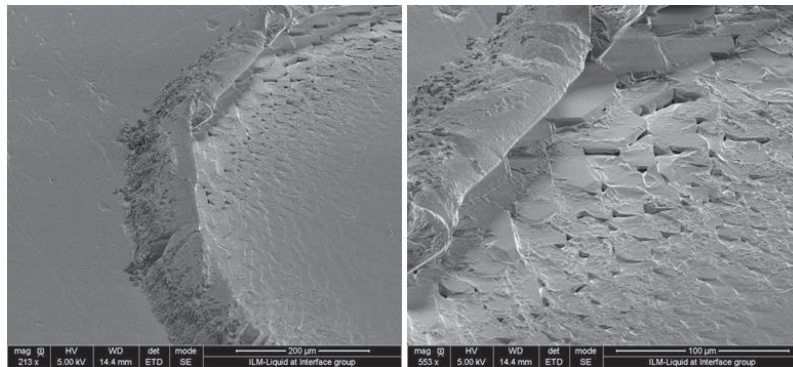


FIGURE 5.6 – Images MEB de la surface d'un cristal de NaCl après évaporation d'une goutte d'eau pure. On observe une mise en paquets de marches cristallines dans la dépression, notamment près du dépôt formé.

morphologies respectivement de gauche à droite : "ouverte" (a), "semi-ouverte" ou "ré-entrante" (b) et "fermée" (c). En effet, soit le dépôt est refermé sur lui-même de manière significative (cas (c)), soit il est ouvert (cas (a)), soit il est semi-ouvert, c'est-à-dire que le dépôt ne s'est pas entièrement refermé (cas (b)). Les sections suivantes sont basées sur cette description.

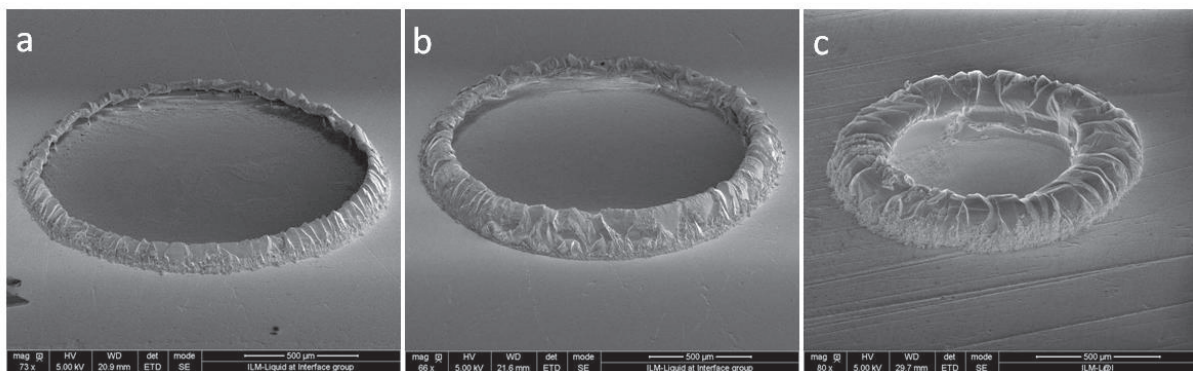


FIGURE 5.7 – Images MEB de plusieurs dépôts présentant des morphologies variées : (a) ouverte, (b) semi-ouverte (ou ré-entrante) et (c) fermée.

5.3.2 Composition du dépôt

Le flux d'évaporation étant plus important à la périphérie de la goutte (cf. section 1.2.3.1), la concentration en sel augmente et des germes de cristaux sont ainsi formés, favorisant également l'ancrage de la ligne triple. Ces germes croissent en raison du transport de matière continu pendant le processus d'évaporation, formant ainsi des dépôts de ce type (cf. figure 5.7). Comme le sel dissous précipite près de la ligne triple de la goutte, des cristaux cubiques anhydres de NaCl sont parfois observables dans cette région (cf. figure 5.8).

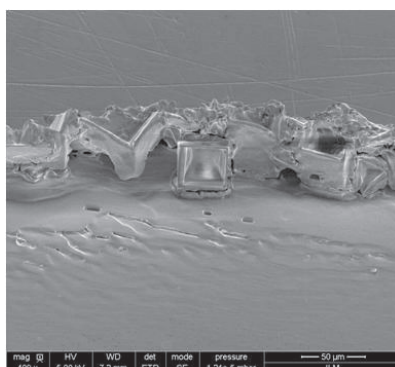


FIGURE 5.8 – Dépôt formé à partir de la précipitation du sel et de cristaux cubiques au niveau de la ligne triple.

La plupart du temps, le dépôt résulte de la croissance par précipitation sur la surface d'une paroi circulaire formant localement un angle avec la normale au substrat. Pour ce type de morphologie, de manière quasi systématique, des lignes radiales sont visibles sur la face extérieure du dépôt (cf. figure 5.9). L'intensité de ces lignes, leur orientation et leur espacement moyen peuvent varier selon les conditions expérimentales, mais la raison de leur formation reste encore sans réponse. Une étude a été commencée en collaboration avec Olivier Pierre-Louis, mais cette dernière étant toujours en cours, on ne peut pour l'instant aboutir à une quelconque conclusion. Cette croissance de dépôt atypique est un phénomène nouveau dans l'univers d'évaporation de gouttes puisqu'il n'a encore jamais été observé.

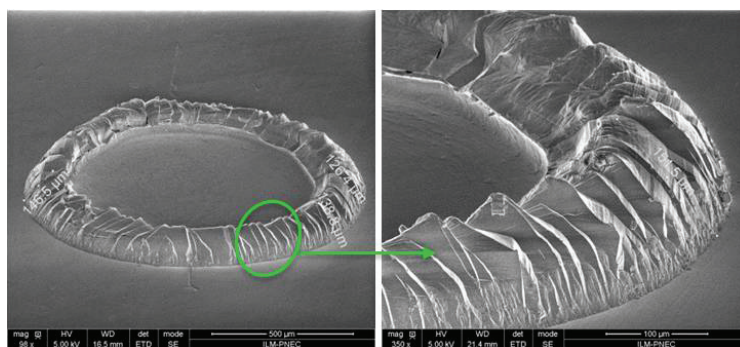


FIGURE 5.9 – Images MEB du dépôt et zoom sur les stries apparentes présentes sur le dépôt.

Aussi, des dépôts plus compacts, de forme plus connue comme pour l'évaporation de gouttes colloïdales, sont aussi observés (cf. figure 5.10). Nous verrons par la suite que ces morphologies ne sont observées que lorsque le substrat n'est pas chauffé, c'est-à-dire lorsque le gradient thermique est nul.

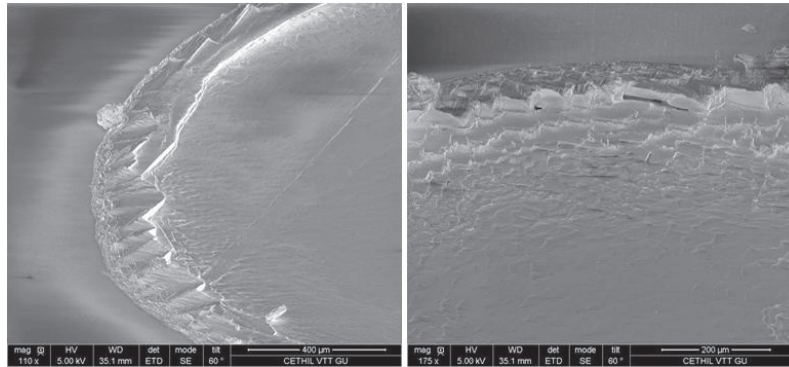


FIGURE 5.10 – Dépôt quasi-compact observé en l’absence de gradient thermique.

Comme évoqué dans la section 5.2.1, la structure interne du dépôt, quand celui-ci est fermé, a été vérifiée au MEB.

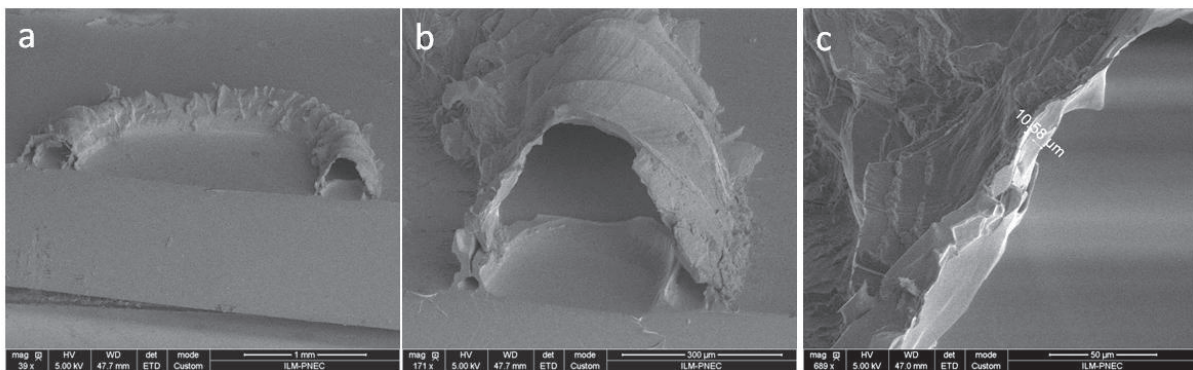


FIGURE 5.11 – (a) Dépôt tranché laissant apparaître (b) une structure cristalline creuse (c) dont la membrane a une épaisseur de quelques dizaines de μm .

La figure 5.11 montre en effet que le dépôt est creux à l’intérieur, comme il avait été supposé plus haut (cf. figure 5.1). Les structures ouvertes (cas (a)) et semi-ouvertes (cas (b)) apparaissent donc comme des coques partielles n’ayant pas atteint le stade de la fermeture complète.

5.3.3 Modèle de coque

La forme du dépôt présentant une morphologie fermée (cf. figure 5.7 c) peut ainsi être approximée par une coque semi-toroïdale (cf. figure 5.12). Selon le principe de conservation de la masse, le volume dissous est égal au volume déposé, c’est à dire le volume de la membrane de la coque :

$$V_{\text{diss}} = V_{\text{déposé}} \approx \pi D e (d_0 - D) \quad (5.2)$$

où D est la largeur du dépôt, e est l’épaisseur de la membrane et d_0 est le diamètre externe du dépôt (égal au diamètre de la goutte).

La figure 5.13 montre que V_{diss} dépend linéairement du paramètre géométrique $\pi D (d_0 - D)$. Le coefficient directeur de l’ajustement linéaire (droite rouge) passant par les points expérimentaux est égal à l’épaisseur de la membrane. On trouve un même ordre de grandeur d’épaisseur en 0 g et 1 g : $e \approx 19 \mu\text{m}$. Ces valeurs sont en accord avec celle obtenue expérimentalement au

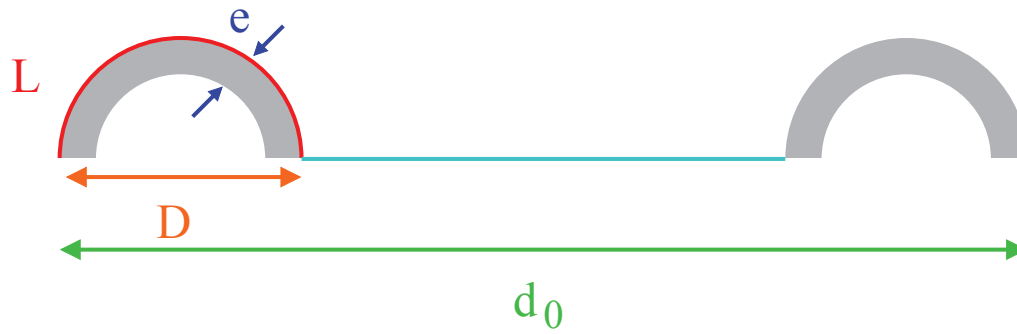


FIGURE 5.12 – Schéma de coque approximant la morphologie "fermée" (cf. figure 5.11 a) où e est l'épaisseur de la membrane, L est la longueur de l'arc, D est la largeur du dépôt et d_0 est le diamètre externe du dépôt (égal au diamètre de la goutte)

MEB (cf. figure 5.11 c) qui sont du même ordre de grandeur (quelques dizaines de μm), prouve que, malgré l'irrégularité du dépôt, celui-ci peut être considéré comme une coque hémisphérique.

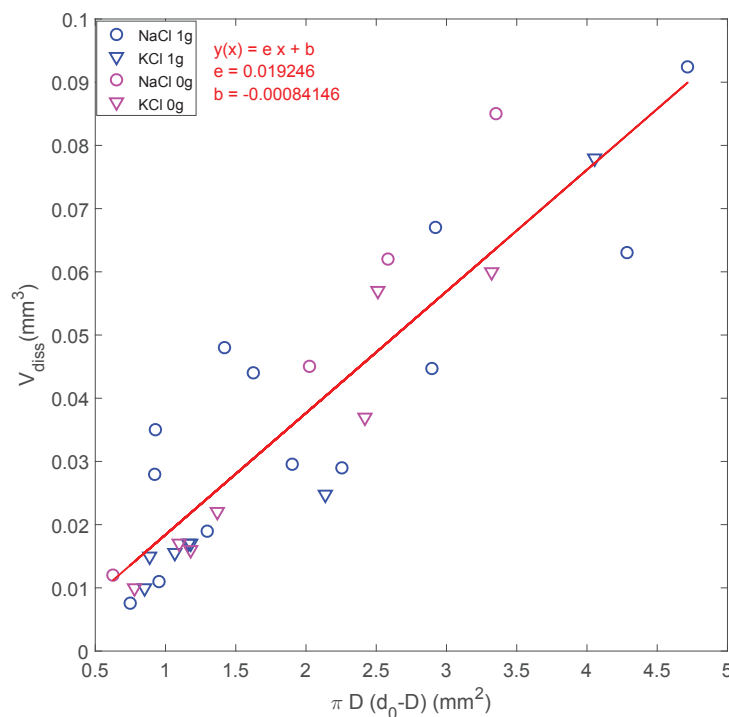


FIGURE 5.13 – Représentation du volume dissous en fonction de $\pi D(d_0 - D)$ (cf. équation 5.2) ($11 < RH < 30\%$, $56 < T < 70^\circ\text{C}$, $35 < \theta_0 < 55^\circ$). Le coefficient directeur de l'ajustement linéaire, égal à e , est indiqué en rouge en haut à gauche.

Modèle de croissance de coque

Un modèle permettant de prédire la croissance de la membrane au cours de l'évaporation a été réalisé en collaboration avec Olivier Pierre-Louis. Les détails des calculs utilisés pour le développement de ce modèle sont disponibles dans l'annexe A.

Soit une goutte de rayon R_0 placée sur une surface plane. Le système est axisymétrique et l'origine du repère est le centre de la goutte. Le creusement de la surface lié à la dissolution du cristal est négligé : le changement de hauteur du substrat est considéré comme faible devant celui de la goutte. Néanmoins, cela ne signifie pas qu'il n'existe pas. La forme de la dépression du substrat après évaporation de la goutte peut être déterminée mais n'est pas détaillée dans cette thèse. Par l'approximation des petites pentes, la tension de surface impose que la goutte garde la forme d'une calotte sphérique durant tout le processus d'évaporation. Le liquide contient une concentration faible de soluté (hypothèse de solution diluée) homogène (le gradient de concentration créé par le flux d'évaporation est négligé) qui va piloter la croissance de la membrane, en supposant que cette dernière croisse tangentiellement à la surface de la goutte. Loin de la membrane, dans la région centrale de la goutte, les molécules de sel contenues dans le liquide sont incorporées dans la coque et on suppose qu'elles sont transportées vers la membrane par advection et non par diffusion. Une zone comprise entre r_{TL} et $r_{TL} - ah_{TL}$ est introduite (cf. figure 5.14), où le transport des ions de sel sont amenés vers la membrane par diffusion et non par advection : a est un paramètre géométrique adimensionné d'ordre 1, h_{TL} est la hauteur du dépôt et r_{TL} est la distance correspondant à la différence entre le rayon de la goutte R_0 et la largeur du dépôt. L'introduction de cette zone de redistribution de la masse par diffusion est nécessaire car si a était nul, l'apport de matière à la coque proportionnel à la vitesse hydrodynamique qui tend vers 0 près de la membrane serait aussi nul. Soit e l'épaisseur de la membrane. Si

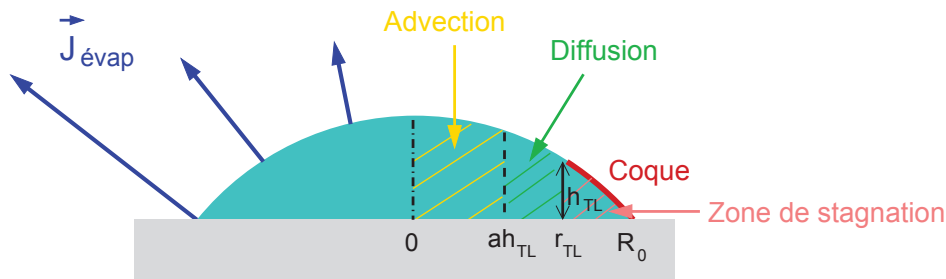


FIGURE 5.14 – Schéma des zones au sein d'une goutte où différents mécanismes contrôlent le transport de masse. Les ions de sel sont transportés par advection (partie jaune) vers la membrane alors que près du dépôt, ils sont diffusés (partie verte). Dans le dépôt, la vitesse du fluide est nulle (partie rose).

$e = 100 \mu\text{m}$, la coque ne croît quasiment pas pendant l'évaporation de la goutte. Si $e = 10 \mu\text{m}$, la coque est partielle, alors que si $e = 1 \mu\text{m}$, la membrane est plus fine et la coque recouvre la goutte (cf. figure 5.15). Le deuxième cas ($e = 10 \mu\text{m}$) est en accord avec nos résultats expérimentaux : l'épaisseur trouvée analytiquement est du même ordre de grandeur que celles obtenues précédemment (cf. figure 5.13), et la membrane observée au MEB est proche de ce modèle de coque partielle. Dans le cas de $e = 10 \mu\text{m}$, la figure 5.16 montre la croissance de la membrane au cours de l'évaporation du liquide à différents instants t . Lorsque le sommet de la goutte touche la surface du solide, la membrane s'arrête de croître.

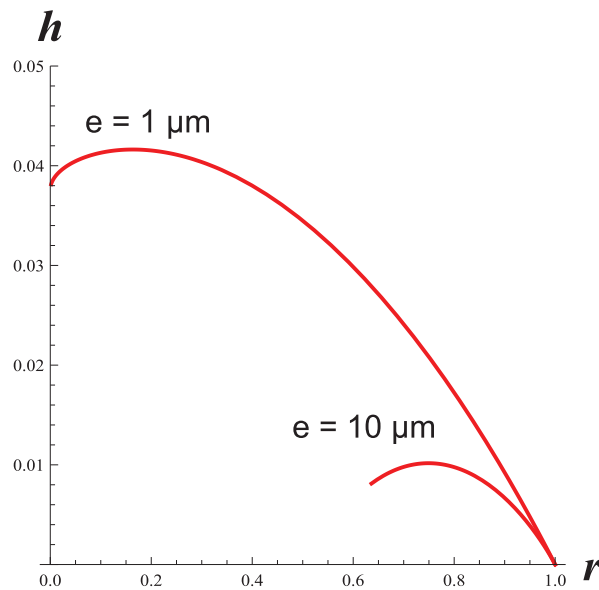


FIGURE 5.15 – Différents modèles de coques (en rouge) formés en fin d'évaporation d'une goutte. Si $e = 10 \mu\text{m}$, la coque est partielle. Si $e = 1 \mu\text{m}$, la membrane est donc plus fine et la coque est totale.

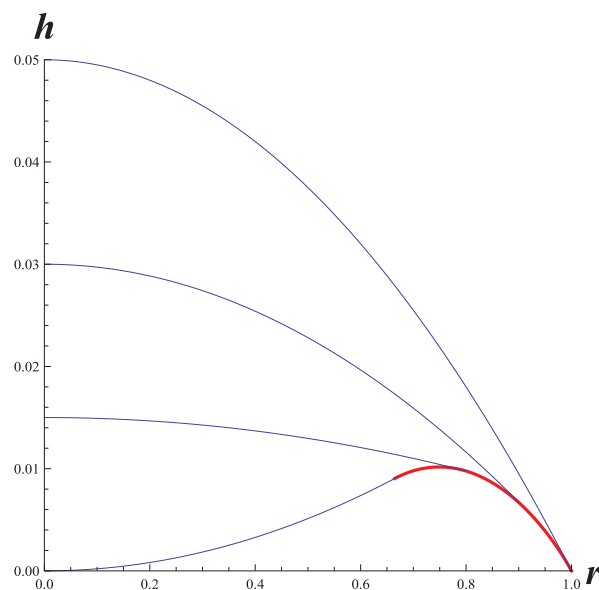


FIGURE 5.16 – Croissance de la membrane (en rouge) au cours de l'évaporation du liquide (en bleu) à différents instants t pour $e = 10 \mu\text{m}$.

5.4 Évolution des volumes déposés apparents et dissous

Afin de mieux comprendre quel paramètre de contrôle ambiants ou intrinsèques à la goutte (T_s , RH , θ_0 et d_0) pilote ou influence la dissolution et la précipitation du cristal, nous traçons les volumes déposés apparent V_{dep} et dissous V_{diss} en gravité terrestre et en apesanteur en fonction de ces différents paramètres (cf. figure 5.17). De cette manière, il est possible non seulement de visualiser clairement les gammes de températures et de taux d'humidité étudiées, mais aussi d'observer une éventuelle dépendance des volumes en fonction de ces paramètres.

Nous notons que les différences de mouillage (cf. graphes en fonction de θ_0) ne montrent

pas d'influence sur les volumes déposés et dissous. La seule corrélation nette observée est celle qui lie V_{dep} et V_{diss} au volume du liquide car ceux-ci évoluent très nettement linéairement avec le volume initial de la goutte (cf. graphe en fonction de V_0) ou, de façon équivalente, en d_0^3 . On rappelle que le volume V_0 est doublement calculé : à partir de l'équation du volume d'une sphère (cf. équation 2.3) lorsque la goutte est suspendue à l'aiguille, et à partir de l'équation du volume d'une calotte sphérique (cf. équation 1.7) lorsque la goutte est déposée sur le substrat.

Le rapport $V_{\text{dep}}/V_{\text{diss}}$ croît également avec V_0 (compris entre 1 et 15 environ), ce qui signifie que la morphologie du dépôt doit changer.

La dépendance de ces volumes doit être plus complexe, c'est pourquoi nous choisissons de les étudier en fonction de la température T_s et de l'humidité RH en introduisant un code couleur.

5.4.1 Influence du taux d'humidité

La figure 5.18 représente l'évolution des volumes déposés et dissous à $T_s = 60^\circ\text{C}$ selon un code couleur montrant la variation du taux d'humidité RH .

Deux pentes sont observées : le volume déposé apparent V_{dep} augmente plus rapidement avec V_0 lorsque le taux d'humidité est élevé. Au contraire, le volume dissous V_{diss} ne semble pas être affecté par le taux d'humidité. Ces résultats montrent que la dissolution du monocristal de sel n'est pas influencée par l'humidité ambiante, mais que la précipitation du sel semble l'être.

Une analyse qualitative des morphologies est nécessaire pour compléter les remarques précédentes. La figure 5.19 montre l'évolution du volume déposé apparent du dépôt en fonction de V_0 à différents taux d'humidité, et met en évidence les morphologies observées (différents symboles). Il semblerait qu'il existe un V_0 critique pour lequel au-delà de cette valeur, les morphologies ouvertes (cercles et triangles vides) ne sont plus observées, alors qu'en deçà, les trois types de morphologies coexistent. Cette valeur serait égale à $V_0^{\text{crit}} \approx 1 \mu\text{L}$ en gravité terrestre, et à $V_0^{\text{crit}} \approx 0,6 \mu\text{L}$ en micropesanteur. Par ailleurs, le taux d'humidité ne semble pas influencer la morphologie du dépôt. En effet, des morphologies ouvertes sont aussi bien retrouvées à $RH = 20\%$ qu'à $RH = 46\%$, et des morphologies fermées à $RH = 10\%$ et $RH = 30\%$.

5.4.2 Influence de la température

De même que pour RH , les volumes déposés apparents et dissous sont tracés en fonction de V_0 selon un code couleur indiquant la variation de la température. Il est légitime de penser que le volume dissous de cristal de sel augmente avec la température.

De façon étonnante, la figure 5.20 ne confirme pas cette hypothèse. En effet, pour un même volume de goutte initial V_0 , à différentes températures (par exemple, en 1 g, pour $V_0 \approx 0,25 \mu\text{L}$, à 51°C , 61°C , 71°C), le volume dissous est le même (dans ce cas précis, $V_{\text{diss}} \approx 0,01 \text{ mm}^3$). Le temps de contact du liquide avec le substrat (t_f) doit donc influencer le volume dissous. C'est ce que nous proposons de tracer sur la figure 5.21.

Pour un même volume initial de goutte, V_{diss} à $T_s = 22^\circ\text{C}$ semble être toujours égal ou supérieur à V_{diss} à $T_s \approx 60^\circ\text{C}$, alors qu'à température élevée, la solubilité du sel augmente et le volume de matière dissoute devrait augmenter. Par exemple, pour $V_0 \approx 0,6 \mu\text{L}$, V_{diss} à $T_s = T_{\text{amb}} = 22^\circ\text{C}$ est très supérieur à V_{diss} à $T_s \approx 60^\circ\text{C}$ et le temps de contact entre le liquide

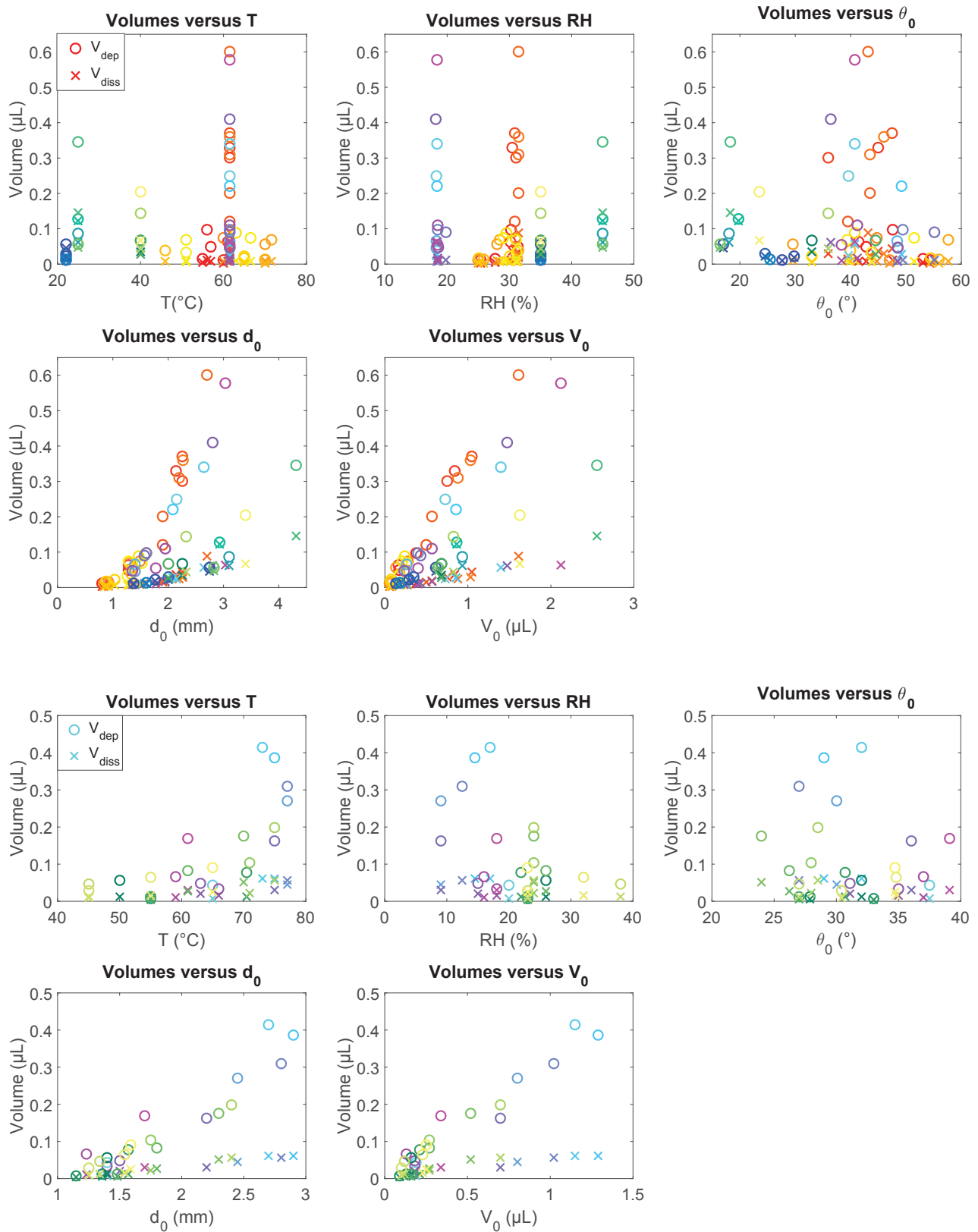


FIGURE 5.17 – Évolution des volumes déposés apparents V_{dep} (cercles) et dissous (croix) V_{diss} en fonction de T_s , RH , θ_0 , d_0 et V_0 en gravité terrestre (haut) et en micropesanteur (bas).

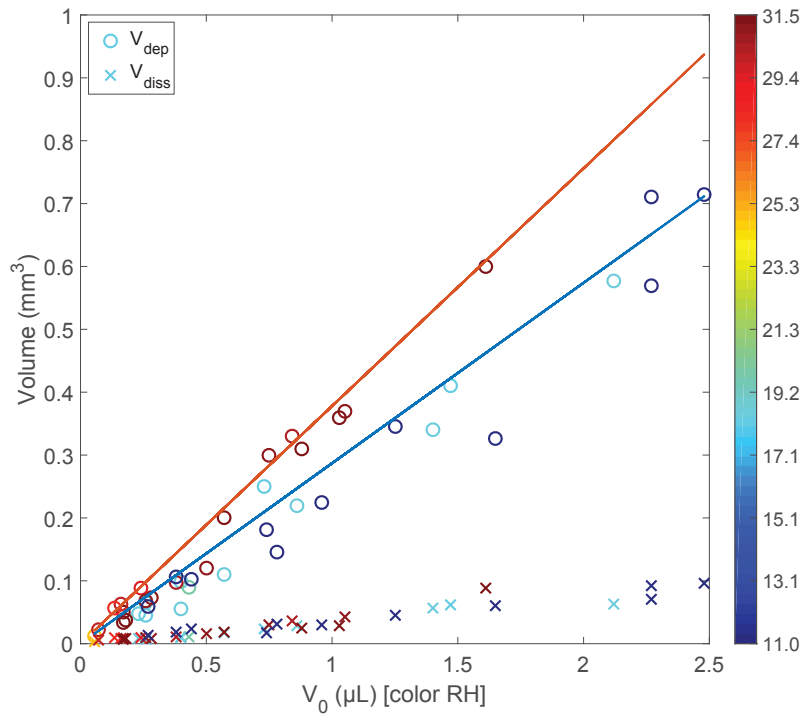


FIGURE 5.18 – Évolution des volumes déposés apparents V_{dep} et dissous V_{diss} en fonction du volume initial de la goutte V_0 à différents taux d’humidité (barre de couleur à droite) en **gravité terrestre** à $T_s = 60^\circ\text{C}$. A RH plus élevé ($RH = 30\%$), V_{dep} augmente plus vite avec V_0 .

et le solide t_f est approximativement égal à 10 fois celui à $T_s \approx 60^\circ\text{C}$. A $T_s \approx 60^\circ\text{C}$, le temps d’évaporation t_f étant plus petit qu’à $T_s \approx 20^\circ\text{C}$, ceci se traduit donc par un volume dissous aussi élevé à température ambiante que substrat chauffé. Pour que les temps d’évaporation soient comparables, il faudrait ralentir le débit d’évaporation sur substrat chauffé en, par exemple, augmentant le taux d’humidité dans la cellule.

Par ailleurs, nous remarquons que pour un volume initial de liquide, le volume dissous ne permet pas de saturer la goutte en sel. En effet, nos points de mesures sont très loin de la courbe de saturation tracée en pointillés. Il est également intéressant de noter l’importance de la diffusion des ions de sel dans l’eau lors de ces processus d’évaporation, dissolution et précipitation. En effet, à cause de sa faible vitesse à diffuser dans l’eau, le sel écranterait rapidement la surface et empêche le cristal de se dissoudre davantage.

Aussi, le volume déposé apparent à ces températures ne semble pas être influencé par la température que ce soit en $1g$ ou $0g$ (cf. figure 5.20), ce qui n’est pas le cas à température ambiante ($T_s = 22^\circ\text{C}$). En effet, V_{dep} augmente moins rapidement avec V_0 que lorsque le substrat est chauffé. Aussi, pour $V_0 \approx 0,3 \mu\text{L}$ par exemple, le rapport $V_{\text{dep}}/V_{\text{diss}}$ est proche de 1 à $T_s = 22^\circ\text{C}$ tandis qu’il est très supérieur à 1 (5, voire 10) pour les autres températures (cf. figure 5.22). Cela signifie donc que le dépôt est plus compact et non creux comme observé sur la figure 5.11.

Comme pour RH , la morphologie des dépôts est indiquée sur la figure 5.23. Les dépôts à températures plus basses ($T_s = 22^\circ\text{C}$) présentent des morphologies ouvertes et semi-ouvertes. Pour un même volume initial de goutte, le volume déposé apparent est inférieur à celui à des températures plus élevées ($T_s = 60^\circ\text{C}$ et $T_s = 70^\circ\text{C}$). Une analyse au MEB révèle que les dépôts

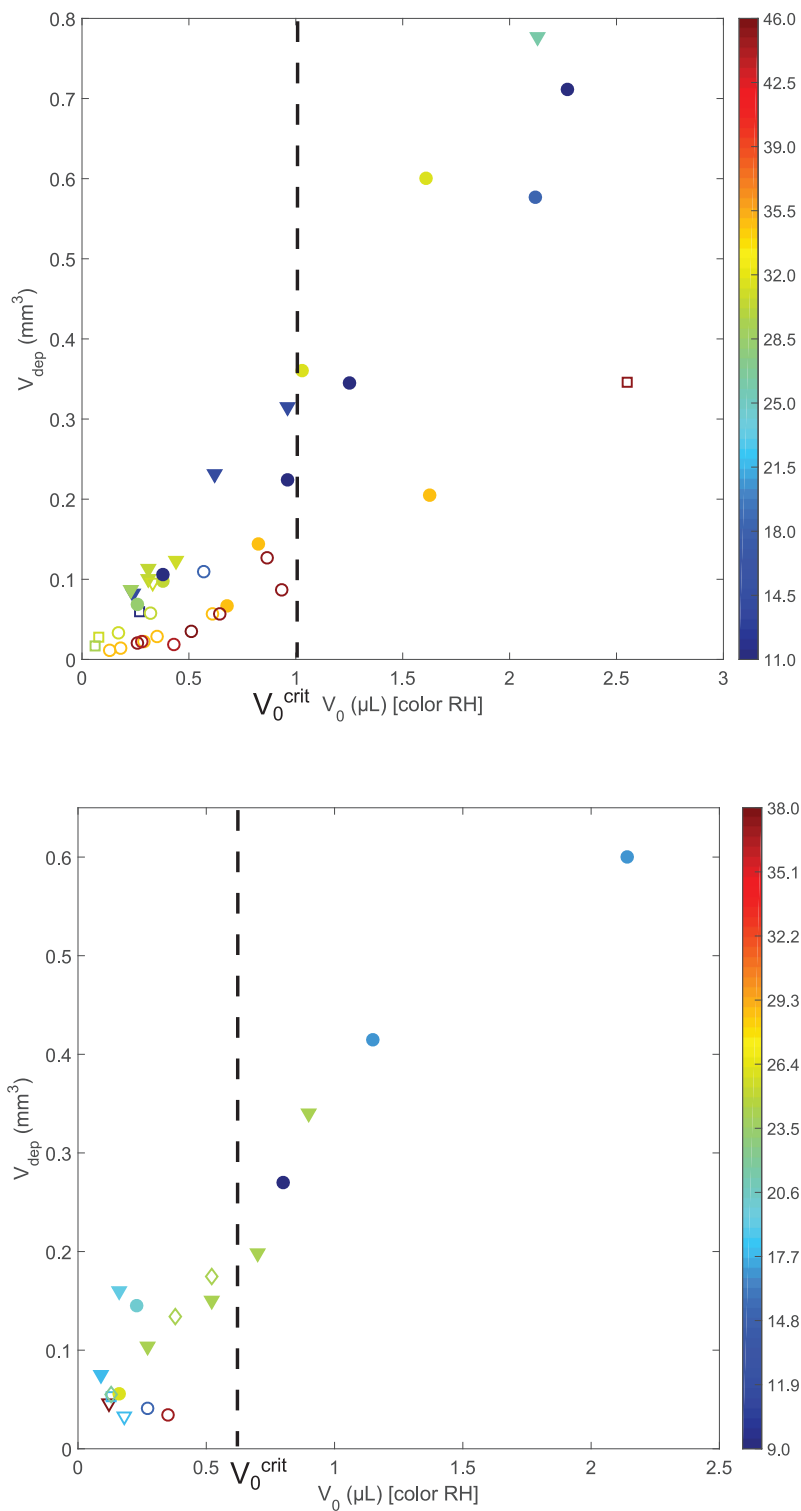


FIGURE 5.19 – Évolution du volume déposé apparent V_{dep} en fonction du volume initial de la goutte V_0 à différents taux d'humidité (barre de couleur à droite) en gravité terrestre (haut) et en apesanteur (bas). Les symboles représentent différents cristaux et morphologies : NaCl ouvert (cercle vide), NaCl fermé (cercle plein), KCl ouvert (triangle vide), KCl fermé (triangle plein), NaCl semi-ouvert (carré vide) et KCl semi-ouvert (losange vide).

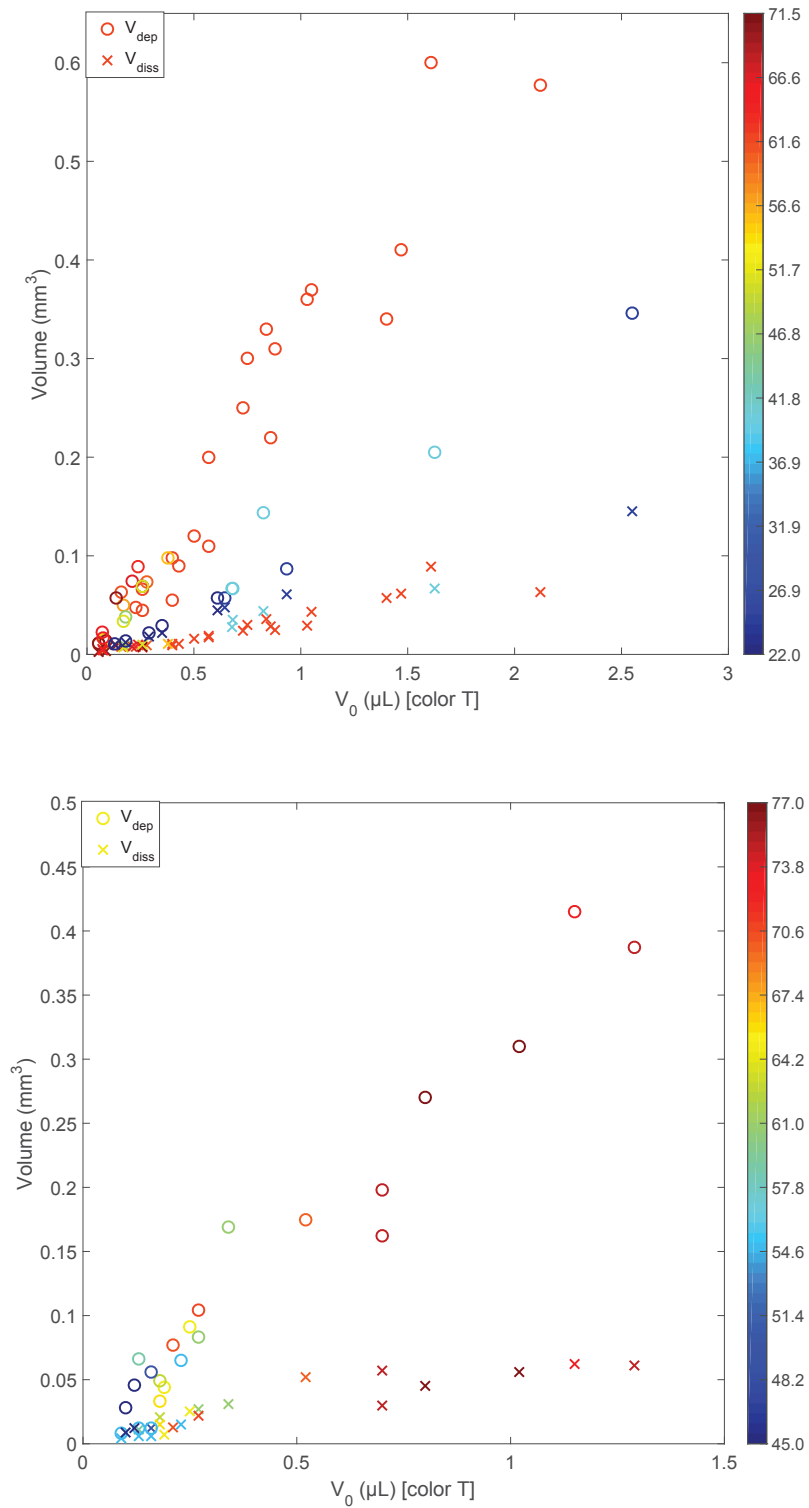


FIGURE 5.20 – Évolution des volumes déposés apparents V_{dep} et dissous V_{diss} en fonction du volume initial de la goutte V_0 à différentes températures (barre de couleur à droite) en gravité terrestre (haut) et en apesanteur (bas).

formés à plus basses températures sont plus compacts, contrairement à hautes températures où le dépôt est en forme de coque ou de tunnel.

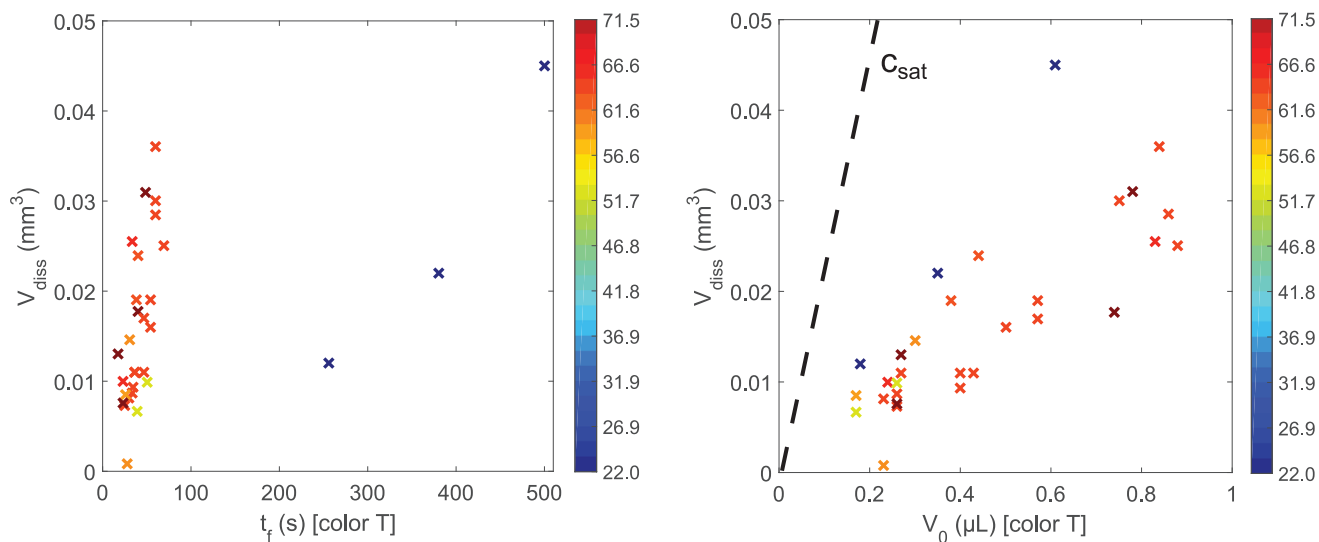


FIGURE 5.21 – Évolution du volume dissous V_{diss} en fonction du temps total d'évaporation t_f (gauche) et du volume initial de la goutte V_0 (droite). Les barres de couleurs sur la droite des graphes représentent la température du substrat T_s . La droite en pointillés noirs correspond à la courbe de saturation de l'eau en sel.

Le volume initial de la goutte V_0 et le gradient de température imposé au substrat semblent donc être les paramètres déterminants la morphologie du dépôt (ouverte, semi-ouverte ou fermée) avec un $V_0^{\text{crit}} \approx 1 \mu\text{L}$ en gravité terrestre et $V_0^{\text{crit}} \approx 0,6 \mu\text{L}$ en apesanteur. On peut également déterminer une température critique T^{crit} en dessous de laquelle les morphologies fermées ne sont pas observées : $T^{\text{crit}} \approx 22^\circ\text{C}$ en gravité terrestre. En apesanteur, cette valeur n'a pas pu être vérifiée car il n'est pas possible d'évaporer complètement des gouttes en moins de 22 s à $T_s = 22^\circ\text{C}$. Néanmoins, cette valeur critique T^{crit} semble plutôt correspondre à la température ambiante de la cellule. La morphologie dite "fermée" semble être ainsi dépendante d'un gradient thermique, responsable de la convection naturelle dans l'air ou d'un Marangoni thermique au sein de la goutte. Afin de mieux visualiser la dépendance des morphologies en fonction de V_0 et T , on trace un diagramme de phase (cf. figure 5.25), où l'on retrouve exclusivement des morphologies ouvertes à température ambiante et à $V_0 < 1 \mu\text{L}$ et des morphologies fermées à forts gradients thermiques ($\Delta T > 40^\circ\text{C}$) et à grands volumes ($V_0 > 1 \mu\text{L}$).

Pour être certains qu'aucun autre paramètre n'influence la morphologie des dépôts, V_{dep} est tracé en fonction de θ_0 sur la figure 5.24. Il ne semble pas exister de θ_0^{crit} .

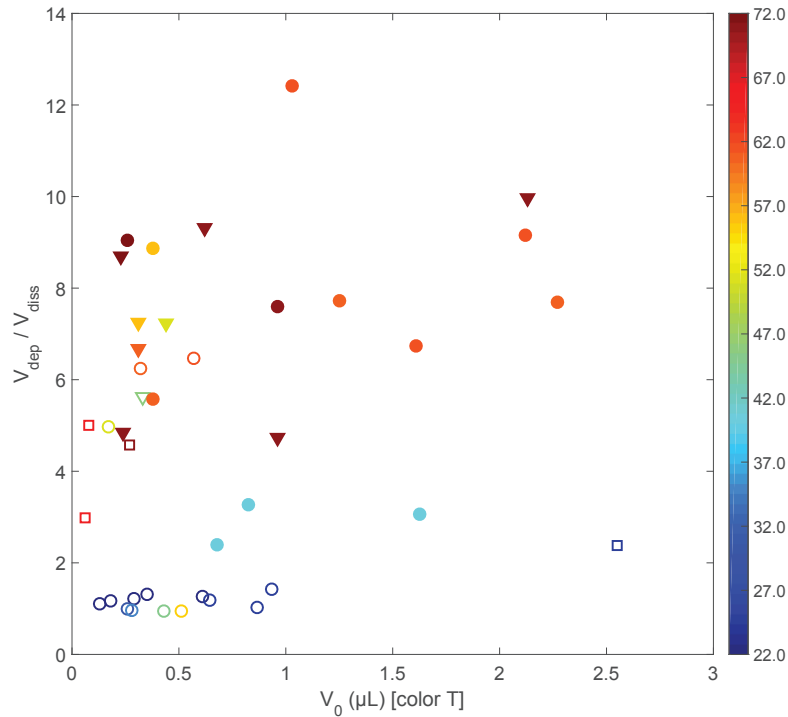


FIGURE 5.22 – Évolution du rapport $V_{\text{dep}}/V_{\text{diss}}$ en fonction du volume initial de la goutte V_0 . La barre de couleurs à droite représente la température du substrat T_s . Les symboles représentent différents cristaux et morphologies : NaCl ouvert (cercle vide), NaCl fermé (cercle plein), KCl ouvert (triangle vide), KCl fermé (triangle plein), NaCl semi-ouvert (carré vide) et KCl semi-ouvert (losange vide).

5.5 Évolution de la largeur du dépôt

La largeur du dépôt D , mesurée à l'aide du logiciel du profilomètre, est tracée sur la figure 5.26 en fonction de RH , T_s , θ_0 , d_0 , V_{dep} et V_{diss} en gravité terrestre et en microspesanteur. D augmente avec V_0 , V_{dep} et V_{diss} comme le montrent les graphes correspondants de la figure 5.26 et comme on pourrait s'y attendre géométriquement. À $T_s = T_{\text{amb}} = 22^\circ\text{C}$, la largeur du dépôt est inférieure à celle obtenue lorsque la surface est chauffée, à un volume V_0 donné. La largeur du dépôt semble donc diminuer avec la température.

La figure 5.27 montre l'évolution de la largeur du dépôt en fonction de V_{dep} en gravité terrestre et en apesanteur et met en évidence les morphologies de chaque dépôt à une température donnée. Il semblerait qu'il existe également un D critique pour lequel au-dessus de cette valeur, on retrouve seulement des dépôts fermés et en-dessous, des dépôts de morphologies différentes : $D_0^{\text{crit}} \approx 0,25$ mm en 1 g et $D_0^{\text{crit}} \approx 0,28$ mm en 0 g , valeurs quasi identiques.

Le taux d'humidité ne semble pas influencer la largeur du dépôt (cf. figure 5.28). En effet, pour une largeur D donnée, on retrouve des RH différents : par exemple, en gravité terrestre, à $D \approx 0,25$ mm, $RH = 11\%$, 30% et 45% .

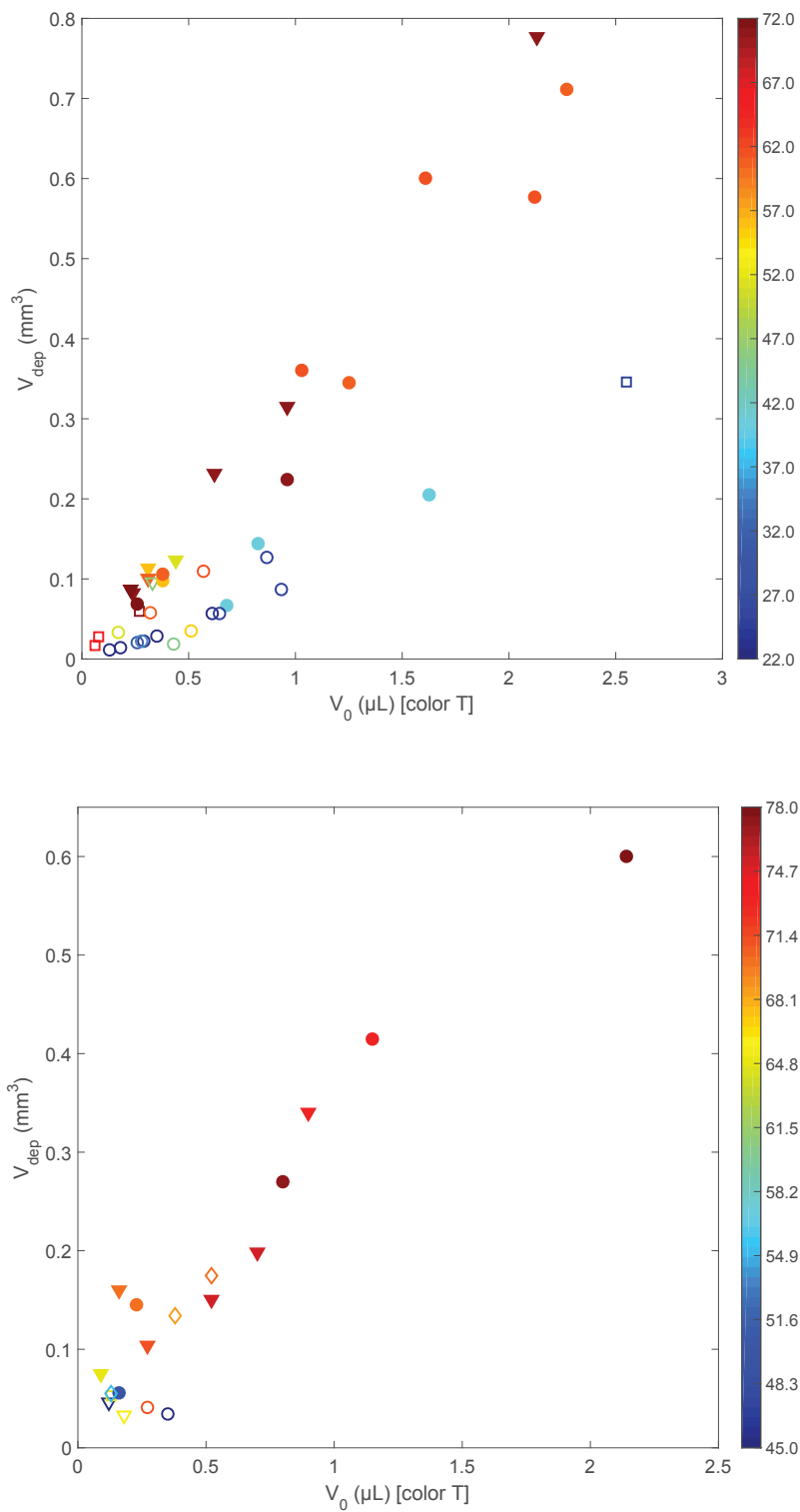


FIGURE 5.23 – Évolution du volume déposé apparent V_{dep} en fonction du volume initial de la goutte V_0 à différentes températures (barre de couleur à droite) en gravité terrestre (haut) et en apesanteur (bas). Les symboles représentent différents cristaux et morphologies : NaCl ouvert (cercle vide), NaCl fermé (cercle plein), KCl ouvert (triangle vide), KCl fermé (triangle plein), NaCl semi-ouvert (carré vide) et KCl semi-ouvert (losange vide).

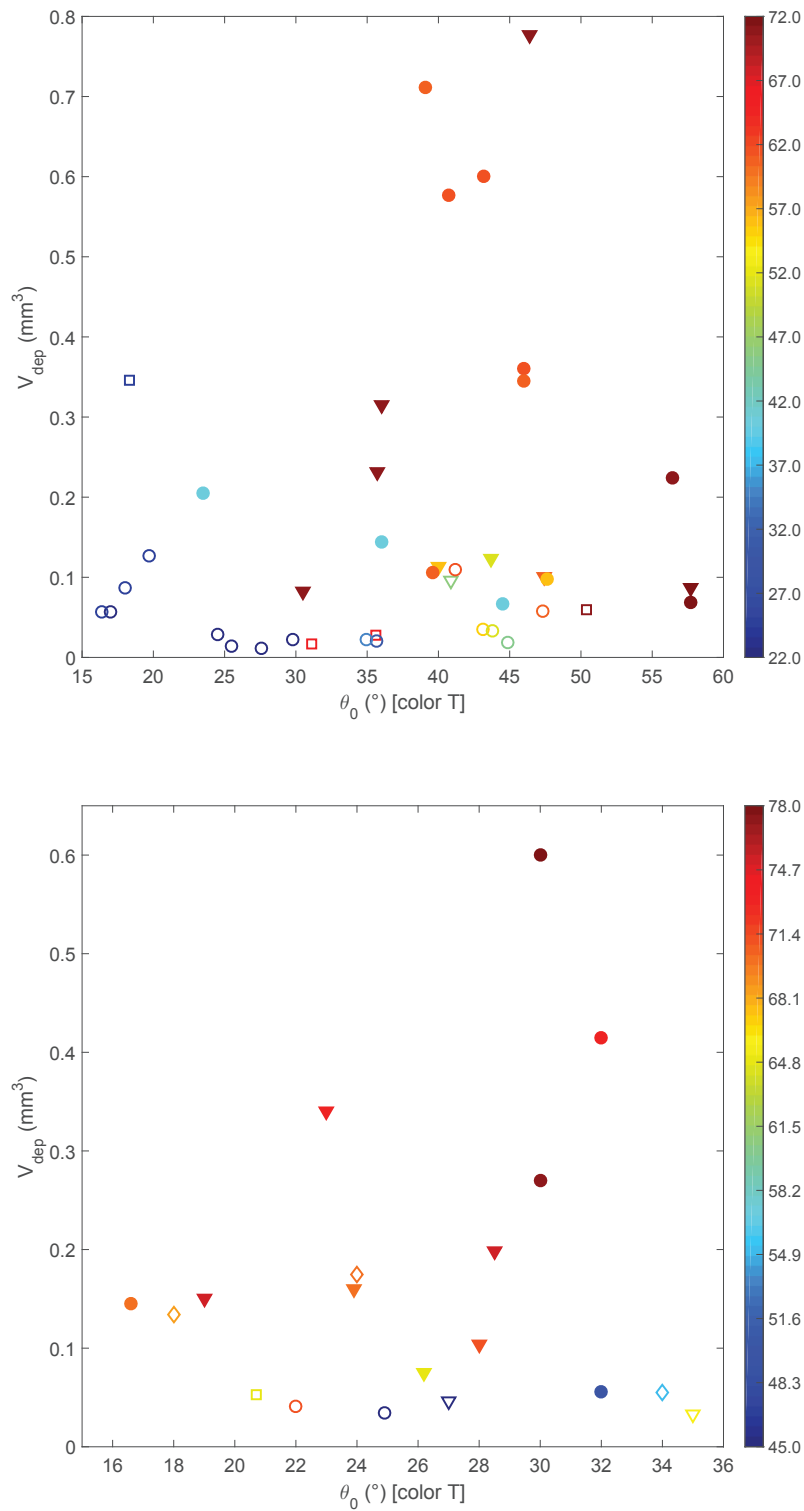


FIGURE 5.24 – Évolution du volume déposé apparent V_{dep} en fonction de l'angle de contact initial de la goutte θ_0 à différentes températures (barre de couleur à droite) en gravité terrestre (haut) et en apesanteur (bas). Les symboles représentent différents cristaux et morphologies : NaCl ouvert (cercle vide), NaCl fermé (cercle plein), KCl ouvert (triangle vide), KCl fermé (triangle plein), NaCl semi-ouvert (carré vide) et KCl semi-ouvert (losange vide).

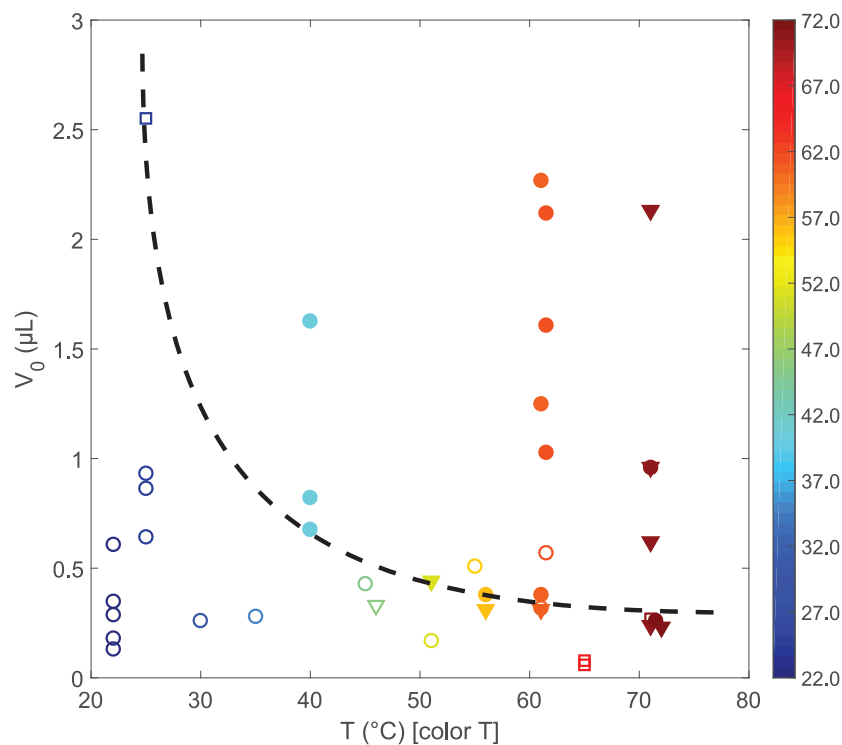


FIGURE 5.25 – Variation du volume initial de la goutte en fonction de la température du substrat. Les symboles représentent différents cristaux et morphologies : NaCl ouvert (cercle vide), NaCl fermé (cercle plein), KCl ouvert (triangle vide), KCl fermé (triangle plein) et NaCl semi-ouvert (carré vide). La ligne en pointillés noirs sépare très nettement les morphologies ouvertes et fermées obtenues respectivement à température ambiante et à $V_0 < 1 \mu\text{L}$, et à forts gradients thermiques ($\Delta T > 40^{\circ}\text{C}$) et à grands volumes ($V_0 > 1 \mu\text{L}$).

5.6 Dépôts après évaporation de gouttes salines

L'observation de dépôts périphériques après l'évaporation de gouttes salines (solution de NaCl) sur des surfaces inerte et soluble a également été étudiée et est présentée dans cette section, l'intérêt étant de comparer la topographie de la surface (dépôt et creusement) avec celle obtenue avec de l'eau pure.

5.6.1 Sur un wafer de Silicium

Au cours de l'évaporation d'une goutte saline (solution de NaCl) sur un wafer de silicium, dont la concentration en sel est égale à 70% de c_{sat} (soit à 250 g/L), à $T_s = T_{\text{amb}} = 25^{\circ}\text{C}$ et à $RH = 40\%$, il a été observé que les cristaux se forment au niveau de la ligne triple, où la concentration en sel est plus élevée, puis migrent vers le centre de la goutte (cf. figure 5.29). A la fin de l'évaporation de cette goutte saline, un amas central de cristaux est observé (cf. figure 5.30). L'emplacement initial de la goutte peut être repéré sur la figure 5.30 a grâce à la marque circulaire car sur un wafer de silicium, la ligne triple n'est pas ancrée.

Ce phénomène a été observé par Shahidzadeh *et al.* [50] lors de l'évaporation de gouttes salines sur une lame de verre (cf. figure 5.31). Les auteurs interprètent ce résultat comme suit :

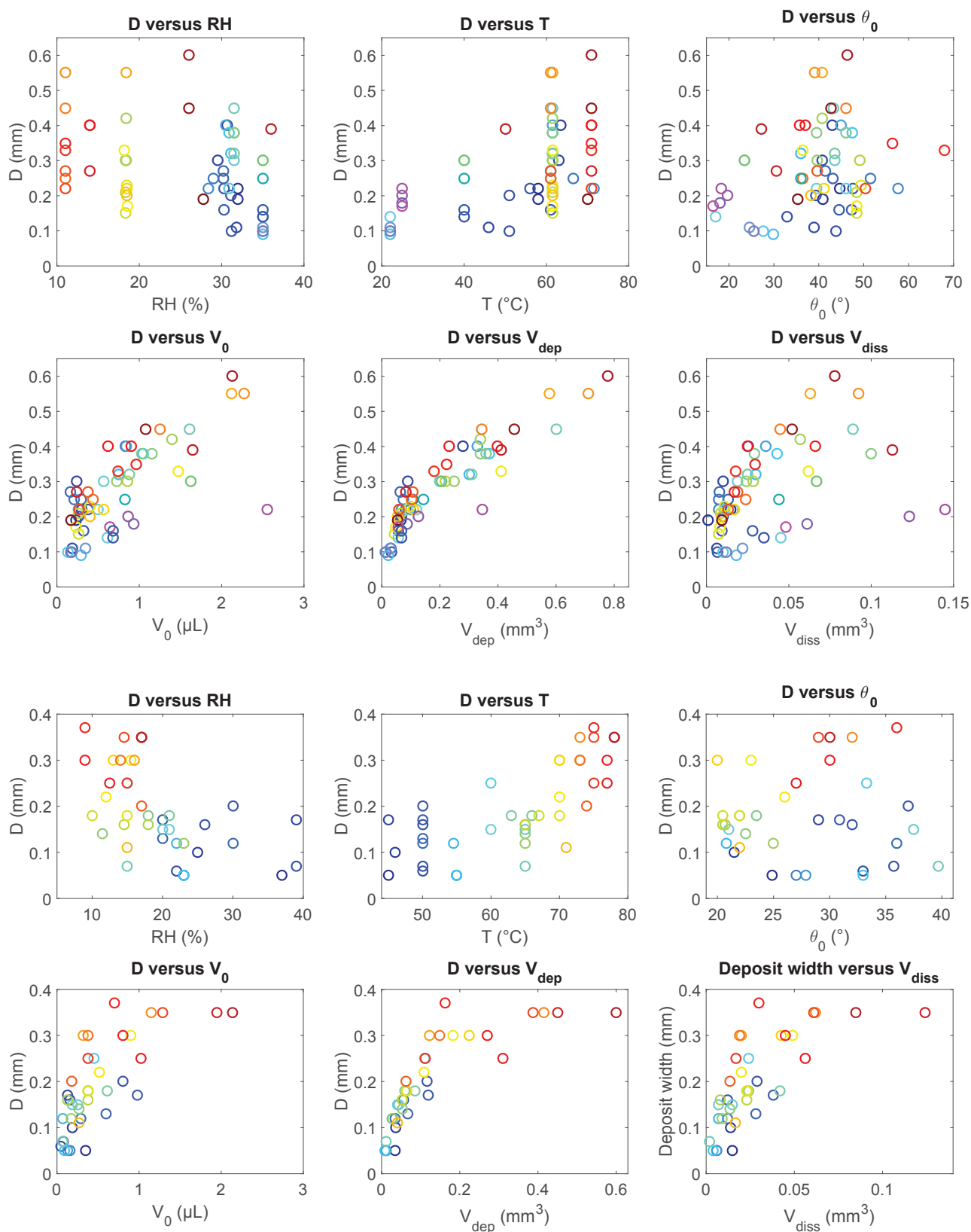


FIGURE 5.26 – Évolution de la largeur du dépôt D en fonction de RH , T_s , θ_0 , V_0 , V_{dep} et V_{diss} en gravité terrestre (haut) et en apesanteur (bas).

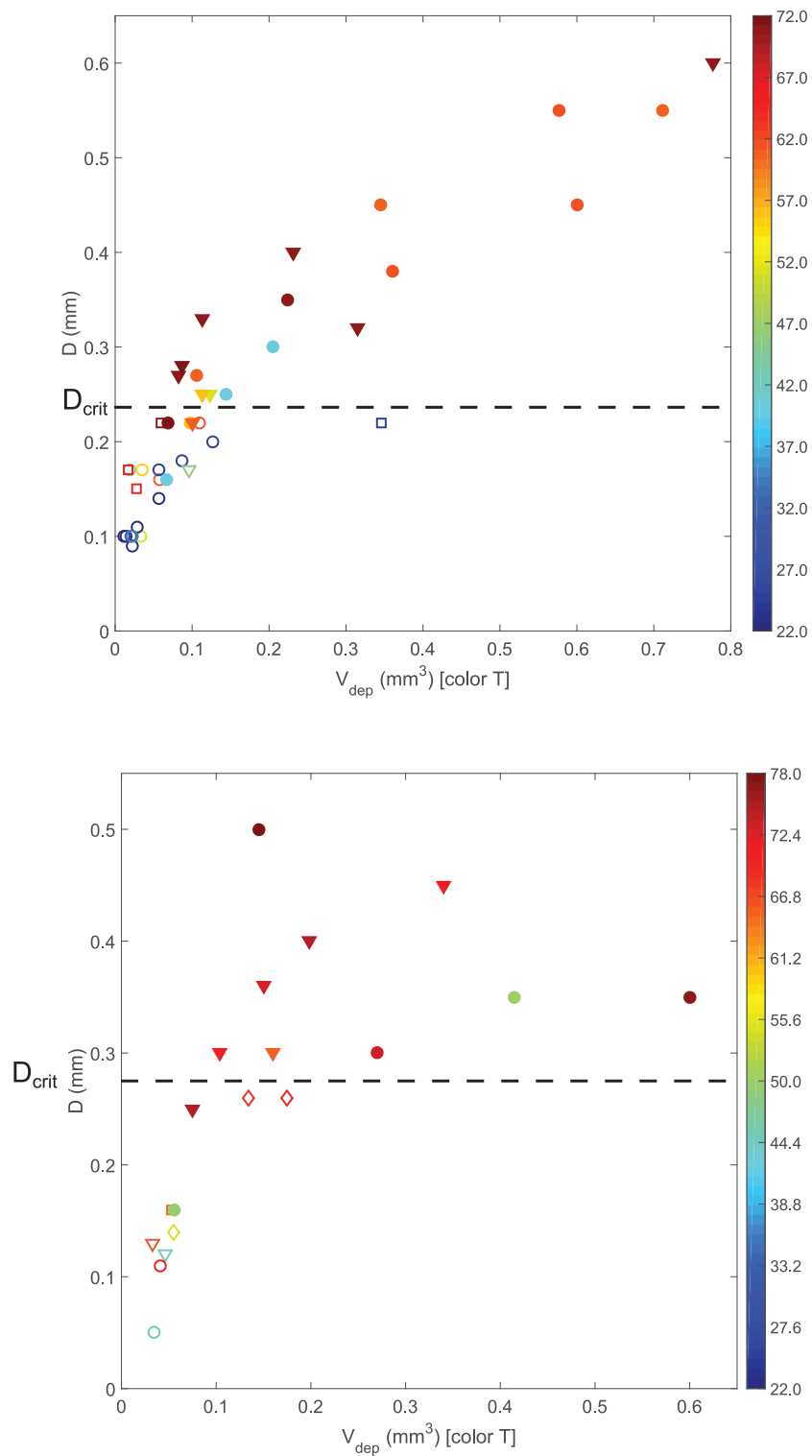


FIGURE 5.27 – Évolution de la largeur du dépôt D en fonction du volume déposé apparent V_{dep} à différentes températures (barre de couleur à droite) en gravité terrestre (haut) et en micro-pesanteur (bas). Les symboles représentent différents cristaux et morphologies : NaCl ouvert (cercle vide), NaCl fermé (cercle plein), KCl ouvert (triangle vide), KCl fermé (triangle plein), NaCl semi-ouvert (carré vide) et KCl semi-ouvert (losange vide).

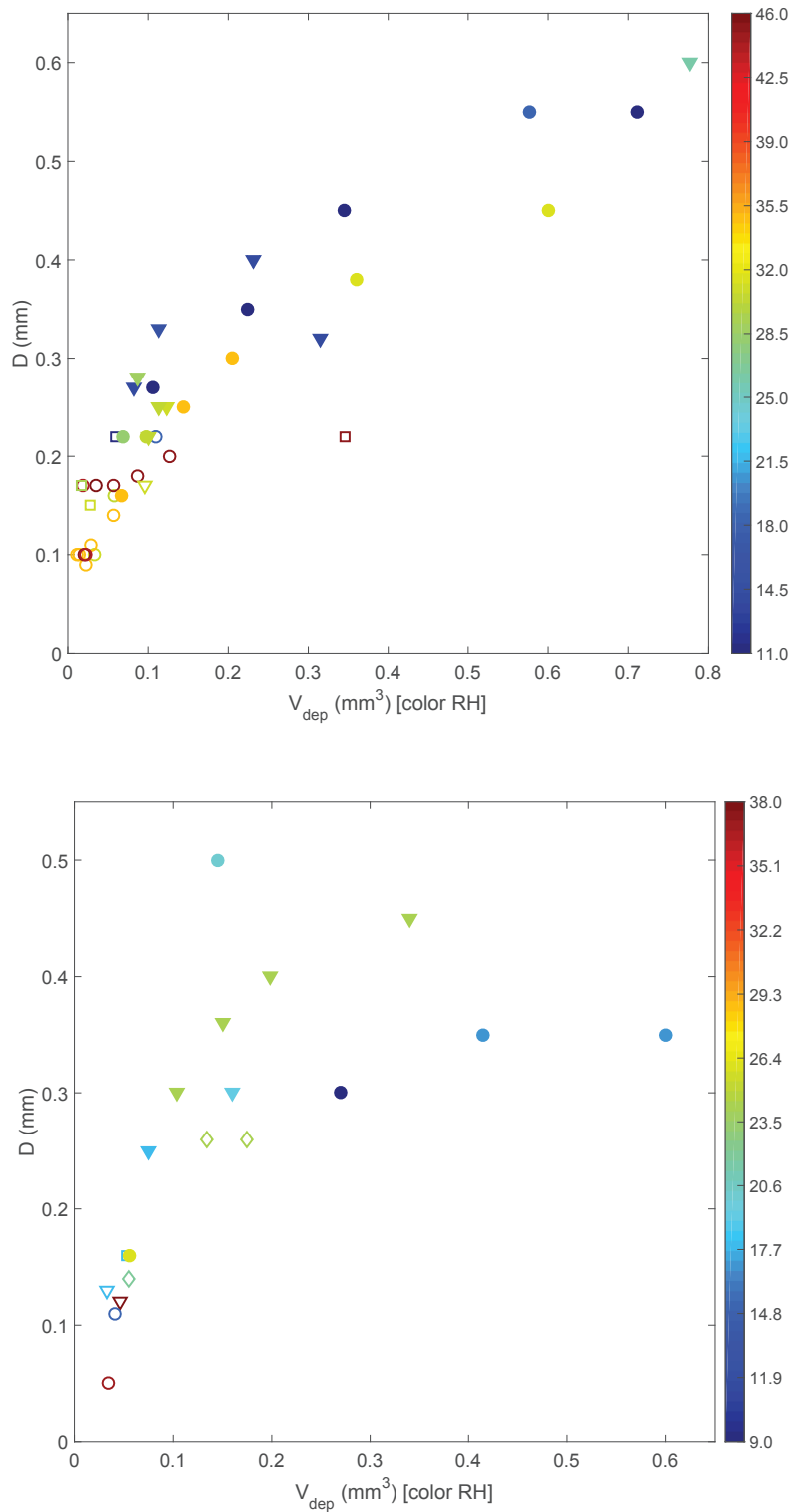


FIGURE 5.28 – Évolution de la largeur du dépôt D en fonction du volume déposé apparent V_{dep} à différents taux d'humidité (barre de couleur à droite) en gravité terrestre (haut) et en micropesanteur (bas). Les symboles représentent différents cristaux et morphologies : NaCl ouvert (cercle vide), NaCl fermé (cercle plein), KCl ouvert (triangle vide), KCl fermé (triangle plein), NaCl semi-ouvert (carré vide) et KCl semi-ouvert (losange vide).

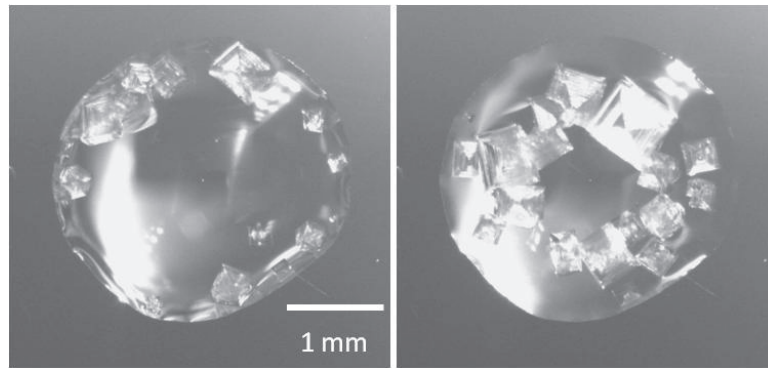


FIGURE 5.29 – Formation de cristaux de sel à la ligne triple d’une goutte saline en évaporation sur un wafer de silicium (gauche) et migration (droite) de ceux-ci vers le centre à $T_s = T_{amb} = 25^\circ\text{C}$ et à $RH = 40\%$.

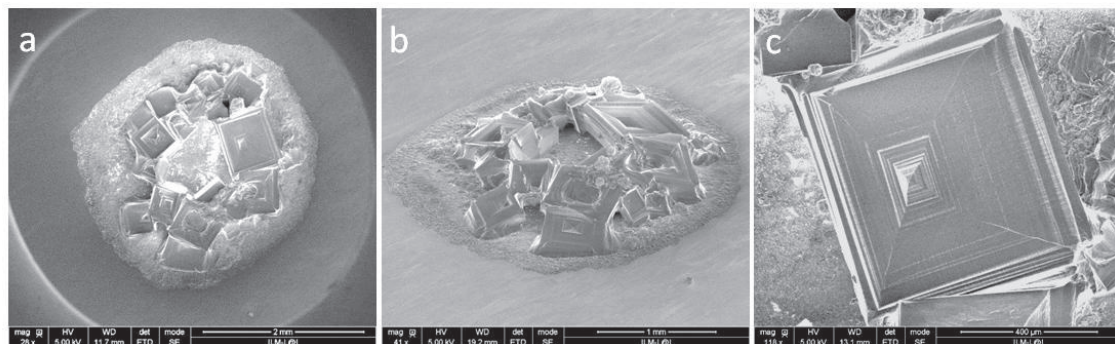


FIGURE 5.30 – Images MEB du dépôt obtenu après évaporation d’une goutte de sel sur un wafer de silicium.

lorsque la taille du cristal augmente et que l’angle de contact de la goutte diminue, ce dernier devient confiné entre la surface libre et le substrat solide. La déformation résultante de l’interface liquide-vapeur due à cette contrainte géométrique induit des forces capillaires qui poussent le cristal vers le centre de la goutte. Ce mouvement l’emporte sur l’écoulement dirigé vers l’extérieur lié à l’effet tache de café, et entraîne donc la formation d’un dépôt central en fin d’évaporation.

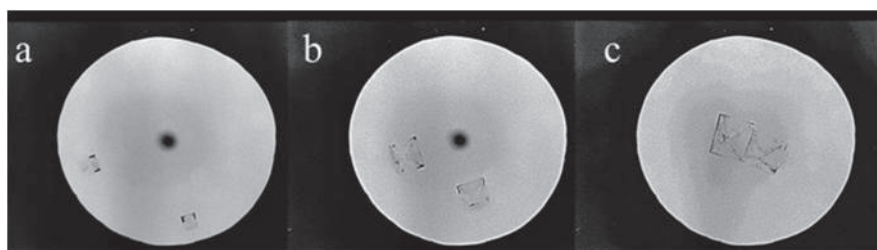


FIGURE 5.31 – Images au microscope du mouvement de cristaux de NaCl se dirigeant vers le centre de la goutte lors de l’évaporation d’une goutte de solution de NaCl sur lame de verre ($V_0 = 0,2 \mu\text{L}$) [50].

La section suivante consiste à vérifier si ces cristaux, formés à partir d’une solution saline, se forment également sur un substrat soluble et si cette surface est creusée, comme c’est le cas avec de l’eau pure.

5.6.2 Sur un monocristal de NaCl

Dans les mêmes conditions que sur le wafer de silicium ($c_{\text{sel}} = 0,7 c_{\text{sat}}$, $T_s = T_{\text{amb}} = 25^\circ\text{C}$ et $RH = 40\%$), une goutte de solution de NaCl est déposée sur un monocristal de NaCl. Le dépôt obtenu est ensuite observé au MEB (cf. figure 5.32) et au profilomètre (cf. figure 5.33). La différence entre ces deux surfaces est remarquable puisque l'effet tache de café est retrouvé, alors que sur le wafer Si, un dépôt central sous forme d'amas de cristaux était observé. La structure du dépôt est toutefois très différente. Avec de l'eau pure, des stries apparentes sur le dépôt (cf. figure 5.7 c) semblent le structurer alors qu'avec de l'eau salée, l'anneau, de forme toujours semi-toroïdale, semble beaucoup moins ordonné. L'observation au profilomètre (cf. figure 5.33) montre que la surface du cristal après l'évaporation de la goutte n'est pas creusée comme c'était le cas avec de l'eau pure. Néanmoins, la forme de la cuvette (parabolique) est retrouvée au centre de l'empreinte : les valeurs sont positives donc il s'agit bien d'un dépôt, alors qu'avec de l'eau pure, les valeurs négatives sur le profil témoignent d'un creusement (cf. figure 5.1).

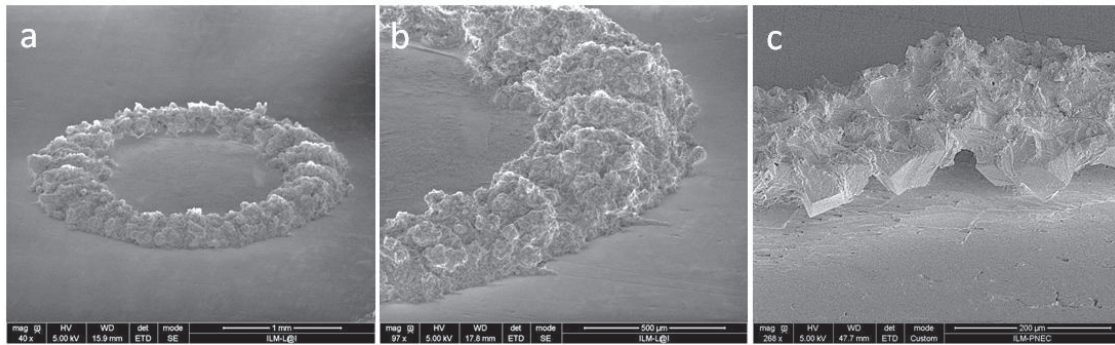


FIGURE 5.32 – Images MEB du dépôt obtenu après évaporation d'une goutte de sel sur un monocristal de NaCl.

5.7 Conclusion

Des dépôts laissés en fin d'évaporation de gouttes salines avaient été étudiés, mais nous avons pu montrer au cours de ce chapitre que l'introduction d'un substrat soluble, en particulier un monocristal de sel, conduisait à de nombreuses modifications, tant sur la surface initiale du solide qu'au niveau du dépôt formé.

Plusieurs morphologies ont été recensées et, grâce à des analyses qualitatives au MEB et quantitatives au profilomètre optique, il ressort que ces dernières sont dépendantes d'une combinaison de la température du substrat T_s et du volume initial de la goutte V_0 . Pour des petits volumes ($V_0 < 1 \mu\text{L}$) et à basse température ($T_s = 22^\circ\text{C}$), seules des morphologies dites "ouvertes" sont observées, alors qu'à plus grands volumes et à des températures T_s plus élevées, ce sont des dépôts dits "fermés" qui se forment. Pour des évaporations réalisées à température ambiante, des dépôts plus compacts que ceux dits "ouverts" ont été observés. La fermeture de la membrane entraînant la forme semi-toroïdale du dépôt serait donc dépendante de mécanismes induits par un gradient de température, tel qu'un écoulement de type Marangoni thermique. Par ailleurs, aucune différence n'est observée en apesanteur quant à la précipitation du sel et à la dissolution du substrat. Les données des dernières expériences réalisées en micropesanteur

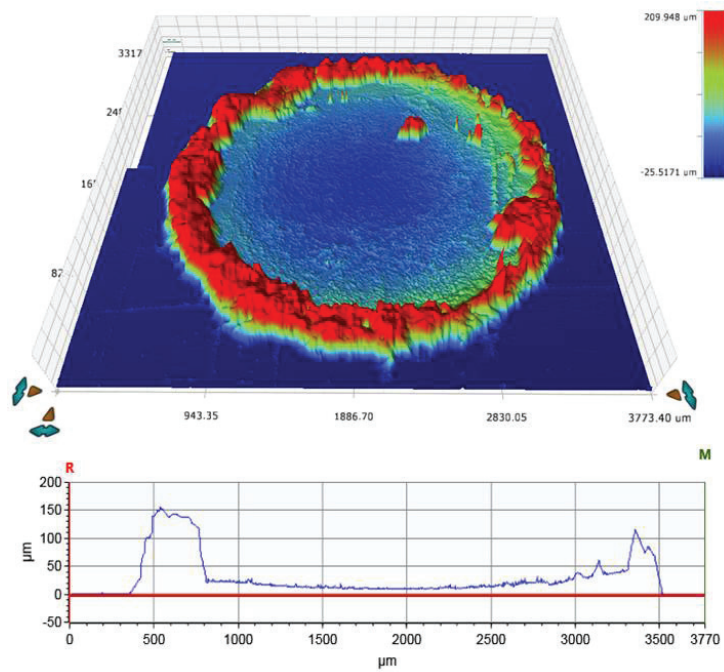


FIGURE 5.33 – Cartographie 3D (haut) du dépôt obtenu après évaporation d’une goutte de sel sur un monocristal de NaCl et profil de la surface (bas) selon un diamètre.

avec la nouvelle configuration de la cellule permettront peut-être de voir des différences, si la convection dans l’air n’était pas supprimée et si cette dernière avait une influence sur ces deux mécanismes. Des stries sont également apparentes sur les dépôts cristallins (cf. figure 5.9) mais la raison de leur formation reste encore sans réponse et leur étude est toujours en cours.

Enfin, un modèle de croissance de coque développé au cours de cette thèse a permis de confirmer nos résultats expérimentaux sur l’épaisseur constante de la membrane formée (de l’ordre de 10 μm). Cependant, le mécanisme pilotant cette longueur reste encore inconnu. Une étude plus poussée de ce modèle permettrait de déterminer le profil de la dépression du substrat après évaporation d’une goutte d’eau pure.

Conclusion et perspectives

Basée en majeure partie sur des résultats expérimentaux comparés à des modèles théoriques, semi-empiriques ou analytiques, cette thèse représente un pas de plus vers la compréhension des différents mécanismes complexes se déroulant au sein d'une goutte sessile en évaporation. En plus des phénomènes déjà présents sur une surface inerte, ce travail ajoute un degré de complexité supplémentaire, en raison de la dissolution du substrat et des mécanismes qu'elle engendre. De plus, il est la première observation expérimentale du couplage extensif dissolution-mouillage-évaporation, et où l'eau pure laisse un effet tache de café après son séchage sur une surface soluble.

Un chapitre entier est consacré à la formation de ces dépôts périphériques de type "tache de café" (cf. chapitre 5). Au cours de ce travail, nous avons étudié de façon très poussée la topographie de la surface modifiée après séchage de la goutte, et, en particulier, la morphologie de ces structures cristallines. En effet, ces dernières sont tout à fait originales, avec une zoologie inattendue, les faisant passer de la forme de parois obliques à celles de demi-tores creux. Cette dernière forme serait obtenue lorsqu'un gradient thermique est imposé. Pour confirmer cette prédiction, il faudrait sonder de façon plus précise la formation du dépôt près de la ligne triple. Nous avons également développé un modèle de croissance de cette coque, capable de déterminer l'épaisseur de la membrane formée. Ce dernier permet aussi de prévoir le creusement de la surface au cours de l'évaporation, mais cet aspect est toujours en cours d'étude.

En parallèle, l'évaporation de gouttes sur monocristaux de sel a été étudiée d'un point de vue plutôt hydrodynamique (cf. chapitre 4). L'utilisation d'un microscope confocal et de particules fluorescentes a permis de suivre les divers écoulements mis en jeu. A travers ces observations et des analyses PIV, nous avons réussi à mettre en évidence l'existence d'un point de stagnation d'origine capillaire dans une goutte en évaporation, révélant la présence d'une recirculation liée à un Marangoni solutal au sein du liquide. L'analyse détaillée du système a permis de montrer que ces mouvements convectifs rentrent en compétition avec ceux liés à un Marangoni thermique, ainsi qu'avec l'écoulement capillaire centrifuge à l'interface solide-liquide, induit par l'effet tache de café. Des expériences avec d'autres sels, de la série de Hofmeister par exemple, permettraient de faire varier la tension de surface de la goutte et de vérifier si l'inversion de l'écoulement et la formation du dépôt sont toujours observées.

Ces mécanismes internes étant très complexes, nous avons réalisé des expériences en microapesanteur à bord de l'avion ZeroG de Novespace, véritable laboratoire volant et outil très puissant permettant de recréer un environnement en apesanteur (cf. chapitre 3). En effet, en l'absence des effets de la gravité, les écoulements capillaires, masqués la plupart du temps sur

Terre, peuvent ainsi être observés. De ce fait, il est possible de déterminer leur influence sur le système en question. Plus particulièrement, dans ces conditions, l'évaporation est contrôlée par la diffusion de l'eau dans l'air, la convection libre étant supprimée. Nos résultats expérimentaux obtenus en micropesanteur et confrontés à un modèle théorique purement diffusif n'ont cependant pas permis de valider cette théorie. Avec ce modèle, le débit d'évaporation est sous-estimé, ce qui signifie qu'un autre mécanisme intervient dans la dynamique de séchage de la goutte et accélère son évaporation. La première idée a été de redimensionner notre cellule. Du fait de chauffer le disque dans sa totalité, de la convection de type Rayleigh-Bénard se développe. A cause de leur inertie, il est possible que ces cellules convectives ne s'arrêtent pas le temps d'une parabole. Par ailleurs, le modèle théorique ne prend pas en compte les écoulements internes susceptibles d'influencer le débit d'évaporation. Les données des expériences réalisées lors de la dernière campagne de vols paraboliques permettront de déterminer si cette augmentation du débit est d'origine gravitaire (convection libre dans l'air) ou capillaire. Dans ce dernier cas, la comparaison entre les expériences sur lame de verre et sur substrat soluble permettra de conclure si l'écoulement capillaire est induit par un gradient thermique ou de concentration.

La compréhension des mécanismes intervenant dans une goutte en évaporation sur une surface soluble est primordiale afin de prédire la formation de tels dépôts et le creusement des minéraux, parfois dévastateurs. C'est le cas des bâtiments, par exemple, fabriqués à partir de matériaux poreux, et qui peuvent se détériorer lorsqu'ils sont soumis aux intempéries. Leur dégradation est très souvent liée à la dissolution du sel contenu dans ces pierres et à leur cristallisation en surface (efflorescence) ou en leur sein (subflorescence). Enfin, la cristallisation du sel sous forme de dépôts polymorphiques étudié au cours de cette thèse peut s'appliquer pour d'autres matériaux ou composés chimiques, et trouver des applications dans l'industrie alimentaire ou la peinture par exemple (colorants et pigments).

Bibliographie

- [1] 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 liquid drops. *Nature*, 389(6653) :827–829, October 1997.
- [2] Jungho Park and Jooho Moon. Control of colloidal particle deposit patterns within picoliter droplets ejected by ink-jet printing. *Langmuir*, 22(8) :3506–3513, April 2006.
- [3] Sun Choi, Stefano Stassi, Albert P Pisano, and Tarek I Zohdi. Coffee-ring effect-based three dimensional patterning of micro/nanoparticle assembly with a single droplet. *Langmuir*, 26(14) :11690–11698, 2010.
- [4] Ivan I. Smalyukh, Olena V. Zribi, John C. Butler, Oleg D. Lavrentovich, and Gerard C. L. Wong. Structure and dynamics of liquid crystalline pattern formation in drying droplets of dna. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :177801, May 2006.
- [5] S. Veran-Tissoires, M. Marcoux, and M. Prat. Discrete salt crystallization at the surface of a porous medium. *Phys. Rev. Lett.*, 108 :054502, Feb 2012.
- [6] Naser Belmiloud, Amir-Hossein Tamaddon, PW Mertens, Herbert Struyf, and X Xu. Dynamics of the drying defects left by residual ultra-pure water droplets on silicon substrate. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 1(1) :P34–P39, 2012.
- [7] E. R. Dufresne, D. J. Stark, N. A. Greenblatt, J. X. Cheng, J. W. Hutchinson, L. Mahadevan, and D. A. Weitz. Dynamics of fracture in drying suspensions. *Langmuir*, 22(17) :7144–7147, August 2006.
- [8] Alvaro G. Marin, Hanneke Gelderblom, Detlef Lohse, and Jacco H. Snoeijer. Order-to-disorder transition in ring-shaped colloidal stains. *Phys. Rev. Lett.*, 107 :085502, Aug 2011.
- [9] C. C. Annarelli, J. Fornazero, J. Bert, and J. Colombani. Crack patterns in drying protein solution drops. *European Physical Journal E*, 5(5) :599–603, August 2001.
- [10] Thomas Young. An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95 :65–87, 1805.
- [11] A. M. Peters, C. Pirat, M. Sbragaglia, B. M. Borkent, M. Wessling, D. Lohse, and R. G. H. Lammertink. Cassie-baxter to wenzel state wetting transition : Scaling of the front velocity. *European Physical Journal E*, 29(4) :391–397, August 2009.
- [12] Mauro Sbragaglia, Alisia M. Peters, Christophe Pirat, Bram M. Borkent, Rob G. H. Lammertink, Matthias Wessling, and Detlef Lohse. Spontaneous breakdown of superhydrophobicity. *Physical Review Letters*, 99(15) :156001, October 2007.
- [13] D. Brutin, editor. *Droplet Wetting and Evaporation, From pure to complex fluids*. Elsevier, 2015.

- [14] D. Brutin, B. Sobac, B. Loquet, and J. Sampaol. Pattern formation in drying drops of blood. *Journal of Fluid Mechanics*, 667 :85–95, January 2011.
- [15] C. Pirat, M. Sbragaglia, A. M. Peters, B. M. Borkent, R. G. H. Lammertink, M. Wessling, and D. Lohse. Multiple time scale dynamics in the breakdown of superhydrophobicity. *Epl*, 81(6) :66002, March 2008.
- [16] Edgar Alejandro Pachon-Rodriguez, Emmanuel Guillon, Geert Houvenaghel, and Jean Colombani. Pressure solution as origin of the humid creep of a mineral material. *Physical Review E*, 84(6) :066121, December 2011.
- [17] Julien Dupas, Emilie Verneuil, Marco Ramaioli, Laurent Forny, Laurence Talini, and Francois Lequeux. Dynamic wetting on a thin film of soluble polymer : Effects of nonlinearities in the sorption isotherm. *Langmuir*, 29(40) :12572–12578, October 2013.
- [18] Cecile Monteux, Astrid Tay, Tetsuharu Narita, Yannick De Wilde, and Francois Lequeux. The role of hydration in the wetting of a soluble polymer. *Soft Matter*, 5 :3713–3717, 2009.
- [19] H. Hu and R. G. Larson. Evaporation of a sessile droplet on a substrate. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(6) :1334–1344, February 2002.
- [20] S. David, K. Sefiane, and L. Tadrast. Experimental investigation of the effect of thermal properties of the substrate in the wetting and evaporation of sessile drops. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 298(1–2) :108 – 114, 2007. {XVIIth} European Chemistry at Interfaces Conference.
- [21] B. Sobac and D. Brutin. Triple-line behavior and wettability controlled by nanocoated substrates : Influence on sessile drop evaporation. *Langmuir*, 27(24) :14999–15007, December 2011.
- [22] B. Sobac and D. Brutin. Thermal effects of the substrate on water droplet evaporation. *Physical Review E*, 86(2) :021602, August 2012.
- [23] R. N. Wenzel. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial and Engineering Chemistry*, 28 :988–994, 1936.
- [24] Antoine Diana, Martin Castillo, David Brutin, and Ted Steinberg. Sessile drop wettability in normal and reduced gravity. *Microgravity Science and Technology*, 24(3) :195–202, June 2012.
- [25] R.G Picknett and R Bexon. The evaporation of sessile or pendant drops in still air. *Journal of Colloid and Interface Science*, 61(2) :336 – 350, 1977.
- [26] John Crank. *The mathematics of diffusion*. Oxford university press, 1979.
- [27] Yuri O. Popov. Evaporative deposition patterns : Spatial dimensions of the deposit. *Phys. Rev. E*, 71 :036313, Mar 2005.
- [28] Irving Langmuir. The evaporation of small spheres. *Phys. Rev.*, 12 :368–370, Nov 1918.
- [29] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. A. Witten. Contact line deposits in an evaporating drop. *Physical Review E*, 62(1) :756–765, July 2000.
- [30] John David Jackson. *Classical electrodynamics*. Wiley, 1999.
- [31] K. S. Birdi, D. T. Vu, and A. Winter. A study of the evaporation rates of small water drops placed on a solid surface. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(9) :3702–3703, 1989.

-
- [32] B. M. Weon, J. H. Je, and C. Poulard. Convection-enhanced water evaporation. *Aip Advances*, 1(1) :012102, March 2011.
- [33] Kwan Hyoung Kang, Hee Chang Lim, Hee Woong Lee, and Sang Joon Lee. Evaporation-induced saline rayleigh convection inside a colloidal droplet. *Physics of Fluids*, 25(4) :042001, April 2013.
- [34] H. Hu and R. G. Larson. Analysis of the effects of marangoni stresses on the microflow in an evaporating sessile droplet. *Langmuir*, 21(9) :3972–3980, April 2005.
- [35] C Bouchenna, M Ait Saada, S Chikh, and L Tadrist. Flow inside evaporating water sessile drop : A numerical study. 2014.
- [36] H. Hu and R. G. Larson. Marangoni effect reverses coffee-ring depositions. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(14) :7090–7094, April 2006.
- [37] Xuefeng Xu, Jianbin Luo, and Dan Guo. Criterion for reversal of thermal marangoni flow in drying drops. *Langmuir*, 26(3) :1918–1922, 2010. PMID : 19761263.
- [38] 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, Dec 2007.
- [39] F. Girard, M. Antoni, and K. Sefiane. On the effect of marangoni flow on evaporation rates of heated water drops. *Langmuir*, 24(17) :9207–9210, 2008. PMID : 18671417.
- [40] Xuefeng Xu and Jianbin Luo. Marangoni flow in an evaporating water droplet. *Applied Physics Letters*, 91(12), 2007.
- [41] C. Monteux and F. Lequeux. Packing and sorting colloids at the contact line of a drying drop. *Langmuir*, 27(6) :2917–2922, 2011. PMID : 21294553.
- [42] Claudia N. Hoth, Pavel Schilinsky, Stelios A. Choulis, and Christoph J. Brabec. Printing highly efficient organic solar cells. *Nano Letters*, 8(9) :2806–2813, 2008. PMID : 18683989.
- [43] Katherine C. Grabar, R. Griffith. Freeman, Michael B. Hommer, and Michael J. Natan. Preparation and characterization of au colloid monolayers. *Analytical Chemistry*, 67(4) :735–743, 1995.
- [44] L. Pauchard, F. Parisse, and C. Allain. Influence of salt content on crack patterns formed through colloidal suspension desiccation. *Phys. Rev. E*, 59 :3737–3740, Mar 1999.
- [45] R. D. Deegan. Pattern formation in drying drops. *Physical Review E*, 61(1) :475–485, January 2000.
- [46] Peter J. Yunker, Tim Still, Matthew A. Lohr, and A. G. Yodh. Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions. *Nature*, 476(7360) :308–311, August 2011.
- [47] Dileep Mampallil, Julien Reboud, Rab Wilson, Douglas Wylie, David R. Klug, and Jonathan M. Cooper. Acoustic suppression of the coffee-ring effect. *Soft Matter*, 11 :7207–7213, 2015.
- [48] Viral H. Chhasatia, Abhijit S. Joshi, and Ying Sun. Effect of relative humidity on contact angle and particle deposition morphology of an evaporating colloidal drop. *Applied Physics Letters*, 97(23), 2010.

- [49] Noushine Shahidzadeh-Bonn, Salima Rafai, Daniel Bonn, and Gerard Wegdam. Salt crystallization during evaporation : Impact of interfacial properties. *Langmuir*, 24(16) :8599–8605, 2008. PMID : 18652495.
- [50] Noushine Shahidzadeh, Marthe F. L. Schut, Julie Desarnaud, Marc Prat, and Daniel Bonn. Salt stains from evaporating droplets. *Scientific Reports*, 5 :10335, May 2015.
- [51] Cari S. Dutcher, Anthony S. Wexler, and Simon L. Clegg. Surface tensions of inorganic multicomponent aqueous electrolyte solutions and melts. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(46) :12216–12230, November 2010.
- [52] Jun Zhang, Matthew K. Borg, Khellil Sefiane, and Jason M. Reese. Wetting and evaporation of salt-water nanodroplets : A molecular dynamics investigation. *Phys. Rev. E*, 92 :052403, Nov 2015.
- [53] N. Sghaier, M. Prat, and S. Ben Nasrallah. On the influence of sodium chloride concentration on equilibrium contact angle. *Chemical Engineering Journal*, 122(1–2) :47 – 53, 2006.
- [54] A. Tay, F. Lequeux, D. Bendejacq, and C. Monteux. Wetting properties of charged and uncharged polymeric coatings-effect of the osmotic pressure at the contact line. *Soft Matter*, 7 :4715–4722, 2011.
- [55] R. M. Cordeiro and T. Pakula. Behavior of evaporating droplets at nonsoluble and soluble surfaces : Modeling with molecular resolution. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(9) :4152–4161, March 2005.
- [56] F Leroy, Y Saito, S Curiotto, F Cheynis, O Pierre-Louis, and P Müller. Shape transition in nano-pits after solid-phase etching of sio2 by si islands. *Applied Physics Letters*, 106(19) :191601, 2015.
- [57] Jean Colombani and Jacques Bert. Holographic interferometry study of the dissolution and diffusion of gypsum in water. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 71(8) :1913–1920, April 2007.
- [58] David Rickard and E Lennart Sjöberg. Mixed kinetic control of calcite dissolution rates. *American Journal of Science*, 283(8) :815–830, 1983.
- [59] Michael D Vinson and Andreas Luttge. Multiple length-scale kinetics : an integrated study of calcite dissolution rates and strontium inhibition. *American Journal of Science*, 305(2) :119–146, 2005.
- [60] Jean Colombani. Measurement of the pure dissolution rate constant of a mineral in water. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 72(23) :5634–5640, December 2008.
- [61] Wajira U Andrew G. Murphy, Mirihanage, David J Browne, and Ragnvald H Mathiesen. The influence of buoyancy on aequiaxed grain nucleation and growth characteristics as observed via in situ x-radiography of al-cu alloys.
- [62] F. Carle, B. Sobac, and D. Brutin. Experimental evidence of the atmospheric convective transport contribution to sessile droplet evaporation. *Applied Physics Letters*, 102(6), 2013.
- [63] Florian Carle. *Flow motion in sessile droplets : evaporation and nanoparticles assembly*. PhD thesis, 2014. Thèse de doctorat dirigée par Brutin, David Dominique Energétique Aix-Marseille 2014.
- [64] F. Carle, B. Sobac, and D. Brutin. Hydrothermal waves on ethanol droplets evaporating under terrestrial and reduced gravity levels. *Journal of Fluid Mechanics*, 712 :614–623, 12 2012.

-
- [65] David Brutin, Zhi-Qiang Zhu, Ouamar Rahli, Jing-Chang Xie, Qiu-Sheng Liu, and Lounes Tadrist. Evaporation of ethanol drops on a heated substrate under microgravity conditions. *Microgravity Science and Technology*, 22(3) :387–395, September 2010.
- [66] D. Brutin, B. Sobac, F. Rigollet, and C. Le Niliot. Infrared visualization of thermal motion inside a sessile drop deposited onto a heated surface. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 35(3) :521–530, April 2011.
- [67] J-F Clervoy. *Microgravite. Etude et essais preliminaires a l'execution des vols paraboliques*. PhD thesis, SupAero, 1989.
- [68] N. Shahidzadeh-Bonn, S. Rafai, A. Azouni, and D. Bonn. Evaporating droplets. *Journal of Fluid Mechanics*, 549 :307–313, February 2006.
- [69] Anne-Marie Cazabat and Geoffroy Guena. Evaporation of macroscopic sessile droplets. *Soft Matter*, 6(12) :2591–2612, 2010.
- [70] F. Lequeux E. Rio, A. Daerr and L. Limat. Moving contact lines of a colloidal suspension in the presence of drying. *Langmuir*, 22(7) :3186–3191, 2006. PMID : 16548576.
- [71] B. Sobac and D. Brutin. Thermocapillary instabilities in an evaporating drop deposited onto a heated substrate. *Physics of Fluids*, 24(3) :032103, March 2012.
- [72] F. Dupas, J. Lequeux. Diffusion and evaporation control the spreading of volatile droplets onto soluble films. 2013.
- [73] Fabien Girard, Mickael Antoni, Sylvain Faure, and Annie Steinchen. Evaporation and marangoni driven convection in small heated water droplets. *Langmuir*, 22(26) :11085–11091, December 2006.
- [74] Fabien Girard, Mickael Antoni, Sylvain Faure, and Annie Steinchen. Influence of heating temperature and relative humidity in the evaporation of pinned droplets. *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects*, 323(1-3) :36–49, June 2008.
- [75] P. L. Kelly-Zion, C. J. Pursell, N. Hasbammer, B. Cardozo, K. Gaughan, and K. Nickels. Vapor distribution above an evaporating sessile drop. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 65 :165–172, October 2013.
- [76] P.L. Kelly-Zion, C.J. Pursell, S. Vaidya, and J. Batra. Evaporation of sessile drops under combined diffusion and natural convection. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 381(1–3) :31 – 36, 2011.
- [77] David Brutin, ZhiQuiang Zhu, Ouamar Rahli, JingChang Xie, QuiSheng Liu, and Lounes Tadrist. Sessile drop in microgravity : Creation, contact angle and interface. *Microgravity Science and Technology*, 21 :67–76, August 2009.
- [78] Gui Lu, Yuan-Yuan Duan, Xiao-Dong Wang, and Duu-Jong Lee. Internal flow in evaporating droplet on heated solid surface. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 54(19–20) :4437 – 4447, 2011.
- [79] Carl D. Meinhart, Steve T. Wereley, and Juan G. Santiago. A piv algorithm for estimating time-averaged velocity fields. *Journal of Fluids Engineering*, 122(2) :285–289, February 2000.
- [80] H. Hu and R. G. Larson. Analysis of the microfluid flow in an evaporating sessile droplet. *Langmuir*, 21(9) :3963–3971, April 2005.

- [81] J. R. A. Pearson. On convection cells induced by surface tension. *Journal of Fluid Mechanics*, 4(5) :489–500, 03 2006.
- [82] John R.E. Christy, Khellil Sefiane, and Euan Munro. A study of the velocity field during evaporation of sessile water and water/ethanol drops. *Journal of Bionic Engineering*, 7(4) :321 – 328, 2010.
- [83] Byung Mook Weon and Jung Ho Je. Fingering inside the coffee ring. *Phys. Rev. E*, 87 :013003, Jan 2013.
- [84] Florian Carle and David Brutin. How surface functional groups influence fracturation in nanofluid droplet dry-outs. *Langmuir*, 29(32) :9962–9966, 2013. PMID : 23902151.
- [85] Pierre Haldenwang. On kinetics and hydrodynamics related to the growth of faceted crystals. *Journal of Crystal Growth*, 96(3) :652 – 666, 1989.
- [86] AA Chernov. Step bunching and solution flow. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 5(3) :575–588, 2003.

Annexe A

Développement du modèle de coque

La conservation de la masse du liquide au sein de la goutte s'écrit :

$$\int_0^{r_{TL}} 2\pi r dr (\rho_L \partial_t h + J_s + \partial_t h_I (\rho_c - \rho_L)) = 0 \quad (\text{A.1})$$

où h est la hauteur de la goutte, J_s est le flux d'évaporation, h_I est la hauteur de l'interface liquide-solide, ρ_c et ρ_L sont respectivement les masses volumiques du solide et du liquide.

Dans le cas de solution diluée, on s'attend à ce que $\partial_t h_I$ soit petit, puisque la quantité de sel qui se dissout ou qui cristallise est aussi petite. Par ailleurs, par l'approximation des petites pentes, le flux d'évaporation s'écrit :

$$J_s = J_0 \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{r^2}{r_{TL}^2}}} \quad (\text{A.2})$$

Et $J_s = 0$ pour $r > r_{TL}$.

Avec cette même approximation des petites pentes, nous supposons que la tension de surface impose un profil parabolique à chaque instant t :

$$h(r) = h_{TL} + \frac{r_{TL}^2 - r^2}{R^2} \quad (\text{A.3})$$

où r_{TL} et h_{TL} sont respectivement la position et la hauteur du bord de la membrane (cf. figure 5.14) et R est le rayon de courbure de la goutte.

Nous supposons que la membrane croît tangentiellement à la surface de la goutte :

$$\partial_r h(r_{TL}) = \frac{\partial_t h_{TL}}{\partial_t r_{TL}} \quad (\text{A.4})$$

En combinant les équations A.3 et A.4, nous obtenons :

$$-\frac{r_{TL}}{R} = \frac{\partial_t h_{TL}}{\partial_t r_{TL}} \quad (\text{A.5})$$

En intégrant l'équation A.1, en négligeant $\partial_t h_I$ et en utilisant les équations A.2 et A.3, on peut écrire :

$$\frac{r_{TL}^2}{8} \partial_t \frac{1}{R} = -\frac{J_0}{\rho_L} \quad (\text{A.6})$$

En supposant que la membrane a une épaisseur constante notée w , on considère que toutes les molécules de sel arrivant dans la zone $r_{TL} > r > r_{TL} - ah_{TL}$ sont incorporés dans la membrane. Une analyse plus détaillée devrait résoudre le champ de diffusion local, induisant une distribution de la masse de sel apportée par le flux hydrodynamique à la fois vers la membrane, mais aussi à l'interface solide-liquide h_I .

La conservation de la masse du sel s'écrit comme suit :

$$2\pi r_{TL} w \partial_t r_{TL} = -r c_{\text{eq}}^0 \int_{r_{TL}-ah_{TL}}^{r_{TL}} 2\pi r dr \left(\partial_t h + \frac{J_s}{\rho_L} \right) \quad (\text{A.7})$$

Nous supposons ici que la concentration c_{eq}^0 du sel dans le liquide est petite et constante. Aussi, r est le volume atomique dans le solide.

En améliorant l'équation A.7 et en utilisant les équations A.5 et A.6, nous obtenons :

$$\partial_t r_{TL} = -\frac{r c_{\text{eq}}^0}{w r_{TL} \rho_L} \frac{J_0}{\rho_L} \left(-2(r_{TL}^2 - (r_{TL} - ah_{TL})^2) + \frac{1}{r_{TL}^2} (r_{TL}^4 - (r_{TL} - ah_{TL})^4) + r_{TL} \sqrt{r_{TL}^2 - (r_{TL}^2 - ah_{TL})^2} \right) \quad (\text{A.8})$$

En utilisant l'approximation $ah_{TL} \ll r_{TL}$, nous obtenons :

$$\partial_t r_{TL} = -\frac{r c_{\text{eq}}^0}{w} \frac{J_0}{\rho_L} \sqrt{2r_{TL} ah_{TL}} \quad (\text{A.9})$$

Aussi, en combinant les équations A.5 et A.6, nous obtenons :

$$\partial_t \left(h_{TL} + \frac{r_{TL}^2}{2R} \right) = -\frac{4J_0}{\rho_L} \quad (\text{A.10})$$

Ou encore :

$$h_{TL} + \frac{r_{TL}^2}{2R} = h_{TL}(0) + \frac{r_{TL}^2(0)}{2R(0)} - \frac{4J_0}{\rho_L} t \quad (\text{A.11})$$

Où $h_{TL}(0) = 0$.

En insérant l'équation A.11 dans l'équation A.9, nous obtenons finalement :

$$\partial_t r_{TL} = -\frac{rc_{\text{eq}}^0}{w} \frac{J_0}{\rho_L} \sqrt{2ar_{TL}} \sqrt{\frac{r_{TL}(0)^2}{2R(0)} - \frac{r_{TL}^2}{2R} - 4\frac{J_0}{\rho_L}t} \quad (\text{A.12})$$

Le système d'équations A.6 et A.12 pour r_{TL} et R est résolu numériquement.

En considérant la conservation de la masse pour le sel et en négligeant la diffusion, on obtient :

$$\partial_t h_I(r, t) = rc_{\text{eq}}^0 \left(\partial_t h + \frac{J_s}{\rho_L} \right) \quad (\text{A.13})$$

Donc :

$$h_I(r, t) = h_I(r, 0) + rc_{\text{eq}}^0 \left(h(r, t^*) - h(r, 0) + \int_0^{t^*} d\tau \frac{J_0}{\rho_L \sqrt{1 - \frac{r^2}{r_{TL}(\tau)^2}}} \right) \quad (\text{A.14})$$

Où t^* est tel que $r = r_{TL}(t^*) - ah_{TL}(t^*)$

Résumé

La compréhension des mécanismes pilotant la cinétique d'évaporation d'une gouttelette sessile sur un substrat inerte a notablement progressé ces dernières années. Parallèlement, la façon dont des dépôts de type « tache de café » se forment pendant l'évaporation de fluides complexes (suspension colloïdale, sang . . .) a été étudiée en détail.

Nous proposons ici d'étudier le comportement d'une goutte d'eau pure s'évaporant sur un substrat soluble. Dans cette configuration, trois phénomènes sont en interaction complexe : la dissolution/précipitation du substrat à l'interface solide-liquide, la diffusion/convection des espèces dissoutes dans la gouttelette, l'évaporation de l'eau à l'interface liquide-air. Nous avons travaillé avec des solides à dissolution rapide, des monocristaux de NaCl et KCl, à température et humidité contrôlées. Pour tester l'influence des instabilités thermo- et soluto-gravitationnelles, nous avons réalisé des expériences au sol et en micropesanteur, lors de plusieurs campagnes de vols paraboliques CNES.

Nous avons observé que la dissolution induisait un ancrage de la ligne triple au tout début de l'évaporation, conduisant à une décroissance linéaire de l'angle de contact au cours du temps. A la fin de l'évaporation, un dépôt périphérique de type « tache de café » apparaît, résultant de la migration et de la précipitation des ions de sel. L'observation de gouttesensemencées de particules fluorescentes s'évaporant sur un monocristal de sel a permis de mettre en évidence des écoulements capillaires complexes au sein de celle-ci. La morphologie des dépôts périphériques est très variée, passant continument de la forme de parois inclinées à celle de demi-tore creux, lorsque le volume initial de la goutte ou la température varient.

Abstract

Recent progresses have led to a better understanding of the mechanisms driving the evaporation kinetics of a sessile droplet of simple liquid on an inert substrate. Besides, the way coffee-stain-like deposits form during the evaporation of complex fluids (colloidal suspension, blood . . .) has now been studied in detail.

We propose here the investigation of the behavior of a pure-water drop evaporating on a soluble substrate. In this configuration, three phenomena are strongly interacting : dissolution/precipitation of the substrate at the solid-liquid interface, diffusion/convection of the dissolved species in the droplet, evaporation of water at the liquid-air interface. We have worked with fast-dissolving solids, NaCl and KCl single crystals, with controlled temperature and humidity. To test the influence of thermo-soluto-gravitational instabilities, experiments on the earth and in microgravity (CNES parabolic flights) have been carried out.

We have observed that the dissolution induces a pinning of the triple line at the early beginning of the evaporation, leading to a decrease of the contact angle linear in time. At the end of the evaporation, a peripheral deposit (coffee-ring-like) resulting from the salt migration and precipitation. The observation of drops seeded with fluorescent particles evaporating on a dissolving solid (NaCl single crystal) has highlighted complex capillary flows inside the liquid. The shape of this ring-like deposit is very diversified and vary with the substrate temperature and the initial volume of the droplet.