



HAL
open science

Amélioration des propriétés antibuée du polycarbonate transparent par traitement topographique

Nicolas Pionnier

► **To cite this version:**

Nicolas Pionnier. Amélioration des propriétés antibuée du polycarbonate transparent par traitement topographique. Autre. Université de Lyon, 2017. Français. NNT : 2017LYSEC043 . tel-02111133

HAL Id: tel-02111133

<https://theses.hal.science/tel-02111133>

Submitted on 25 Apr 2019

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 : 2017LYSEC43

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
OPÉRÉE AU SEIN DE L'ÉCOLE CENTRALE DE LYON

ÉCOLE DOCTORALE N° 34
ÉCOLE DOCTORALE MATÉRIAUX DE LYON

SPÉCIALITÉ DE DOCTORAT : SCIENCE DES MATÉRIAUX

Soutenue publiquement le 14 novembre 2017 par :

Nicolas PIONNIER

Préparée au Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes

**Amélioration des propriétés antibuée du
polycarbonate transparent par traitement
topographique**

Devant le jury composé de :

T. CZERWIEC	Professeur des Universités, Université de Lorraine	Rapporteur
J.-P. MATAS	Professeur des Universités, Université CLaude Bernard Lyon 1	Rapporteur
S. BISTAC-BROGLY	Professeur des Universités, Université de Haute-Alsace	Examineur
S. BENAYOUN	Professeur des Universités, Ecole Centrale de Lyon	Examineur
S. VALETTE	Maitre de Conférences, HDR, Ecole Centrale de Lyon	Directeur de thèse
E. CONTRAIRES	Maitre de Conférences, Ecole Centrale de Lyon	Co-directeur de thèse
V. HERBERT	Groupe PSA	Co-directeur de thèse

36 Avenue Guy de Collongue, 69134 Ecully Cedex France

Manuscrit confidentiel jusqu'au 13/11/2018

Ecole Centrale de Lyon

Résumé

Ecole Doctorale Matériaux de Lyon
Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes

Spécialité doctorale : Science des Matériaux

Amélioration des propriétés antibuée du polycarbonate transparent par traitement topographique

par Mr. Nicolas PIONNIER

La présence de buée sur des surfaces transparentes altère la transmission de la lumière. La buée est un ensemble de gouttes condensées sur une surface froide. Ces gouttes absorbent, réfléchissent et diffractent la lumière, réduisant la transparence de la surface sur laquelle elles se sont formées. Ce phénomène peut, en fonction des applications, causer des problèmes esthétiques et de sécurité. Une solution répandue dans le secteur industriel est l'utilisation de revêtements chimiques. Mais cette approche à un coût ; elle oblige à ajouter une nouvelle étape sur la chaîne de production.

Une autre solution, celle choisie durant ce doctorat, est l'approche topographique. En contrôlant la topographie par texturation de surface, les propriétés de mouillage peuvent être pilotées. Ainsi, des surfaces antibuées peuvent être développées. En fonction de la surface initiale, deux mécanismes sont possibles. Sur des surfaces hydrophiles, la création d'un film liquide uniforme remplaçant les gouttes d'eau est à privilégier. Avec ce type de film, la surface conserve de bonnes propriétés de transparence. Si la surface est plutôt hydrophobe, l'idée est de favoriser le déperlement des gouttes et ainsi d'évacuer l'eau le plus rapidement possible.

Les travaux de ce doctorat portent sur le développement d'un traitement de surface topographique par injection plastique. Ce traitement vise à supprimer l'impact optique de la buée sur les surfaces en polycarbonate transparent des phares automobiles. L'une des contraintes majeures de ces travaux est de concevoir des texturations de surfaces facilement industrialisables. Les moyens de texturations doivent être adaptés.

Mots clés : polycarbonate, buée, dispositif expérimental, vieillissement, microtexturation, ripples.

Ecole Centrale de Lyon

Résumé

Ecole Doctorale Matériaux de Lyon
Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes

PhD Specialty : Material Science

Enhancement of antifogging properties of transparent polycarbonate by topographic treatment

by Mr. Nicolas PIONNIER

The presence of dew on transparent pieces impairs light transmission. Dew is a group of droplets condensed on cold surfaces. These droplets absorb, reflect and diffract light, reducing condensation surface transparency. This can cause aesthetic or security issues. The most widely used method currently for improving transparency of surfaces covered with dew is to apply anti-fog chemical coatings. These coatings suppress the whitish opaque layer caused by condensation by reducing the surface tension of water droplets, causing them to disperse into a thin liquid sheet. However, this solution is expensive. It is adding a step in the production line.

Surface texturing offers a viable alternative to the use of chemicals. Controlling the surface topography by modifying textured allows wetting property management. This approach, chosen during this PhD thesis, allows the design of anti-fog surfaces. Depending on the surface, two droplets suppression mechanisms are possible. On hydrophilic surfaces, liquid sheet formation replacing droplets has to be favored. If the surface is hydrophobic, droplets sliding off should be increased, thus water evacuation will be faster.

Our work consists in the development of a topographical surface treatment by molding injection. The aim is to limit the optical impact of the dew on transparent polycarbonate surfaces of car headlights. The major constraint of this work is to design easy industrialized textured surfaces. Production means must be adapted.

Keywords : polycarbonate, dew, experimental setup, aging, microtexturing, ripples.

Remerciements

Mon doctorat se terminant, je souhaiterais remercier les personnes qui ont participé à sa réussite. Durant mes trois années au Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, j'ai côtoyé un grand nombre de personnes qui sont intervenues, chacune à leur échelle, dans la finalisation de ce manuscrit.

Pour commencer, je souhaiterais remercier les membres de mon jury pour avoir consacré autant de temps et d'énergie à la lecture de ce manuscrit et pour avoir accepté de faire le déplacement. Je remercie vivement Thierry Czerwiec et Jean-Philippe Matas d'avoir rapporté cette thèse. Je n'oublie pas Sophie Bistac-Brogly que je remercie également pour sa participation à ce jury.

Je souhaiterais remercier tout particulièrement mon directeur de thèse Stéphane Valette, ma co-encadrante Elise Contraires et mes nombreux, mais non moins importants, co-encadrants industriels : (par ordre d'apparition) Marc Gohlke, Rémi Berger et Vincent Herbert. Ces trois co-encadrants se sont succédé, parfois pour une courte période, mais ont chacun parfaitement joué leurs rôles. Je remercie mon armada d'encadrants qui m'ont accordé leur confiance et qui ont su me guider durant ces trois années. Ils m'ont tellement appris, tant scientifiquement qu'humainement. Je vous remercie tous chaleureusement et je tiens à vous exprimer ma profonde reconnaissance. Je tiens aussi à remercier Stéphane Valette et Elise Contraires pour leurs nombreuses remarques et suggestions qui ont contribué à la qualité de ce manuscrit.

Cette thèse ne s'est évidemment pas déroulée en vase clos. J'ai collaboré avec plusieurs intervenants du Groupe PSA, de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, de MANUTECH-USD (Saint-Etienne), de l'ITEC (Ecully) et évidemment de mon propre laboratoire.

Je remercie MANUTECH-USD d'avoir réalisé des texturations laser sur mes inserts. Je remercie aussi Mathieu Larochette et Anne Catherine Brulez pour avoir injecté mes échantillons de polycarbonate à partir des inserts texturés. Je les remercie tous deux pour leur temps et leur expertise. Mathieu a passé des journées entières à injecter des pièces avec moi. Ça nous a laissé le temps de discuter et de refaire le monde.

Je remercie Whilk Gonçalves (Groupe PSA) pour sa disponibilité et les nombreuses discussions qui ont animé ces années de travail.

En sein de mon laboratoire, les personnes à remercier sont nombreuses. Je tiens à remercier toutes les personnes que j'ai côtoyées.

Je tiens à remercier Mathieu Guibert pour son aide sur la conception et la mise en place du banc d'essai développé durant ce doctorat. Sans lui, je n'aurais sûrement jamais eu de résultats. Merci aussi à Jean Michel Vernet et Didier Roux pour leur aide concernant l'usinage des pièces. Merci à Franck Dahlem, Toni Massoud et Frederic Dubreuil pour m'avoir ouvert les portes du monde nanométrique (AFM) et à Thierry Le Mogne pour m'avoir fait découvrir l'XPS.

Pour la suite, le remerciement par bâtiment ayant fait ses preuves (voir thèse de Sabrina Hammouti), je vais reprendre cette formule.

Les bâtiments ayant changé durant ma thèse, je vais remercier en même temps ceux du H10 et du TMM. Je remercie les doctorants et les ingénieurs que j'ai côtoyés : Thibault (ingénieur), Thibaut (doctorant), Simon, Alexia, Adalberto, Nicolas, Paul, Riad, Camille, ...

Nous arrivons maintenant au D4, le bâtiment que j'ai occupé et où je connais tout le monde. Je remercie tous ces occupants.

Je remercie Bernard Beaugiraud pour son aide et son écoute et pour m'avoir partagé son expérience.

Je remercie les deux stagiaires que j'ai encadrées : Nadège Bufflier et Vinavadini Ramnarain. Merci pour leur aide précieuse.

Je remercie mon équipe constituée de Vanessa Belaud, Sabrina Hammouti, Johnny Dufils, Julie Vera et Mathieu Larochette. Ils ont tous quitté le laboratoire, mais ils ont fait partie de mon quotidien. Nous avons partagé de très bons moments. Je remercie aussi Dominique Vincentelli pour son empathie et son franc parlé. L'ambiance à l'étage aurait été bien morne sans toi.

J'ai une pensée pour mon groupe d'escalade, qui s'est étoffé au fil des années. J'ai commencé avec Estelle, puis JS, Odin, Malik et pour finir Hugo, Benjamin, Nora, Florian, Julie L.. Avec l'arrivée des derniers membres, l'escalade était plutôt devenue une excuse pour boire des coups. Mais vu l'équipe, rien de plus normal.

Je remercie Johnny Dufils (Jojo Kun) pour ses précieux conseils scientifiques. Merci Encarta! Mais aussi pour son rire communicatif, enfin la plupart du temps. Nous en avons passé des pauses café! On en a tellement fait qu'on a commencé une collection de gobelets en plastique. Qu'est-ce qu'on a pu rigoler, les sujets ne manquaient pas. Mention spéciale à la barre de faire, à Bobby, à Dimitri et évidemment à Papy (the best ever).

Je remercie Estelle (Market Chan) pour sa gentillesse et son soutien. Une fille un peu folle avec qui je ne me suis jamais ennuyé. Elle m'a appris à parler uniquement par onomatopées (pouf pouf, fiou fiou). Elle m'a toujours accompagné dans mes petites danses. Tu es une personne exceptionnelle.

J'aimerais faire une petite dédicace à la relève : Yuyu, Tut Tut et LALALA. Vous nous devez une semaine d'intégration.

Enfin merci à Alixe, Ariane, Richard, Bruno, Pierre, Olivier.

On dit que les années de thèse sont les meilleures! Je comprends pourquoi. Mais, j'espère encore passer quelques bonnes années. C'est d'ailleurs ce que je vous souhaite à tous.

Mes parents ont aussi beaucoup fait. Ils m'ont soutenu et mon remonté le moral dans les moments difficiles. Ils ont toujours écouté mes petites histoires, parfois pas si petites d'ailleurs. Heureusement que mon forfait de téléphone était illimité. Ils m'ont aussi donné de précieux conseils scientifiques ou autres. Ce doctorat marque la fin de mes études, que je n'aurais jamais pu réaliser sans eux. Merci à vous deux!

Table des matières

Résumé	iii
Remerciements	vii
Introduction	3
I Etat de l'art	7
I.1 Etude d'une goutte en contact avec une surface solide	9
I.1.1 Définition du mouillage	9
I.1.2 Influence de la topographie de surface sur la goutte	12
I.2 Description des mécanismes de formation de la buée	15
I.2.1 Conditions d'apparition de la buée	16
I.2.2 Approches thermodynamiques et cinétiques de la nucléation de la buée	19
I.2.3 Le comportement des gouttes nucléées	29
I.3 Mécanismes de contrôle de la condensation par texturation de surface	42
I.3.1 La nature comme source d'inspiration pour de nouvelles texturations antibuée	43
I.3.2 Surfaces artificielles évacuant la buée	47
I.3.3 Surfaces artificielles supprimant l'impact optique de la buée . .	53
II Matériaux et techniques expérimentales	59
II.1 Le polycarbonate, un matériau transparent couramment utilisé	61
II.1.1 Structure et synthèse chimique	61
II.1.2 Propriétés notables du polycarbonate	62
II.1.3 Modification chimique au contact de l'eau	62
II.1.4 Mise en forme et texturation indirecte du polycarbonate	63
II.2 Caractérisation topographique	64
II.2.1 Etude des topographies micrométriques par interférométrie optique	65
II.2.2 Etude de topographies submicrométriques par AFM	66
II.2.3 Imagerie des texturations par MEB	68
II.3 Caractérisation de l'impact de l'eau sur les propriétés physico-chimiques du polycarbonate	69
II.3.1 Quantification de l'absorption d'eau du polycarbonate	69
II.3.2 Etude des modifications chimiques du polycarbonate dues à la présence d'eau par XPS	70
II.4 Caractérisation du comportement des surfaces face à la présence de gouttes d'eau	71

II.4.1	Caractérisation du comportement des surfaces par dépôt de gouttes	71
II.4.2	Caractérisation du comportement des surfaces par condensation de gouttes d'eau sous MEB environnemental	73
III	Démarche expérimentale	75
1	Conception d'un dispositif expérimental pour le suivi de la formation de buée en milieu contrôlé	77
1.1	Mise en place d'un environnement contrôlé polyvalent	78
1.1.1	Création d'une enceinte adaptable	78
1.1.2	Contrôle de l'humidité relative dans l'enceinte	79
1.1.3	Contrôle de la température de l'air dans l'enceinte	80
1.1.4	Contrôle de la température de surface de l'échantillon	81
1.1.5	Vérification de la stabilité de l'environnement de l'enceinte	82
1.2	Installation d'un système d'acquisition temporel de données	85
1.2.1	Installation d'un système d'observation de la surface des échantillons	85
1.2.2	Acquisition des données environnementales de l'enceinte et des images prises par la caméra	86
2	Traitement des données expérimentales pour le suivi de la formation de buée	87
2.1	Création d'un programme de détection des gouttes par segmentation d'images	87
2.1.1	Principes généraux des différents programmes	88
2.1.2	Variations du programme de base	96
2.2	Extraction des caractéristiques des gouttes détectées	97
2.2.1	Le nombre de gouttes	97
2.2.2	La taille des gouttes	97
2.2.3	L'orientation et la circularité des gouttes	98
3	Etude sur surface de référence de l'impact de l'environnement sur la dynamique de condensation	101
3.1	Caractérisation de la surface de référence et description de la procédure expérimentale	102
3.1.1	Caractérisation de la surface de référence	102
3.1.2	Nettoyage des échantillons de polycarbonate	103
3.1.3	Détail de la procédure de condensation	103
3.2	Validation du dispositif expérimental par l'étude d'une figure de condensation	105
3.2.1	Suivi du nombre de gouttes	105
3.2.2	Suivi du taux de croissance des gouttes	106
3.2.3	Suivi de la surface de recouvrement	108
3.3	Evolution de la dynamique de condensation avec l'humidité relative	108
3.3.1	Caractérisation du taux de croissance des gouttes en fonction de l'humidité relative	109
3.3.2	Explication de l'évolution du taux de croissance avec l'humidité relative par le suivi du nombre de gouttes	110
3.3.3	Evolution de la surface de recouvrement avec l'humidité relative	112

4	Détermination sur polycarbonate de référence de l'évolution des propriétés de condensation due à la présence d'eau	115
4.1	Caractérisation des surfaces et description de la procédure expérimentale	116
4.2	Evolution de la dynamique de condensation non induite par le polycarbonate	117
4.2.1	Observation et analyse de la cause de l'évolution de la dynamique de condensation	117
4.2.2	Evolution du nombre de gouttes après déperlement en fonction de l'humidité relative	121
4.2.3	Etude du taux de croissance des gouttes après déperlement en fonction de l'humidité relative	122
4.3	Transition d'une condensation sous forme de gouttes à une condensation en film par la présence d'eau sur la surface du polycarbonate	125
4.3.1	Description du comportement du polycarbonate en contact avec de l'eau	125
4.3.2	Formation d'un film liquide due à la modification du polycarbonate	131
5	Contrôle du comportement de la buée par texturation micrométrique positive et négative	137
5.1	Description de la procédure expérimentale	138
5.2	Les texturations positives ou plots	139
5.2.1	Elaboration de réseaux de plots	139
5.2.2	Contrôle de l'organisation des gouttes de buée par la présence de plots	142
5.2.3	Impact de l'espacement entre les plots et de leur hauteur	143
5.3	Les texturations négatives ou cavités	146
5.3.1	Elaboration de réseau de cavités	146
5.3.2	Contrôle de l'organisation des gouttes de buée par la présence de cavités	148
5.3.3	Impact de l'espacement entre les cavités et de leur profondeur	151
5.4	Passage de la formation de gouttes à celle d'un film liquide par la présence de cavités non polies	154
5.4.1	Contrôle de l'organisation des gouttes de buée par la présence de cavités non polies	157
5.4.2	Impact de l'espacement entre les cavités non polies et de leur profondeur	157
6	Analyse de la modification morphologique des gouttes par structuration périodique submicrométrique de la surface du polycarbonate	163
6.1	Elaboration et caractérisation des structures	164
6.1.1	Elaboration et analyse topographique des différentes structures	164
6.1.2	Analyse fonctionnelle des structures	165
6.1.3	Préparation des tests de condensation	166
6.2	Modification de la morphologie des gouttes par la présence de rides de différentes hauteurs	166
6.2.1	Compréhension des mécanismes de déformation des gouttes	169
6.2.2	Etude de l'orientation des gouttes	171
6.3	Mise en évidence des conséquences de la présence de rides de différentes hauteurs sur la dynamique de condensation	172
6.3.1	Impact des rides sur le nombre de gouttes	172

6.3.2 Impact des rides sur la croissance des gouttes	174
Conclusion générale et perspectives	179
Références	183

Table des figures

1	Illustration des deux types de mouillage	10
2	Illustration de la méthode de calcul de la relation de Young	11
3	Graphique décrivant l'expérience de Dettre et Johnson	12
4	Illustration du modèle de Wenzel	13
5	Illustration du modèle de Cassi-Baxter	14
6	Illustration d'une goutte suspendue	15
7	Diagramme de l'air humide	18
8	Diagrammes PVT d'un gaz parfait et d'un gaz de van der Waals	19
9	Courbes de la pression réduite et de l'enthalpie libre en fonction du volume réduit pour un gaz de van der Waals	21
10	Représentation de la transition entre l'ancienne phase (vapeur) et la nouvelle phase (liquide)	22
11	Enthalpie libre en fonction du rayon du groupement de molécules d'eau	26
12	Evolution de la fréquence de nucléation en fonction de la sursaturation	27
13	Impact du substrat sur la nucléation	29
14	Courbe de la fréquence de nucléation hétérogène en fonction de l'angle de contact	30
15	Suivi du nombre de gouttes d'une figure de condensation en fonction du temps	32
16	Illustration du profil de concentration en vapeur d'eau autour d'une goutte	33
17	Illustration du chevauchement des profils de concentration en vapeur d'eau autour des gouttes d'un ensemble	34
18	Evolution des coordonnées des centres de masse des gouttes parentes et de la goutte fille durant la coalescence	36
19	Photographies de la coalescence d'une goutte	36
20	Graphiques du rayon moyen d'un ensemble de gouttes en fonction du temps	38
21	Photographies illustrant la croissance autosimilaire d'un ensemble de gouttes	39
22	Photographies illustrant l'évolution des figures de condensation en fonction de l'angle de contact du substrat	41
23	Exemple des ailes de cigales évacuant l'eau condensée par propulsion des gouttes	44
24	Tableau listant des texturations observées sur des animaux ou des plantes offrant des propriétés de condensation intéressantes	46
25	Observations microscopiques de la collecte d'eau d'une épine de cactus	47
26	Illustration d'un réseau de bosse asymétrique	49
27	Images d'une des configurations de rainures utilisées par Narhe et al. (2004) [119]	49
28	Synthèse des résultats de Narhe et al. (2004) [119]	50
29	Illustration du gradient de texturation circulaire réalisé par Zamuruyev et al. [185]	52

30	Images de la surface de silicium texturée avec un réseau de plots utilisée par Narhe et al. (2007)	53
31	Synthèse des résultats de Narhe et al. (2007) [118]	54
32	Image du réseau de pics texturé par Narhe et al. (2006) [120]	56
33	Synthèse des résultats de Narhe et al. (2006) [120]	56
34	Synthèse des texturations les plus couramment rencontrées dans la littérature	57
35	Réaction de formation de la résine PC	61
36	Molécules couramment utilisées comme absorbeurs d'UV pour le polycarbonate	62
37	Schéma de la réaction d'hydrolyse du polycarbonate	63
38	Photographies de la presse à injecter, d'un insert et d'un échantillon en polycarbonate injecté	64
39	Description du profilomètre optique	66
40	Description du microscope à force atomique	67
41	Exemples d'images obtenues par microscopie électronique à balayage	69
42	Résultats obtenus par spectrométrie photoélectronique X	71
43	Description du goniomètre utilisé pour déposer des gouttes	72
44	Image de condensation réalisée sous microscope électronique à balayage environnemental	74
1.1	Photographie et schéma d'ensemble du dispositif expérimental développé durant ces travaux de thèse	78
1.2	Photographies et schéma de l'enceinte du dispositif expérimental développé durant ces travaux de thèse	79
1.3	Graphique de la température et de l'humidité relative dans l'enceinte expérimentale démontrant la stabilité des paramètres lors du refroidissement de l'échantillon	84
1.4	Graphique de la température et de l'humidité relative dans l'enceinte expérimentale démontrant la stabilité d'un essai de condensation	85
2.1	Image brute obtenue avec le dispositif expérimental	88
2.2	Image illustrant la détection des contours de gouttes par les programmes développés durant ce doctorat	89
2.3	Image illustrant la fermeture des contours de gouttes seuillés par les programmes développés durant ce doctorat	90
2.4	Image illustrant le remplissage des contours de gouttes seuillés par les programmes développés durant ce doctorat	91
2.5	Image illustrant l'utilisation de la technique de la ligne de partage des eaux par les programmes développés durant ce doctorat	92
2.6	Image donnant le résultat de la technique de la ligne de partage des eaux utilisée par les programmes développés durant ce doctorat	93
2.7	Image illustrant la correction des erreurs générées par la technique de la ligne de partage des eaux utilisée par les programmes développés durant ce doctorat	94
2.8	Image avant la correction sur la fermeture des derniers contours obtenue par les programmes développés durant ce doctorat	95
2.9	Image finale obtenue par les programmes développés durant ce doctorat	96
2.10	Mise en évidence de l'orientation et de la circularité des gouttes détectées par les programmes développés durant ce doctorat	99

3.1	Nombre de gouttes en fonction du temps sur polycarbonate non texturé	106
3.2	Rayon moyen des gouttes en fonction du temps sur polycarbonate non texturé	107
3.3	Surface de recouvrement d'une figure de condensation en fonction du temps sur polycarbonate non texturée	108
3.4	Rayon moyen des gouttes en fonction du temps et de l'humidité relative sur polycarbonate non texturée	109
3.5	Nombre de gouttes en fonction du temps et de l'humidité relative sur polycarbonate non texturée	112
3.6	Distance minimale moyenne entre les gouttes en fonction du temps et de l'humidité relative sur polycarbonate non texturée	113
3.7	Surface de recouvrement d'une figure de condensation en fonction du temps et de l'humidité relative sur polycarbonate non texturée	113
4.1	Photographies illustrant une figure de condensation avant et après déperlement	118
4.2	Séquence de photographies illustrant le déperlement d'une goutte . . .	119
4.3	Nombre de gouttes mesuré après plusieurs déperlements successifs . .	120
4.4	Nombre de gouttes mesuré avant et après déperlements pour plusieurs humidités relatives	121
4.5	Rayon moyen des gouttes mesuré avant et après déperlements pour plusieurs humidités relatives	123
4.6	Distance minimale moyenne intergoutte mesurée avant et après déperlements pour plusieurs humidités relatives	124
4.7	Evolution de l'angle de contact et de l'absorption en eau en fonction du temps d'immersion pour le polycarbonate étudié (MAKROLON 24588)	126
4.8	Evolution de l'angle de contact et de l'absorption en eau en fonction du temps d'immersion pour le polycarbonate utilisé par notre partenaire industriel	126
4.9	Formule chimique d'un monomère de polycarbonate et détail de la réaction d'hydrolyse de ce dernier	127
4.10	Spectres XPS des composants du polycarbonate sec et immergé deux semaines	128
4.11	Images des cloques formées à la surface du polycarbonate immergé dans l'eau	129
4.12	Profils 3D et 2D des cloques formées à la surface du polycarbonate immergé dans l'eau	130
4.13	Séquence de photographies illustrant l'évolution d'une figure de condensation dans le temps pour des surfaces de polycarbonate lisses immergées une et deux semaines	132
4.14	Nombre de gouttes et distance minimale moyenne intergoutte mesurés sur surface immergée deux jours pour plusieurs humidités relatives . .	133
4.15	Rayon moyen des gouttes mesuré sur surface sèche et sur surface immergée deux jours pour plusieurs humidités relatives	134
4.16	Photographies illustrant l'étalement des gouttes et la formation rapide de grosses gouttes au niveau des défauts de surface pour des échantillons de polycarbonate immergés une et deux semaines	135
5.1	Images MEB d'une texture d'un moule utilisé et de sa réplique en polycarbonate	140

5.2	Photographie d'un échantillon de polycarbonate texturé avec un réseau carré de plots	140
5.3	Réseaux de plots observés au MEB	141
5.4	Diagramme détaillant les étapes de la condensation d'un ensemble de gouttes sur réseau carré de plots	143
5.5	Graphiques décrivant la cinétique de condensation d'un ensemble de gouttes sur des réseaux carrés de plots dont l'espacement entre les motifs varie	144
5.6	Graphiques décrivant la cinétique de condensation d'un ensemble de gouttes sur différents réseaux carrés de plots dont la hauteur des motifs varie	145
5.7	Réseaux de cavités observés au MEB	147
5.8	Diagramme détaillant les étapes de la condensation d'un ensemble de gouttes sur réseau carré de cavités	149
5.9	Croissance moyenne de gouttes individuelles entre les cavités d'un réseau carré de cavités	151
5.10	Graphiques décrivant la cinétique de condensation d'un ensemble de gouttes sur des réseaux carrés de cavités dont l'espacement entre les motifs varie	152
5.11	Schéma illustrant l'isolement possible d'une goutte entre quatre cavités en fonction de l'espacement entre les cavités	153
5.12	Graphiques décrivant la cinétique de condensation d'un ensemble de gouttes sur différents réseaux carrés de cavités dont la hauteur des motifs varie	154
5.13	Réseaux de cavités non polies observés au MEB	155
5.14	Illustration de la relaxation d'une goutte après coalescence sur surface non texturée et sur réseau de cavités non polies	156
5.15	Comparaison de la dernière étape de croissance des réseaux de cavités polis et non polis	157
5.16	Diagramme détaillant les étapes de la condensation d'un ensemble de gouttes sur réseau carré de cavités non polies	158
5.17	Graphiques décrivant la cinétique de condensation d'un ensemble de gouttes sur des réseaux carrés de cavités non polies dont l'espacement entre les motifs varie	159
5.18	Graphiques décrivant la cinétique de condensation d'un ensemble de gouttes sur différents réseaux carrés de cavités non polies dont la hauteur des motifs varie	160
6.1	Profil 3D d'une surface de polycarbonate texturée avec des ripples	164
6.2	Graphique de l'hystérèse de mouillage des échantillons texturés avec des ripples	166
6.3	Etude de la déformation et de l'orientation sur polycarbonate texturée avec des ripples	167
6.4	Etude en fonction du temps de la déformation et de l'orientation sur polycarbonate texturée avec des ripples	168
6.5	Schéma de la relaxation des gouttes sur substrat texturé avec des ripples et fixé sur un support vertical	170
6.6	Surface de recouvrement en fonction du temps sur polycarbonate texturé avec des ripples	171
6.7	Nombre de gouttes en fonction du temps pour les différentes surfaces texturées avec des ripples	173

6.8	Rayon moyen des gouttes en fonction du temps pour les différentes surfaces texturées avec des ripples	174
-----	---	-----

Liste des tableaux

1	Tableau listant des texturations observées sur des animaux ou des plantes offrant des propriétés de condensation intéressantes	45
1.1	Tableau des coefficients des abaques donnant la température de surface de l'échantillon en fonction de celle du porte-échantillon	82
3.1	Exposants χ des phases I, I _b et II des taux de croissance en fonction de l'humidité relative.	109
4.1	Tableau des exposants χ pour des surfaces de polycarbonate sèches, après déperlement et immergées	123
4.2	Tableau comparant les proportions des liaisons détectées par XPS avec le nombre théorique de liaisons du polycarbonate	128
4.3	Tableau du nombre de gouttes pour des surfaces de polycarbonate immergées une et deux semaines	134
5.1	Tableau donnant la topographie et les résultats de mouillage des six réseaux carrés de plots étudiés	141
5.2	Tableau donnant la topographie et les résultats de mouillage des six réseaux carrés de cavités étudiés	147
5.3	Tableau donnant la topographie et les résultats de mouillage des quatre réseaux carrés de cavités non polies étudiés	155
6.1	Tableau des paramètres de surface des trois échantillons texturés et de l'échantillon de référence, non texturée	165

Liste des Abréviations

AFM	A tomic F orce M icroscope (Microscope à Force Atomique)
HR	H umidité R elative
LIPSS	L aser I nduced P eriodic S urface S tructure
MEB	M icrocope E lectronique à B alayage
PC	P olycarbonate
PMMA	P olyméthacrylate de méthyle
RMN	R ésonance M agnétique N ucléaire
UV	U ltraviolet
VSI	M ode I nterféromètre V ertical
XPS	S pectrométrie P hotoélectronique X

Liste des Symboles

a	Constante du matériau correspondant aux interactions moléculaires	
b	Constante du matériau correspondant au volume molaire	
c	Concentration	
d	Distance séparant une goutte de sa voisine la plus proche (centre à centre)	m
D	Coefficient de diffusion	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
d_b	Distance séparant une goutte de sa voisine la plus proche (bord à bord)	m
D_{gt}	Dimensionnalité de la goutte	
D_{sub}	Dimensionnalité du substrat	
E	Energie libre	J
e	Epaisseur moyenne d'un film liquide homogène	m
E^*	Energie libre pour une surface texturée	J
f	Fraction de surface	
f_{resi}	Force de résistance	N
f_{rest}	Force de restauration	N
f_v	Flux de vapeur	$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$
G	Enthalpie libre	J
g	Accélération gravitationnelle	m s^{-2}
h	Hauteur	m
J	Fréquence de nucléation	$\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$
k	Constante de Boltzmann	J K^{-1}
K	Coefficient cinétique	$\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$
L	Epaisseur de l'échantillon	m
l_c	Longueur capillaire	m
L_v	Chaleur latente de vaporisation	J kg^{-1}
m	Masse	kg
M	Masse molaire	g mol^{-1}
n	Nombre de molécules	
N_p	Nombre de pixels	
p	Pression totale	Pa
p_g	Pression partielle de vapeur d'eau	Pa
Q	Coefficient d'Arrhenius	
r	Rayon d'un groupement de molécules	m
R	Rayon d'une goutte	m
R^*	Rayon d'une goutte après avoir repris une forme sphérique suite à une coalescence	m
R_b	Rayon de la surface de contact entre une goutte et le substrat sur lequel elle est située	m
R_m	Constante des gaz parfaits	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
r_w	Rugosité d'un solide selon Wenzel	

R_x	Rayon du petit axe d'une goutte non hémisphérique	m
R_y	Rayon du grand axe d'une goutte non hémisphérique	m
S	Paramètre d'étalement	
s	Espace entre motifs texturés	m
S_a	Paramètre de rugosité : Hauteur moyenne arithmétique	m
S_b	Surface de contact avec le substrat d'une goutte	m ²
S_b^f	Surface de contact avec le substrat d'une goutte après coalescence	m ²
S_c	Aire de la surface de condensation au niveau du substrat	m ²
S_i	Surface de l'interface liquide/gaz	m ²
S_q	Paramètre de rugosité : Hauteur moyenne quadratique	m
T	Température absolue	K
t	Temps	s
T_{Pech}	Température du porte-échantillon	°C
t_r	Temps de relaxation	s
T_{surf}	Température de la surface de l'échantillon	°C
u	Facteur de linéarité de la variation d'enthalpie	J kg ⁻¹ K ⁻¹
V	Volume	m ³
V_c	Volume total d'eau condensée	m ³
V_{gt}	Volume d'une goutte	m ³
V_m	Volume d'une molécule	m ³
V_{mol}	Volume molaire	m ³ mol ⁻¹
y	Fraction molaire	
α	Rapport entre la masse molaire de l'eau et celle de l'air sec	
β	Degré de sursaturation	
γ	Tension superficielle liquide/gaz	N m ⁻¹
γ_{SG}	Tension superficielle solide/gaz	N m ⁻¹
γ_{SL}	Tension superficielle solide/liquide	N m ⁻¹
δ	Rayon de la zone d'inhibition autour d'une goutte	m
ΔG	Barrière d'énergie (enthalpie libre) à franchir pour avoir nucléation	J
$\Delta\mu$	Sursaturation	
ε	Surface de recouvrement	m ²
ζ	Distance entre une goutte et l'endroit où la concentration en eau du milieu n'est plus impactée par cette goutte	m
ϑ	Angle de contact mesuré	°
ϑ^*	Angle de contact apparent pour une surface texturée	°
ϑ_a	Angle d'avancée	°
ϑ_e	Angle de contact à l'équilibre	°
ϑ_r	Angle de reculée	°
κ	Constante définissant la vitesse de croissance d'une goutte à partir du volume de la goutte	m ³ s ⁻¹
κ_R	Constante définissant la vitesse de croissance d'une goutte à partir du rayon de la goutte	m s ⁻¹
λ	Longueur d'onde	m
μ	Potentiel chimique	J mol ⁻¹
ν	Viscosité de cisaillement	Pa s ⁻¹
ξ	Largeur d'un motif texturé	m
ρ	Densité	kg m ⁻³
φ	Diamètre d'un motif texturé	m
Φ	Pourcentage de texturation	%

χ	Exposant définissant la croissance d'une goutte ou d'un ensemble de gouttes	
ψ	Humidité relative	%
ω	Humidité absolue	
ω_m	Teneur en eau	% en masse
Indices		
air_h	Air humide	
air_s	Air sec	
b	Bouffant	
c	Cavité	
cr	Critique	
eau	Eau	
eb	Ebullition	
g	Vapeur d'eau	
g,s	Eau sous forme gazeuse au niveau de la spinodale	
G_min	Minimum local de l'enthalpie libre G	
i	De la goutte numéro i	
l	Eau liquide	
l,s	Eau sous forme liquide au niveau de la spinodale	
lim	Limite	
max	Maximal	
new	Nouvel état	
old	Ancien état	
p	Plot	
p_max	Pression maximum	
p_min	Pression minimum	
s	Solide	
I, II, ...	Numéro définissant les différentes phases de croissance d'un ensemble de gouttes	
∞	« A l'infini »	
$\Delta\mu$	Prise en compte de la sursaturation	
Exposants		
(eq)	A saturation	
het	Hétérogène	
hom	Homogène	
'	Réduit	

Introduction

La buée est un ensemble de gouttes obtenu par condensation de l'humidité de l'air sur une surface froide. L'air peut être considéré comme un mélange d'air sec et de vapeur d'eau. L'eau sous forme gazeuse est invisible, mais en fonction de la température et de la pression, cette eau peut se liquéfier. Cette transformation donne notamment naissance au brouillard et aux nuages, constitués de fines gouttelettes d'eau en suspension dans l'air. Ces gouttelettes diffusent la lumière dans toutes les directions de l'espace (théorie de Mie), leur conférant un caractère opacifiant [51]. C'est ce qui donne la couleur blanche, voire grise/noire des nuages.

L'eau liquide ne reste pas forcément en suspension dans l'atmosphère. Elle peut se déposer sur toute surface suffisamment froide. L'exemple le plus marquant est la rosée. Dans ce cas, une surface froide va faciliter le changement de phase, rendant l'apparition de buée très fréquente le matin au quotidien. Ce phénomène, en apparence anodin, peut gêner. En effet, le caractère opacifiant des gouttes d'eau peut limiter la visibilité. Cela est d'autant plus vrai pour les surfaces transparentes où la présence de gouttes d'eau altère la transmission de la lumière. Il nous est tous arrivé de devoir essuyer nos vitres, nos lunettes ou notre pare-brise, la buée présente nous empêchant de voir à travers.

Les phares automobile sont aussi soumis à cette problématique. La buée va se former à l'intérieur du phare sur la vitre transparente. Ce phénomène naturel est souvent perçu par le consommateur comme un signe de mauvaise qualité. De plus, avec l'utilisation récente des lampes LED à la place des halogènes ou autres lampes dégageant une forte quantité de chaleur, la buée ne va plus disparaître en allumant les phares. Les LED produisent peu de chaleur en direction de la vitre du phare, ce qui ne permet pas l'évaporation des gouttes. La présence de ces gouttes va modifier l'orientation du faisceau lumineux, et pourrait diminuer les performances de l'éclairage et éblouir les autres usagers.

Pour éviter cela, les phares sont scellés et l'air à l'intérieur ne contient pas de vapeur d'eau ou très peu. Or, en vieillissant, les joints d'étanchéité vont perdre de leur efficacité, laissant ainsi pénétrer l'air humide. De plus, lors d'un changement d'ampoules défectueuses, le bloc phare doit être ouvert. Si cela n'est pas fait correctement, de l'air humide peut s'infiltrer dans le phare. Une fois que l'humidité dans le phare dépasse une certaine valeur, de la buée peut apparaître sur la surface transparente. Si la température extérieure est faible, cette surface en contact direct avec l'atmosphère va être davantage refroidie que les autres parois internes du phare.

La buée formée dans les phares automobile pose donc des problèmes esthétiques, voire de visibilité. Pour supprimer totalement la formation de gouttes de buée, les phares sont traités avec un enduit chimique hydrophile invisible, transformant l'ensemble des gouttes d'eau en film liquide uniforme préservant la transparence de la vitre. Cependant, la pose d'un revêtement chimique coûte cher, car il nécessite une étape supplémentaire à la fabrication des phares. Cette solution n'est pas pérenne ni écologique. L'efficacité du revêtement se dégrade dans le temps. Il faut donc le renouveler périodiquement.

L'objectif de ces travaux de doctorat, en partenariat avec le Groupe PSA, est de développer un traitement topographique limitant l'impact optique de la buée sur les vitres de phares automobile. Cela consiste à texturer la pièce transparente du phare au moment de sa mise en forme afin de modifier ses paramètres de mouillage. Cette solution est moins coûteuse, plus pérenne et plus écologique, car elle supprime l'étape supplémentaire de traitement chimique. Tant que la texture n'est pas altérée ou encrassée, elle conservera toute son efficacité. L'intérieur des phares étant peu manipulé, la durée de vie d'une texture à cet endroit peut-être relativement longue.

Le contexte de cette thèse impose un grand nombre de contraintes quant à l'élaboration du traitement topographique. Le matériau ne doit pas être modifié. Nous avons porté notre étude sur le matériau utilisé pour les vitres des phares automobile avant : le polycarbonate. De plus, ces vitres sont réalisées par injection plastique et la texture doit être répliquée durant cette étape de fabrication. L'entreprise partenaire souhaite une solution rapidement applicable sur leurs véhicules. L'idée est de texturer le moule en acier utilisé pour l'injection plastique avec un laser femtoseconde ou une microforeuse afin de produire directement des vitres de phare texturées. Le laser et la microforeuse ont été choisis, car ce sont des procédés facilement industrialisables, en cohérence avec le cadre très appliqué de ces travaux de recherche.

Du fait des contraintes sur les moyens de texturation, les dimensions des motifs réalisables ne permettent pas d'avoir une surface texturée parfaitement transparente. En effet, les textures vont, elles aussi, dégrader la transmission de la lumière. Ces travaux de doctorat se sont ainsi concentrés sur l'aspect buée et non sur l'aspect optique de la texturation.

De précédents travaux ont mis en évidence certains mécanismes d'interaction texture/buée. Pour éviter la présence de gouttes d'eau, deux méthodes sont théoriquement envisageables : la formation d'un film liquide uniforme correspondant, en général, à une surface plutôt hydrophile et le décrochage rapide des gouttes correspondant à un caractère hydrophobe. En accélérant le décrochage des gouttes, elles vont pouvoir déperler le long de la surface et entraîner avec elles d'autres gouttes sur leur passage.

Ces deux méthodes se retrouvent dans la nature. Des animaux ont développé des surfaces super-hydrophobes éjectant les gouttes d'eau s'y formant. D'autres espèces favorisent plutôt la collecte et le transport de l'eau. Les surfaces sont alors hydrophiles et possèdent des gradients de mouillabilité. En étudiant ces espèces, des chercheurs comme Malik et al., Guo et al. et Wisdom et al. ont découvert un certain nombre de texturations de surface communes et ayant une fonction propre [101, 177, 69]. D'autres chercheurs ont alors tenté de reproduire artificiellement ces structures. Ces dernières sont très efficaces dans le monde animal et végétal, mais sont difficilement applicables en industrie, car trop complexes ou couplées à une chimie de surface particulière.

Les travaux présentés ici consistent à retrouver des effets de filmification ou de déperlement des gouttes de buée, tout en tenant compte des contraintes et des moyens industriels.

Ce travail utilise le mouillage pour étudier l'effet de la texturation d'une surface sur la formation de buée. Dans le cas du mouillage, la goutte d'eau est déposée sur la surface et ne se forme pas directement dessus, comme pour la buée. Malgré cette différence, le comportement d'une goutte de buée peut se rapprocher, en certains points, de celui d'une goutte posée. Les modèles de Wenzel et de Cassie-Baxter, détaillés dans l'état de l'art, décrivent les grandes lignes de l'interaction entre une goutte posée et une surface texturée. La connaissance de ces modèles est importante pour réussir à modifier par la texturation le comportement des gouttes condensées.

Comprendre la formation et la croissance de la buée permet de cibler les texturations adéquates à notre problématique. Les études sur la nucléation d'une phase liquide à partir d'une première phase gazeuse effectuées par Kaischew, Stranski, Turnbull et bien d'autres dans les années 1934-1949 permettent de bien cerner les processus de formation des gouttes [34]. Ensuite, les travaux de certains chercheurs comme Beyens et ses partenaires et Macner et al. apportent beaucoup à l'étude de la croissance des gouttes [10, 99]. Ils définissent les différentes étapes de la croissance d'un ensemble de gouttes en observant l'évolution des gouttes condensées en fonction du temps. Les lois de croissance qui ont été définies dépendent de la topographie de surface et de la

proximité des gouttes entre elles. Castillo et al. [29] ont aussi montré que l'environnement et notamment l'humidité relative du milieu influence la croissance.

La première partie de ce manuscrit dresse un état de l'art du mouillage entre une goutte déposée et des surfaces rugueuses ou texturées. La nucléation et la croissance de gouttes de buée y sont aussi décrites. Cette partie se termine par une synthèse des différentes textures naturelles et artificielles, présentes dans la littérature. Les texturations données ne constituent pas une liste exhaustive, mais plutôt un aperçu de ce qui existe, avec leurs points communs et leurs différences.

La deuxième partie regroupe la description du matériau utilisé, le polycarbonate, et les techniques expérimentales relatives aux analyses effectuées. Différentes techniques de caractérisation topographique, chimique et de fonctionnalisation y sont décrites.

La dernière partie synthétise la démarche expérimentale suivie durant ces travaux. Cette partie se divise en six chapitres, chacun détaillant un point précis du travail réalisé. Pour suivre l'apparition et la croissance d'un ensemble de gouttes de buée, ces travaux ont débuté par la conception et la réalisation d'un dispositif expérimental adapté. Une description détaillée de l'appareil ainsi que de ces enjeux est donnée dans le chapitre 1. L'objectif était de développer une enceinte dont l'environnement est piloté en température et en humidité relative. En contrôlant l'atmosphère, il est possible d'approfondir l'impact du milieu sur la condensation. L'échantillon est placé sur un support refroidit, lui-même placé dans l'enceinte. La buée est obtenue en diminuant la température de l'échantillon sous sa température d'apparition. Cette buée est filmée à l'aide d'une caméra vidéo et d'un système d'éclairage adapté.

Une fois les images de condensation obtenues, un ensemble de programmes de détection de gouttes a dû être développé afin de récupérer un maximum d'informations des gouttes observées. Ces travaux d'analyse des images expérimentales correspondent au chapitre 2. Les images vont être binarisées et les gouttes vont ressortir en blanc sur fond noir. Grâce à cette technique, la taille, la position et la géométrie des gouttes peuvent être récupérées.

Le chapitre 3 porte sur l'étude de l'évolution de la dynamique de condensation d'un ensemble de gouttes condensées en fonction de l'humidité relative. Les objectifs de ce chapitre sont de valider le dispositif expérimental et les programmes de détection, en comparant nos résultats obtenus sur surface de polycarbonate non texturée avec la littérature. Cette étude permet aussi d'approfondir les travaux sur l'impact de l'humidité relative réalisés par Castillo et al.. Les phares automobile sont soumis, durant leur utilisation, à des environnements extérieurs variables. Il est donc primordial, pour concevoir une texturation optimale, de comprendre comment l'environnement modifie la formation et la croissance des gouttes.

L'atmosphère n'est pas le seul paramètre pouvant impacter la buée. Le polycarbonate lui-même évolue avec le temps et modifie ainsi ses propriétés de mouillage. Les gouttes d'eau à sa surface peuvent apporter des particules étrangères, pouvant créer de nouveaux sites de nucléation. De plus, le polycarbonate absorbe de l'eau lorsqu'il est en contact avec un milieu humide (comme une goutte d'eau ou l'humidité de l'air). Le polycarbonate devient ainsi de plus en plus hydrophile, ce qui modifie grandement le comportement des gouttes d'eau condensées sur sa surface. Le chapitre 4 vise à caractériser l'évolution au cours du temps des propriétés de la surface de polycarbonate soumise à un environnement humide et de relier cette caractérisation aux variations des propriétés de condensation. C'est encore une fois, un sujet important. Pour concevoir une texturation antibuée adaptée, le phénomène de condensation sur polycarbonate doit être intégralement compris.

Le chapitre 5 est la première étude sur des surfaces de polycarbonate texturées. Il regroupe deux types de textures micrométriques : les textures positives (ou réseau de plots) et les textures négatives (ou réseau de cavités). Pour ces deux familles, une étude paramétrique a été réalisée. En faisant varier les diamètres et les hauteurs/profondeurs des motifs ainsi que l'espacement entre eux, l'impact de chacun de ces paramètres peut être mis en évidence. Ainsi, la combinaison optimale qui doit être utilisée pour répondre au maximum à notre cahier des charges va pouvoir être déterminée.

Le dernier chapitre présente une texture submicrométrique réalisée par réplique d'un moule texturé par laser femtoseconde. Cette texture est la plus fine réalisée durant ces travaux. Elle représente un réseau d'ondulations périodiques orientées suivant une direction préférentielle. On appelle ces structures des LIPSS (Laser Induced Periodic Surface Structures) ou ripples. L'avantage de ces structures est qu'elles sont peu visibles à l'œil nu. Ce chapitre regroupe les recherches faites sur l'impact de ces structures sur la buée. La géométrie et la dynamique de croissance des gouttes ont ainsi été suivies en fonction du temps.

Pour finir, les principaux résultats sont résumés et les perspectives sont évoquées, dans la conclusion générale de ce manuscrit.

Première partie

Etat de l'art

I.1 Etude d'une goutte en contact avec une surface solide

Cette partie se divise en trois sections. La formation et la croissance de buée vont être introduites dans la deuxième section. La troisième va établir une liste de texturations naturelles et artificielles, contribuant à l'obtention d'une surface antibuée. Mais avant d'étudier la buée, les mécanismes de base d'une goutte posée sur une surface solide doivent être appréhendés. Ce phénomène a largement été étudié [105, 134, 106, 27, 22, 59, 58, 133] et fait partie d'un domaine plus large appelé mouillage.

I.1.1 Définition du mouillage

Les phénomènes de mouillage dépendent de la tension superficielle [22, 59, 7, 179, 27]. Cette notion doit être définie.

La tension superficielle

La tension superficielle définit l'interface entre une phase liquide et une phase gazeuse. Dans un liquide, les molécules désordonnées s'attirent [59, 27]. Une molécule est donc énergétiquement stable quand elle est entourée par d'autres molécules du liquide, les interactions de ces dernières se compensant [22]. Les molécules au niveau de l'interface liquide-gaz ne peuvent pas être encerclées, car une partie de leur surface interagit avec la phase gazeuse. Afin de se stabiliser, ces molécules d'interface cherchent à minimiser leur surface de contact avec le gaz [59]. C'est pour cette raison que les liquides ajustent leur forme. Ils cherchent à minimiser l'aire de leur interface. La sphère étant la forme possédant la surface la plus faible pour un volume donné, les gouttes prennent une forme sphérique.

La tension superficielle γ est donc l'énergie libre E à fournir pour augmenter la surface d'interface S_i d'une unité d'aire [22]. L'équation correspondante est l'équation 1. L'unité employée pour γ est le Newton par mètre (N/m) (S.I.).

$$\gamma = \left(\frac{\partial E}{\partial S_i} \right)_{T, n_i} \quad (1)$$

Deux types de mouillage

La tension superficielle appréhendée, le mouillage peut être défini. Le mouillage est l'étude de l'étalement d'un liquide déposé sur un substrat solide ou liquide [59]. Il représente le comportement d'une phase liquide au contact de deux autres phases : la phase sur laquelle le liquide a été déposé et la phase environnante [22, 59, 7, 179].

Dans ce doctorat, seules les interactions d'un liquide posé sur une surface solide dans un environnement gazeux vont être étudiées. Ainsi, deux cas de figure peuvent se présenter : soit le liquide s'étale entièrement sur la surface, le mouillage est alors total (voir figure 1(a)). Soit il forme une goutte caractérisée par une ligne d'interface entre les trois phases - solide, liquide et gaz. Dans ce dernier cas, le mouillage est dit partiel et la ligne d'interface est appelée ligne triple (voir figure 1(b)). Au niveau de cette ligne, la goutte liquide forme un angle caractéristique avec la surface solide appelé l'angle de contact ϑ_e .

Avec ces informations, le lecteur peut déjà cerner les enjeux de ces travaux de doctorat. En effet, la buée sous forme de gouttelettes d'eau va perturber la transparence des optiques de phares. Or, si le mouillage était total, il n'y aurait plus aucune goutte, mais un film liquide, beaucoup moins gênant d'un point de vue optique. Pour

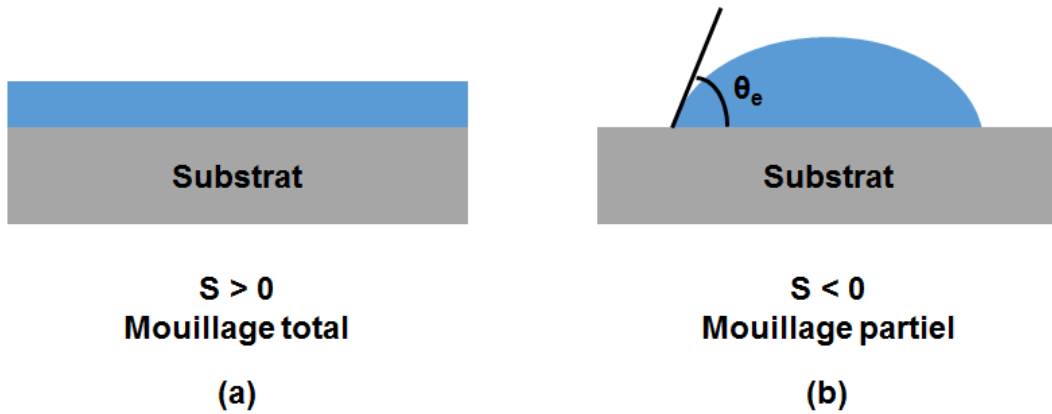


FIGURE 1 – Illustration des deux types de mouillage. (a) Le mouillage total : le liquide s'étale sur le substrat. (b) Le mouillage partiel : le liquide forme une goutte possédant un angle de contact ϑ_e .

caractériser ces deux états (mouillage total et mouillage partiel), le paramètre d'étalement S a été défini. Il mesure, par unité de surface, la différence entre l'énergie de surface du substrat sec et celle du substrat mouillé [59] :

$$S = E_{\text{substrat sec}} - E_{\text{substrat mouillé}} = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma) \quad (2)$$

Avec γ_{SG} , γ_{SL} et γ représentant successivement la tension superficielle solide/gaz, solide/liquide et liquide/gaz. Si S est supérieur à 0, le mouillage est total et si S est inférieur à 0, le mouillage est partiel. En fonction de l'angle de contact ϑ_e , il est possible de caractériser le comportement du liquide sur le solide. Si $\vartheta_e \leq (\pi/2)$, le liquide est plutôt mouillant et si $\vartheta_e > (\pi/2)$, il est alors considéré comme non mouillant [59]. La notion d'angle de contact permet ainsi de caractériser les propriétés de mouillage. Cet angle définit macroscopiquement le contact et permet, à l'aide d'un liquide donné, de définir une surface.

La caractérisation du mouillage partiel pour des surfaces homogènes

Une goutte en mouillage partiel sur une surface solide parfaitement lisse, horizontale et homogène chimiquement adopte une position unique. Les trois forces capillaires γ_{SG} , γ_{SL} et γ agissant sur la ligne triple sont alors équilibrées. En 1805, à partir de ces forces, Young décrit le comportement d'une goutte liquide posée sur un substrat idéal [104]. En projetant ces forces sur le plan solide, il en déduit la relation de l'équation 3, appelée la relation de Young [59].

$$\gamma \cdot \cos(\vartheta_e) = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \quad (3)$$

En reportant l'équation 2 dans cette équation, l'équation 4 peut être définie :

$$S = \gamma(\cos(\vartheta_e) - 1) \quad (4)$$

La relation de Young (équation 3) peut aussi être obtenue en décrivant le déplacement infinitésimal dx de la ligne triple. La variation d'énergie par unité de longueur de la ligne de contact dE due au déplacement dx est donnée par l'équation 5 :

$$dE = (\gamma_{SL} - \gamma_{SG})dx + \gamma \cdot \cos(\vartheta_e)dx \quad (5)$$

Comme une goutte posée sur un solide parfait (cas représenté dans la figure 1 (b)) correspond à un minimum d'énergie de surface, le déplacement dx n'engendre pas de variation d'énergie [22]. Ainsi, en annulant la variation d'énergie, il est possible de remonter à l'équation de Young par l'intermédiaire de l'équation 5.

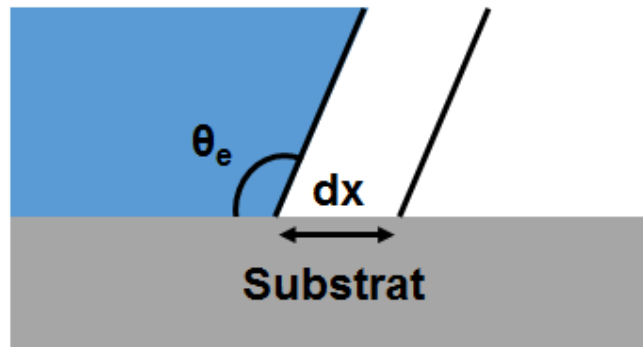


FIGURE 2 – Illustration de la méthode de calcul de la relation de Young décrivant le déplacement infinitésimal dx de la ligne triple.

Angle de contact et hystérèse

L'angle de contact ϑ_e est un angle unique représentant l'angle d'équilibre pour une surface parfaitement plane et homogène [22]. Sur une telle surface, l'angle de contact ϑ_e peut être directement mesuré en posant une goutte sur la surface (exemples : surfaces planes de silice ou de mica [186, 93]). Or, dans la pratique, ce type de surfaces est rare. Ainsi, si une surface présente une rugosité et/ou des hétérogénéités chimiques, l'angle d'équilibre ϑ_e devient impossible à déterminer avec exactitude, les angles mesurés dépendant des défauts au niveau de la surface de contact entre le solide et le liquide. L'angle d'équilibre va donc être compris dans un intervalle d'angle mesuré plus ou moins important. Cet intervalle est appelé hystérèse de l'angle de contact et est délimité par l'angle d'avancée ϑ_a et l'angle de reculée ϑ_r [58, 47, 77]. Cette hystérèse s'écrit $\Delta\vartheta$ et est égale à $\vartheta_a - \vartheta_r$. Ces deux angles extrêmes caractérisent les limites d'ancrage de la ligne triple. Si l'angle de contact est plus élevé que ϑ_a ou s'il est inférieur à ϑ_r , la ligne triple commence à bouger [59].

Deux méthodes sont principalement utilisées pour mesurer ces angles extrêmes : la méthode du plan inclinée et la méthode de l'ajout/aspiration de liquide [47, 183]. Ces deux méthodes sont décrites en détail dans la partie II « Matériaux et techniques expérimentales ». Dans le cas de surfaces texturées, la caractérisation de l'hystérèse de mouillage prend tout son sens, la topographie de surface étant alors un paramètre important.

Dans la suite de ce manuscrit, on assimilera, pour des surfaces chimiquement homogènes et présentant une faible rugosité, l'angle d'équilibre ϑ_e à l'angle mesuré ϑ le plus stable. Cela est possible, car sur ce type de surface l'hystérèse est très faible.

I.1.2 Influence de la topographie de surface sur la goutte

Pour développer un traitement antibuée par voie topographique, les surfaces réalisées et étudiées durant ces travaux ont été texturées. Elles ne sont donc en aucun cas idéales. Dans cette sous-section, les principes et les modèles de base du mouillage partiel sur surface réelle vont être étudiés afin de mieux appréhender la suite de ce manuscrit.

L'expérience de Dettre et Johnson

L'hystérèse de mouillage offre un moyen de caractériser des surfaces non idéales. En fonction de la rugosité ou des défauts chimiques, Dettre et Johnson [41] ont mis en évidence deux comportements distincts, décrits par l'hystérèse. En 1964, ils ont mesuré les angles d'avancée et de reculée d'une goutte d'eau déposée sur un substrat de cire hydrophobe dont la rugosité, très importante au début, s'atténue progressivement en recuisant le matériau. La composition chimique de la cire reste inchangée, seule la rugosité varie. La figure 3 présente les courbes des angles ϑ_a et ϑ_r en fonction de la rugosité qu'ils ont obtenue.

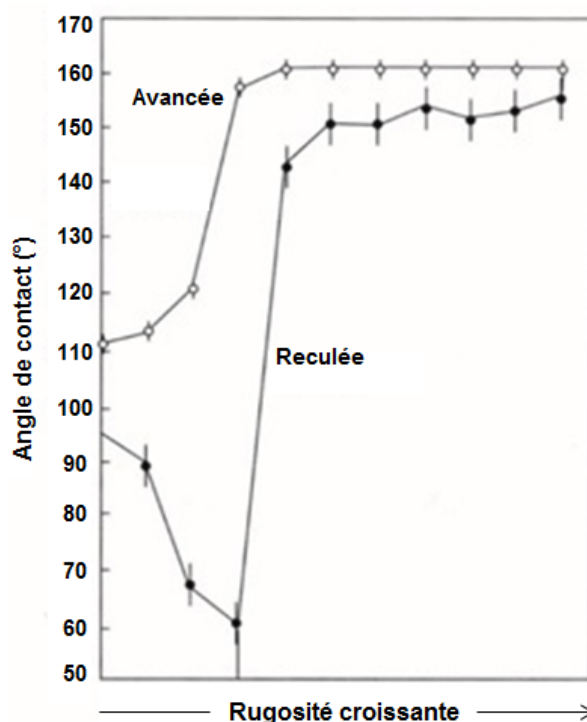


FIGURE 3 – Graphique décrivant les angles d'avancée et de reculée d'un même substrat possédant différentes rugosités. Résultats tirés des travaux de Dettre et Johnson [41].

Dans leur expérience, la rugosité n'est pas quantifiée, mais son effet sur les angles de contact est tout à fait remarquable ; deux comportements ressortent. Pour une faible rugosité, l'hystérèse est très importante. Puis en augmentant la rugosité, un palier va être franchi et un nouveau comportement, caractérisé par une faible hystérèse, va apparaître.

Ces deux zones d'hystérèse mettent en évidence deux interactions distinctes entre le substrat et une goutte posée. Ces deux types d'interaction peuvent être expliqués

par les modèles de Wenzel et de Cassie-Baxter, considérés comme des modèles références.

Modèle de Wenzel

En 1936, avant l'expérience de Dettre et Johnson, Wenzel avait réalisé une première tentative pour comprendre l'influence de la rugosité [171]. Son idée était de représenter le dépôt d'une goutte sur une surface rugueuse, mais chimiquement homogène. Cette goutte devait épouser parfaitement le relief de la surface, supposé très petit devant la taille de la goutte. Wenzel a alors proposé une relation reliant l'angle de contact apparent ϑ^* , directement observable, et l'angle d'équilibre ϑ_e , mesuré sur une surface idéale de même matériau. Pour cela, il a défini un déplacement infinitésimal dx de la ligne de contact, parallèlement à la surface (voir figure 4 (a)). Ce déplacement donne alors la variation d'énergie par unité de la ligne de contact dE^* suivante :

$$dE^* = r_w(\gamma_{SL} - \gamma_{SG})dx + \gamma \cdot \cos(\vartheta^*)dx \quad (6)$$

où r_w est la rugosité du solide. Cette rugosité r_w correspond au rapport entre l'aire de la surface réelle et l'aire de la surface apparente [7]. La figure 4(b) schématise ces deux aires. A l'équilibre, la variation d'énergie dE^* est nulle, ainsi l'équation 6 devient :

$$\cos(\vartheta^*) = \frac{r_w(\gamma_{SG} - \gamma_{SL})}{\gamma} \quad (7)$$

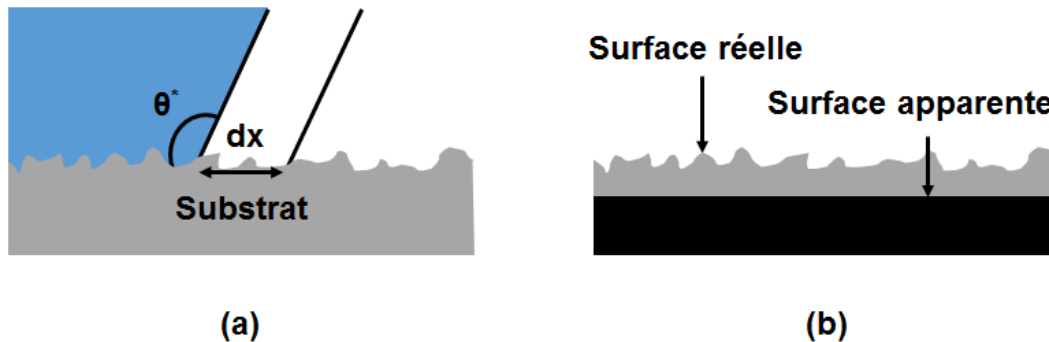


FIGURE 4 – (a) Déplacement infinitésimal dx de la ligne triple sur un substrat rugueux. Illustration du modèle de Wenzel. (b) Schéma expliquant les termes surface réelle et surface apparente.

Avec la relation de Young (équation 3), l'équation 7 donne la relation de Wenzel (équation 8) :

$$\cos(\vartheta^*) = r_w \cdot \cos(\vartheta_e) \quad (8)$$

Cette équation 8, prend en compte la rugosité de la surface. Ainsi, d'après ce modèle, pour une rugosité r_w supérieure à 1, la surface va exacerber le caractère mouillant ou non du liquide. Une surface hydrophobe va alors être encore plus hydrophobe et une surface hydrophile sera encore plus hydrophile [22].

Dans ce modèle, la goutte est en contact avec toutes les aspérités de la surface, ce qui provoque un fort ancrage mécanique de la ligne triple. Ainsi, l'hystérèse va être élevée. Ce modèle explique le comportement observé par Dettre et Johnson pour de faibles rugosités.

Modèle de Cassie-Baxter

Cassie et Baxter [28] ont appliqué le même raisonnement que Wenzel pour décrire une surface plane (sans rugosité), mais chimiquement hétérogène. Leur surface est composée de deux matériaux différents : le matériau 1 et le matériau 2 respectivement caractérisé par des angles ϑ_1 et ϑ_2 . Les domaines de ces matériaux sont considérés comme très petits devant la taille de la goutte et sont représentés par leur fraction de surface respective f_1 et f_2 ($f_1+f_2=1$). Ainsi, à l'aide de l'angle apparent ϑ^* , il est possible de déterminer la variation d'énergie par unité de longueur de la ligne de contact dE^* due à un déplacement infinitésimal de la ligne triple dx par l'équation 9 :

$$dE^* = f_1(\gamma_{SL} - \gamma_{SG})_1 dx + f_2(\gamma_{SL} - \gamma_{SG})_2 dx + \gamma \cdot \cos(\vartheta^*) dx \quad (9)$$

Les indices 1 et 2 renvoient au solide exploré pendant ce déplacement. A l'équilibre $dE^* = 0$, ce qui donne la relation de Cassie-Baxter :

$$\cos(\vartheta^*) = f_1 \cdot \cos(\vartheta_1) + f_2 \cdot \cos(\vartheta_2) \quad (10)$$

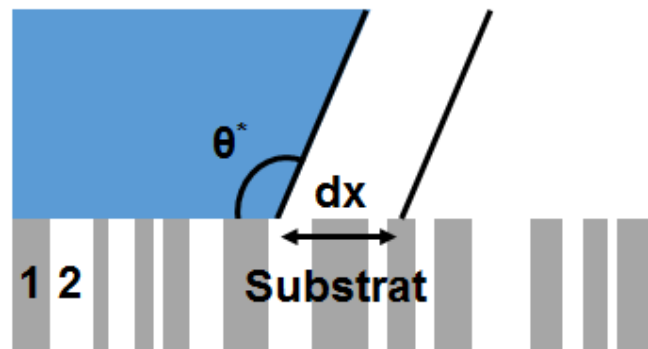


FIGURE 5 – Déplacement infinitésimal dx de la ligne triple sur un substrat chimiquement hétérogène possédant deux espèces chimiques distinctes (1 et 2). Illustration du modèle de Cassie-Baxter.

Application du modèle de Cassie-Baxter aux surfaces très rugueuses

Le modèle de Cassie-Baxter permet aussi d'expliquer la faible hystérèse observée par Dettre et Johnson [41]. Pour de fortes rugosités, la goutte ne repose plus que sur

le haut des aspérités. La goutte posée est alors comme suspendue, des poches d'air se forment entre la goutte et le solide (voir figure 6). Ce type de goutte est en contact avec deux matériaux différents : le solide et le gaz environnant. La fraction de solide en contact avec la goutte est notée f_s et la fraction d'air $f_{\text{air}_h} = 1 - f_s$. L'angle de contact d'un liquide sur l'air vaut 180° . Ainsi, le modèle de Cassie-Baxter (équation 10) donne [59, 22, 7] :

$$\cos(\vartheta^*) = f_s \cdot \cos(\vartheta_e) - f_{\text{air}_h} = -1 + f_s \cdot \cos(\vartheta_e + 1) \quad (11)$$

La configuration d'une goutte suspendue permet d'imaginer un possible traitement de surface antibuée. Si les gouttes de buée sont sur les sommets des aspérités et que leur hystérèse est faible, l'ancrage de leur ligne triple l'est aussi. Elles peuvent donc aisément se décrocher de la surface et commencer à déperler. Si les gouttes ne restent pas sur la surface, elles ne poseront plus de problèmes optiques.

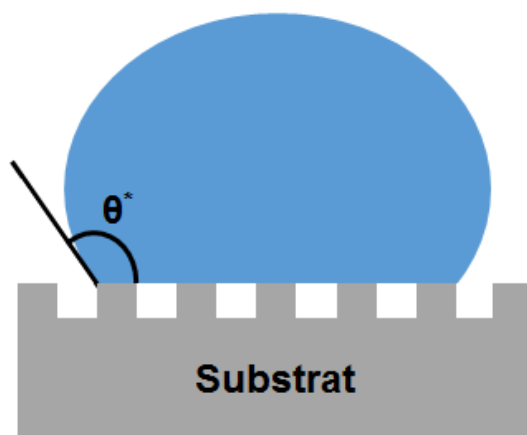


FIGURE 6 – Illustration d'une goutte suspendue.

Les deux principaux modèles ont été étudiés. Une surface peut cependant présenter des rugosités de différentes échelles et chacune de ces échelles peut interagir différemment avec les gouttes. Ces interactions peuvent alors correspondre à l'un ou l'autre des deux modèles décrits précédemment. Si plusieurs modèles peuvent être appliqués à une surface en fonction des échelles de sa rugosité, il est possible de recourir à des modèles hybrides. Les exemples les plus courants sont les modèles décrivant le comportement d'une goutte sur une feuille de lotus ou sur un pétale de rose [27, 16, 7].

Cette section a permis de comprendre le comportement d'une goutte déposée sur une surface solide. Or, les gouttes de buée étudiées sont obtenues par condensation et non par dépôt. Afin de mieux cerner les changements que cela peut engendrer, la section suivante va décrire les mécanismes d'apparition et de croissance de la buée.

I.2 Description des mécanismes de formation de la buée

La buée est un ensemble de fines gouttelettes d'eau formées par condensation. C'est un phénomène quotidien présent, notamment, dans nos maisons. Il est, par exemple, fréquent d'observer de la buée sur les miroirs, les vitres ou même le sol. La

réaction de condensation se produit généralement sur des surfaces froides en contact avec un milieu humide. L'humidité de l'air se dépose alors sous forme de gouttelettes.

La formation de buée peut être gênante dans certaines situations. L'ensemble des petites gouttelettes formant la buée crée une couche blanchâtre qui altère les propriétés visuelles des surfaces sur lesquelles elle s'est déposée. La présence de buée sur le miroir de la salle de bain en est un bon exemple. Impossible de voir son reflet à la sortie de la douche tant le miroir est recouvert de buée. Dans ce cas, la buée gêne la réflexion de la lumière, or elle peut aussi gêner sa transmission à travers des surfaces transparentes comme sur les lunettes, les pare-brise, les vitres de serre ou même les optiques de phares. La visibilité au travers de ces surfaces est alors diminuée.

En plus des problèmes optiques, la buée a un pouvoir corrosif et favorise le développement de germes pathogènes [1, 144, 12]. A l'inverse, la buée peut aussi être exploitée. Elle est utilisée comme source d'eau en récupérant la rosée (un bon exemple est la Warka tower) ou elle permet la stérilisation d'instruments médicaux par condensation de vapeur [13, 10, 15, 100, 114].

Dans la suite de cette étude, l'accent sera mis sur la problématique de ce doctorat : la présence de buée à l'intérieur des optiques de phares automobile. Aujourd'hui, le bloc phare est scellé, ainsi la buée ne peut pas se former à l'intérieur. Cependant, au cours d'un changement d'ampoules ou si les joints vieillissent, l'humidité peut pénétrer dans le phare. Cette dernière va alors pouvoir se condenser sur la paroi froide, en général, celle en contact avec le milieu extérieur. Le matin, le moment de la journée où la température est encore faible, il est donc possible d'observer de la buée à l'intérieur des phares de votre voiture. Mis à part le problème esthétique, cela pourrait aussi causer des problèmes de sécurité. En effet, en allumant les phares, les gouttes d'eau pourraient dévier les faisceaux lumineux altérant la capacité d'éclairage ou éblouissant les autres usagers. Depuis la commercialisation des lampes LED, cette buée est maintenue durant l'utilisation des phares. Elle ne s'évapore plus, car ces lampes ne chauffent plus autant que les anciennes lampes halogènes ou autres.

Dans cette partie, la formation de buée va être étudiée en commençant par définir les conditions nécessaires à son apparition. Puis, la formation des premières gouttelettes appelée nucléation et leur croissance vont être décrites en détail.

I.2.1 Conditions d'apparition de la buée

Au cours de leur utilisation, les blocs phares sont soumis à un environnement extérieur et donc à l'air ambiant, considéré comme humide. Cet air contient de l'eau sous forme gazeuse. La quantité d'eau contenue dépend de la pression et de la présence d'eau liquide aux alentours. Même si l'eau liquide est à une température inférieure à sa température d'ébullition, elle va s'évaporer partiellement et charger l'air en eau.

L'air humide peut être perçu comme la somme d'air sec et de vapeur d'eau [52, 26].

$$\text{air humide} = \text{air sec} + \text{vapeur d'eau} \quad (12)$$

A pression atmosphérique, les deux corps constituant l'air humide peuvent être assimilés à des gaz parfaits. L'air humide est alors considéré comme un mélange de gaz parfaits [148]. Cette approximation est valable pour quantifier l'humidité d'un air, mais elle ne permet pas, comme il sera expliqué dans la section I.2.2, d'étudier les phénomènes de changement de phase entre l'eau gazeuse et l'eau liquide.

L'air ambiant est donc humide et sa teneur en vapeur d'eau ou son humidité joue un rôle primordial dans l'apparition et la croissance de la buée. L'humidité de l'air doit être quantifiée.

Quantification de l'humidité de l'air

Pour définir l'humidité de l'air, la quantité d'eau gazeuse dans le mélange constituant l'air humide est définie par sa fraction en vapeur d'eau. Il a été choisi de travailler avec la fraction molaire y_g .

Comme l'air humide est un mélange de gaz parfaits, la fraction molaire est donnée par [148] :

$$y_g = \frac{p_g}{p} \quad (13)$$

p_g est la pression partielle de vapeur d'eau et p la pression totale du mélange. La pression partielle est la pression d'un des composants d'un mélange (dans cette étude, le mélange est l'air humide). Elle est égale à la pression qu'aurait ce composant s'il occupait seul, dans les mêmes conditions, tout le volume occupé par le mélange. Ainsi, la pression d'un mélange de gaz parfaits est la somme des pressions partielles de chacun de ses composants.

La quantité de vapeur d'eau que peut contenir l'air est limitée. Au-delà de cette limite, l'eau gazeuse commence à se condenser pour former de l'eau liquide. Cette limite correspond à un équilibre entre l'eau gazeuse de l'air et l'eau liquide. A ce moment, la fraction y_g (équation 13) devient l'équation 14 [146] :

$$y_g^{(eq)} = \frac{p_g^{(eq)}(T)}{p} \quad (14)$$

L'air est alors dit saturé et sa fraction molaire en vapeur d'eau correspond à la quantité maximale de vapeur d'eau qu'il peut contenir.

Dans l'équation 14, $p_g^{(eq)}$ est la pression de saturation de l'eau, autrement dit c'est la pression partielle de vapeur d'eau à saturation.

Si la fraction molaire de vapeur d'eau dans l'air est inférieure à $y_g^{(eq)}$, l'air continu à se charger en vapeur d'eau. Cependant, si $y_g > y_g^{(eq)}$ pour des conditions T et p données, la vapeur d'eau commence à se condenser.

A l'aide de la fraction molaire, l'humidité absolue et l'humidité relative peuvent être définies. L'humidité absolue de l'air ω est le rapport entre la masse de vapeur d'eau m_g et la masse d'air sec m_{air_s} contenues dans le mélange « air humide » [146] :

$$\omega = \frac{m_g}{m_{air_s}} \quad (15)$$

L'humidité absolue et la fraction molaire de vapeur d'eau peuvent être reliées par la relation : $y_e = \frac{\omega}{\omega + \alpha}$, avec α le rapport entre la masse molaire de l'eau et celle de l'air sec ($\alpha = M_{eau}/M_{air_s} = 18/29 = 0.62$). Cette relation est d'ailleurs utilisée dans le calcul de la pression partielle (voir équation 13).

L'humidité relative de l'air ϕ est le rapport entre sa fraction molaire en vapeur d'eau et sa fraction molaire en vapeur d'eau à saturation [26, 146] :

$$\psi = \frac{y_g}{y_g^{(eq)}} = \frac{p_g}{p_g^{(eq)}(T)} \quad (16)$$

Quand l'air est saturé, l'humidité relative est de 100 %. Il faut être vigilant, car cela ne veut pas dire que l'air est constitué de 100 % de vapeur d'eau.

L'humidité absolue et l'humidité relative ne sont pas indépendantes. Elles sont reliées par l'équation 17 [146] :

$$\psi = \frac{y_g}{y_g^{(eq)}} = \frac{p}{p_g^{(eq)}(T)} \cdot \frac{\omega}{\omega + \alpha} \quad (17)$$

Une fois l'humidité de l'air humide connue, la température de rosée peut être définie.

Détermination de la température de rosée

La température de rosée d'un air humide est la température à laquelle cet air doit être refroidi pour qu'il arrive à saturation (humidité relative de 100 %) et donc que la première goutte d'eau liquide apparaisse.

La température de rosée dépend de la température et de l'humidité absolue de l'air. Ces deux paramètres modifient l'humidité relative. L'étude des caractéristiques de l'air humide se fait à l'aide du diagramme de l'air humide (figure 7).

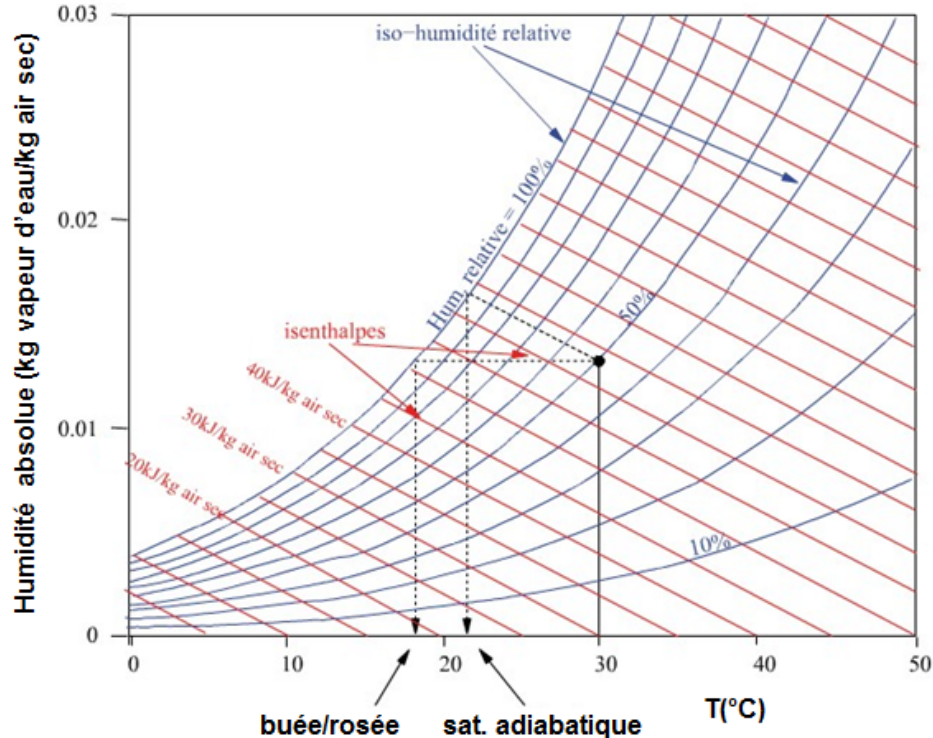


FIGURE 7 – Diagramme de l'air humide [145].

Les courbes bleues sont les courbes d'iso-humidité relative. La courbe bleue la plus élevée correspond à la saturation. A humidité absolue constante, la saturation

peut être atteinte en diminuant la température. C'est pour cela que la buée apparaît généralement sur des surfaces froides.

L'apparition de buée est contrôlée par la température de rosée, qui est, elle-même, contrôlée par l'humidité absolue et la température de l'air. Les paramètres d'apparition de la buée étant identifiés, l'étude va maintenant porter sur les mécanismes de sa formation et de sa croissance.

I.2.2 Approches thermodynamiques et cinétiques de la nucléation de la buée

La buée est créée par condensation. Il s'agit d'un changement de phase entre une première phase gazeuse et une seconde phase condensée (liquide ou solide). Dans cette étude, la phase gazeuse est de la vapeur d'eau et la seconde phase de l'eau liquide. La condensation est une transition de phase du premier ordre caractérisée par une stabilisation énergétique provenant de la nucléation de la nouvelle phase dans l'ancienne.

Comme il a été vu dans la sous section précédente, la pression et la température modifient les conditions d'apparition de la buée. Pour expliquer les mécanismes derrière la formation de buée, la pression et la température vont être considérées comme constantes.

Transition de phase du premier ordre

La transition de phase du premier ordre caractérise la condensation de vapeur d'eau et s'illustre très bien en utilisant le modèle des gaz de van der Waals, qui généralise celui des gaz parfaits, seulement valable pour de faibles pressions. Ce nouveau modèle, contrairement au précédent, prend en compte la taille non nulle des particules et l'application d'une force d'attraction empirique entre elles [45]. Ceci permet d'expliquer la formation de gouttes liquides. De plus, entre ces deux modèles, seul celui de van der Waals autorise la possibilité d'avoir un équilibre à basse température entre une phase liquide et une phase gazeuse. C'est donc le seul à pouvoir décrire un changement d'état tel que la condensation.

Afin de bien comprendre l'impossibilité d'utiliser la loi des gaz parfaits pour expliquer la formation de buée, les isothermes d'un gaz parfait et ceux d'un gaz de van der Waals sont tracés sur un diagramme pression-volume (figure 8).

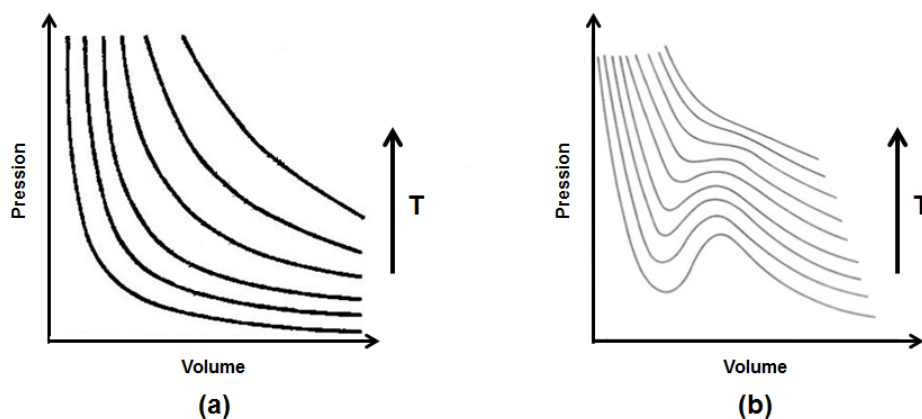


FIGURE 8 – (a) Isothermes d'un gaz parfait [38]. (b) Isothermes d'un gaz de van der Waals [68].

A basse température, contrairement aux gaz parfaits, les gaz de van der Waals présentent, pour une pression donnée, plusieurs solutions pour le volume, rendant possible l'équilibre entre une phase liquide de faible volume et une phase gazeuse de volume plus élevé [158]. La représentation d'un gaz par le modèle de van der Waals est donc pertinente pour décrire la transition étudiée. L'équation d'état correspondant à un tel gaz est donnée par l'équation 18 [82, 45] :

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right) (V - nb) = nkT \quad (18)$$

V est le volume du fluide,

n est le nombre de molécules dans le volume V ,

T est la température absolue,

k est la constante de Boltzmann,

a et b sont des constantes du matériau faisant respectivement référence aux interactions moléculaires et au volume molaire.

Les constantes a et b peuvent être remplacées par la pression critique p_{cr} , le volume critique V_{cr} et la température critique T_{cr} définis par : $p_{cr} = a/27b$, $V_{cr} = 3nb$ et $T_{cr} = 8a/27kb$ [82]. Cette pression, ce volume et cette température critiques définissent le point critique, au-dessus duquel un corps ne peut exister qu'à l'état gazeux [143]. Aucune transformation de phase ne peut avoir lieu au-dessus de ce point. C'est donc la condition limite d'apparition de la buée. Pour faciliter la compréhension des phénomènes ayant lieu sous le point critique, l'équation de van der Waals va être utilisée sous sa forme réduite en définissant la pression réduite $p' = p/p_{cr}$, le volume réduit $V' = V/V_{cr}$ et la température réduite $T' = T/T_{cr}$. L'équation de van der Waals réduite (équation 19) s'écrit :

$$\left(p' + \frac{3}{V'^2}\right) (3V' - 1) = 8T' \quad (19)$$

Cette équation permet de définir le point critique pour une pression, un volume et une température de 1. Cela va simplifier les explications et le tracé du diagramme pression-volume (figure 9(a)), décrivant la formation de buée.

Le point critique est le sommet de la courbe de saturation. Cette courbe peut être séparée en deux et former la courbe d'ébullition et la courbe de rosée. La courbe d'ébullition représente l'apparition de la première bulle de vapeur dans un liquide subissant une détente à température constante et la courbe de rosée correspond à l'apparition de la première goutte de liquide dans un gaz subissant une compression [146, 143]. Dans le cadre de la formation de buée, seule la courbe de rosée importe.

La courbe de saturation est aussi appelée courbe binodale. A l'extérieur de cette courbe, on retrouve les phases liquide ou gazeuse considérées comme thermodynamiquement stables. En complément de cette première courbe, une deuxième séparant le domaine de métastabilité du fluide de son domaine d'instabilité peut être définie : c'est la courbe spinodale [46]. A l'intérieur de cette courbe, le système est considéré comme instable et transitionne spontanément vers un système liquide-vapeur. En revanche, si le système se situe entre ces deux courbes, il est considéré comme métastable, et est seulement susceptible de transitionner vers un système liquide-vapeur s'il est soumis à d'importantes perturbations [91].

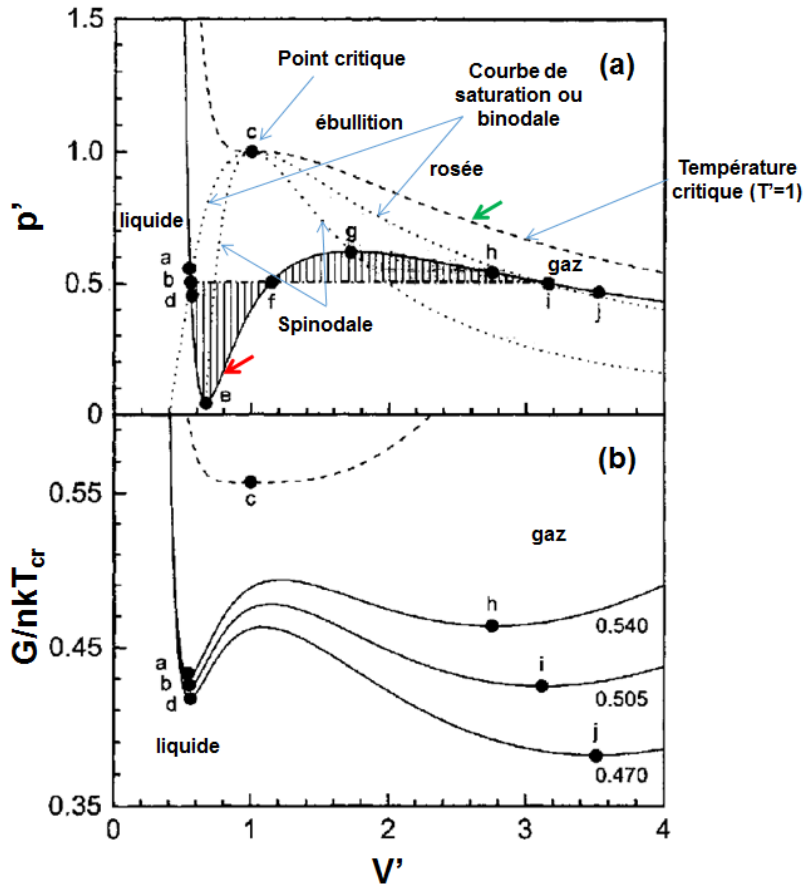


FIGURE 9 – Courbes de la pression réduite et de l'enthalpie libre en fonction du volume réduit pour un gaz de van der Waals. L'isotherme indiquée par une flèche rouge à une température réduite de $T'=0.85$. Pour cette température, G/nkT_{cr} a été calculé pour les pressions réduites suivantes : $p'=0.470$, 0.505 et 0.540 . Différents points de cette isotherme sont donnés à titre d'indication. La courbe indiquée par une flèche verte représente $T'=1$ et $p'=1$. C'est l'isotherme correspondant à la température critique. Les valeurs sont tirées des travaux de Kashchiev [82].

Grâce à l'équation 19 et à la définition de l'enthalpie libre G , le graphique figure 9(b) peut être tracé. L'enthalpie libre est une fonction d'état se comportant comme une énergie potentielle. Dans le cas de système à température et pression constantes (ce qui est notre cas), la stabilité du système est atteinte lorsque G est à son minimum [91].

Les deux états du fluide (gaz et liquide) situés à l'extérieur de la courbe binodale sont dans un équilibre thermodynamique stable correspondant à deux minima de G : un local et un global (voir figure 9(b)). Dans le cas de la formation de buée, le minimum global est celui de la phase liquide (le résultat de la transformation de phase). Ainsi, si le système gazeux étudié est dans un état métastable situé entre la spinodale et la courbe de rosée, une transition (ici la nucléation d'une phase liquide) va permettre de passer de cet état métastable à un état de la matière globalement stable, correspondant au minimum global de G . La nucléation n'est donc possible que si p' , V' et T' appartiennent à cette région métastable. En d'autres termes, le changement de phase caractérisé par la nucléation stabilise énergétiquement le système et ne peut avoir lieu qu'au moment où le système est déstabilisé, c'est-à-dire dans la zone métastable.

Comme expliqué précédemment, pour stabiliser un système métastable une perturbation doit amorcer la transformation. Cette perturbation peut être considérée comme une force motrice.

Force motrice de la nucléation

La force motrice thermodynamique d'une transition de phase du premier ordre et donc de la nucléation est appelée la sursaturation $\Delta\mu$ [82, 132].

Elle régit la transition entre un état métastable (G_{old} sur la figure 10), correspondant, dans cette étude, à la vapeur d'eau, et un état globalement stable (G_{new}), correspondant à l'eau liquide. La sursaturation représente le gain d'énergie libre, par molécule ou atome, associé au passage du minimum local (G_{old}) au minimum global, ayant la plus faible enthalpie libre : G_{new} (figure 10) [82, 83, 85]. $\Delta\mu$ est ainsi donnée par l'équation 20 :

$$\Delta\mu = \frac{G_{old} - G_{new}}{n} = \mu_{old} - \mu_{new} \quad (20)$$

μ est le potentiel chimique correspondant à G/n , n étant le nombre total de molécules du système.

Pour avoir nucléation, $\Delta\mu$ doit être supérieur à 0, ce qui est le cas quand la pression réduite du système p'_g (correspondant à la pression p_g définie précédemment) est supérieure à la pression d'équilibre réduite $p_g^{(eq)}$ (correspondant à la pression d'équilibre $p_g^{(eq)}$) et que $p'_{l,s} < p'_g < p'_{g,s}$. $p'_{l,s}$ et $p'_{g,s}$ représentent respectivement les pressions de l'eau sous forme liquide et gazeuse au niveau de la spinodale. Elles correspondent respectivement aux points e et g sur l'isotherme indiquée par la flèche rouge de la figure 9(a) [82, 83].

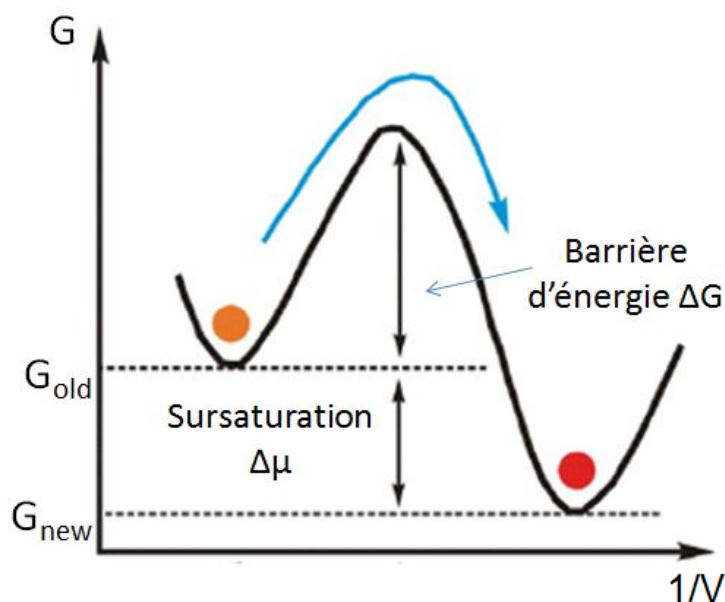


FIGURE 10 – Représentation de la transition entre l'ancienne phase (vapeur) et la nouvelle phase (liquide).

Lorsque la pression réduite p' est égale à la pression d'équilibre réduite $p_g^{(eq)}$, $\Delta\mu = 0$. La force motrice de la transition de phase du premier ordre est nulle ; la nucléation est alors impossible [82, 83]. L'ancienne phase (ici la vapeur d'eau) est dite saturée. Ainsi, à la moindre augmentation de la pression p' , le système va être sursaturé, ce qui génèrera une force motrice amorçant la nucléation et donc la formation d'eau liquide.

Si $\Delta\mu < 0$, l'ancienne phase est sous-saturée et son enthalpie libre G minimum est inférieure celle de la nouvelle phase [82, 83]. Le changement de phase ne stabilise donc pas le système et ne diminue pas G . La nucléation n'a pas lieu.

En déterminant G_{old} et G_{new} puis en les substituant dans l'équation 20, $\Delta\mu$ devient [82] :

$$\Delta\mu = kT_{cr}[T' \ln \left(\frac{(3V'_{l,G_min} - 1)}{(3V'_{g,G_min} - 1)} \right) + \frac{9}{8} \left(\frac{1}{V'_{l,G_min}} - \frac{1}{V'_{g,G_min}} \right) + \frac{3}{8} p'_g (V'_{g,G_min} - V'_{l,G_min})] \quad (21)$$

V'_{g,G_min} et V'_{l,G_min} sont les volumes réduits des deux minima locaux de G , correspondant respectivement à la vapeur d'eau et à l'eau liquide (abscisse des points a et h sur la courbe $T'=0.85$ et $p'=0.540$ du graphique 9(b)).

De manière équivalente, la sursaturation peut être définie par les volumes réduits V'_{l,p_min} et V'_{g,p_max} correspondants aux pressions minimum et maximum de l'isotherme subcritique étudiée (les points e et g sur l'isotherme $T'=0.85$ du graphe figure 9(a)). Les isothermes subcritiques sont les isothermes de température inférieure à celle de l'isotherme critique définie par $T = T_{cr}$. La nouvelle équation de $\Delta\mu$ est donnée par l'équation 22 [82] :

$$\Delta\mu = kT_{cr}[T' \ln \left(\frac{(3V'_{l,p_min} - 1)(3V'_{l,G_min} - 1)}{(3V'_{g,G_min} - 1)(3V'_{g,p_max} - 1)} \right) + \frac{9}{8} \left(\frac{1}{V'_{l,G_min}} - \frac{1}{V'_{g,p_max}} + \frac{1}{V'_{l,p_min}} - \frac{1}{V'_{g,G_min}} \right) + \frac{3}{8} \left(p'_g V'_{g,G_min} - p_g^{(eq)} V'_{l,p_min} + p_g^{(eq)} V'_{g,p_max} - p'_g V'_{l,G_min} \right)] \quad (22)$$

Les équations 21 et 22 sont difficiles à appréhender et nécessitent de connaître un grand nombre de variables. Dans un souci de simplification, lors de la condensation de vapeur ($p_g > p_g^{(eq)}$), la sursaturation peut s'approximer par l'équation 23 [82, 132, 83, 85] :

$$\Delta\mu = kT \ln \left(\frac{p_g}{p_g^{(eq)}(T)} \right) \quad (23)$$

où $\frac{p}{p_g^{(eq)}(T)} = \beta$, β étant le degré de sursaturation. La variation de sursaturation provient le plus souvent de ce terme, la température étant usuellement fixée.

Cette approximation se base sur l'hypothèse des gaz parfaits et de l'incompressibilité des liquides. Elle ne représente donc pas la réalité et ne correspond pas à ce qui vient d'être vu. Mais, elle reste très utilisée, à cause de sa simplicité. Elle va, notamment, être utilisée au cours de ces travaux. Pour être plus précis et tenir compte de la compressibilité des liquides et du caractère non idéal des gaz, les équations 21 et 22, qui se basent sur la théorie des gaz de van der Waals, doivent être utilisées.

La nucléation de la phase liquide par condensation

Plusieurs approches permettent d'expliquer la nucléation de gouttes liquides par condensation. Les deux principales sont : l'approche classique et l'approche statistique. La première se base la notion d'agrégats ou de « clusters » tandis que la deuxième utilise une fonction de densité de probabilité [85].

La théorie décrite dans ce manuscrit est appelée « théorie classique de la nucléation ». Elle est initialement proposée par Volmer et Weber en 1926 puis actualisée entre 1934 et 1949 par Becker et Döring, Kaischew et Stranski et Turnbull et Fisher [35, 34]. Cette théorie est aujourd'hui reprise dans de nombreux ouvrages (Chernov 1984 ; Markov 1984 ; Zettlemoyer 1969). Elle repose sur l'approche des « clusters ». Dans cette approche, chaque formation nanoscopique de la nouvelle phase est considérée comme un agrégat, ou cluster, contenant un nombre n de molécules ou d'atomes [83]. Dans cette étude, les particules constituant les agrégats sont des molécules d'eau. Ainsi, dans la suite, l'échelle atomique ne sera donc plus évoquée.

Cette théorie, faisant intervenir des agrégats de particules, se base sur des grandeurs macroscopiques, comme la tension de surface et le potentiel chimique [85]. Il convient donc de se demander si cette méthode est valide pour toutes les tailles d'agrégats.

Dans cette théorie, la tension de surface, la densité et la forme des clusters sont considérées comme constantes en fonction de la dimension des agrégats. Or, à partir d'une certaine taille, ces hypothèses ne sont plus valides. Par exemple, le sens physique de la tension de surface est perdu si le nombre de molécules à l'interface est supérieur à celui au cœur de l'agrégat [82].

Pour éviter ce genre d'interrogations, l'utilisation de la théorie classique est uniquement valable pour des agrégats critiques (correspondant à un cluster de taille suffisante pour qu'il y ait transition de phase) supérieurs ou égaux à 100 molécules [82]. Cette valeur de 100 molécules est obtenue analytiquement à partir du point où les hypothèses de constance citées précédemment ne sont plus respectées. La notion d'agrégat critique sera davantage explicitée dans le paragraphe intitulé : « La nucléation homogène ». Cette théorie est donc pertinente pour des agrégats ayant une taille supérieure ou égale à 100 molécules, ce qui est le cas pour la nucléation à faible et moyenne sursaturation [85, 35]. Durant ce doctorat, les expérimentations ont été réalisées de manière à rester dans cette plage de cinétiques de nucléation.

Si la sursaturation est forte, les clusters critiques ne sont composés que de quelques molécules et ne peuvent pas être décrits par des paramètres macroscopiques. Afin de se défaire des grandeurs macroscopiques, la théorie statistique doit être utilisée. Elle permet de définir un terme correctif palliant ainsi les limites d'étude de la théorie classique.

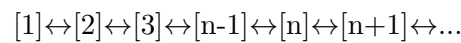
Cette approche de thermodynamique statistique est complexe et ne sera pas étudiée dans ce rapport, la théorie classique s'appliquant très bien aux études présentées dans ce manuscrit. Ainsi, dans cette section (« La nucléation de la phase liquide par

condensation »), deux mécanismes de nucléation vont être décrits à l'aide de la théorie classique. La description du premier type de nucléation, la nucléation homogène, va permettre d'expliquer le second mécanisme : la nucléation hétérogène.

La nucléation homogène

Ce type de nucléation a seulement lieu lorsque le cluster est uniquement en contact avec l'ancienne phase. Il n'y a donc pas d'autre phase, ni d'autre type de molécules qui entrent en jeu (voir figure 13).

La formation d'un cluster se fait par agrégat de monomères, d'après le mécanisme de Szilard [83]. Pour cette étude, les monomères sont les molécules d'eau présentes dans l'air humide. Ce mécanisme consiste en une succession d'attachements et de détachements de molécules formant des groupements de taille n . Il peut être schématisé par [83] :



où $[n]$ représente un groupement de n molécules.

La rencontre entre les monomères se fait d'autant plus facilement que leur concentration dans le milieu (l'air humide) et la sursaturation sont élevées [132].

L'enthalpie libre d'activation homogène

Pour amorcer la nucléation de la phase liquide et donc passer d'une enthalpie libre G_{old} à G_{new} , une barrière énergétique ΔG doit être franchie. Cette barrière est schématisée dans la figure 10. Créer un groupement de molécules fait intervenir deux énergies antagonistes. Ces deux énergies sont liées à la formation du volume et de la surface du groupement. L'air humide, par la sursaturation, apporte l'énergie de volume, favorisant la formation du cluster. Cependant, le cluster offre, en parallèle, une certaine résistance, tendant à diminuer son énergie de surface [132]. La somme de ces deux énergies donne l'enthalpie libre ΔG (voir figure 10), appelée enthalpie libre d'activation et représentant la barrière énergétique à franchir pour changer d'état.

Afin de simplifier la formulation de ΔG , le groupement étudié, devenant une goutte d'eau après franchissement de la barrière énergétique, est considéré de forme sphérique et de rayon r . L'hypothèse d'un groupement et donc d'une goutte sphérique est tout à fait valable dans les études réalisées, et l'équation 24 peut alors être obtenue [82, 132, 85, 35, 10, 34] :

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3}{3V_m} kT \ln(\beta) + 4\pi r^2 \gamma \quad (24)$$

avec V_m le volume d'une molécule du groupement, β le degré de sursaturation et γ la tension superficielle liquide/gaz [132].

Le premier terme de l'équation 24 correspond à l'énergie de volume. C'est le produit du nombre de molécules contenues dans le groupement et de la sursaturation $\Delta\mu$. Le second terme représente, quant à lui, l'énergie de surface.

L'influence de ces deux termes sur ΔG est mise en évidence par la figure 11, donnant l'évolution de ΔG en fonction du rayon du cluster r . ΔG passe par une valeur critique ΔG_{cr}^{hom} , appelée enthalpie libre d'activation critique, lorsqu'il atteint son maximum. Cette valeur correspond à un groupement de rayon critique r_{cr} (équation 25) [82, 132, 85, 35, 10, 34].

$$r_{cr} = \frac{2V_m\gamma}{kT\ln(\beta)} \quad (25)$$

Pour créer un groupement de rayon r_{cr} , la barrière énergétique à franchir ΔG_{cr}^{hom} doit être égale à l'équation 26 [82, 132, 85, 35, 34] :

$$\Delta G_{cr}^{hom} = \frac{16\pi V_m^2 \gamma^3}{3(kT\ln(\beta))^2} = \frac{1}{3}(4\pi r_{cr}^2 \gamma) \quad (26)$$

Le groupement critique correspond à la plus petite goutte d'eau liquide qu'il est possible d'obtenir. Ce groupement est en équilibre instable. En effet, le système cherche toujours à minimiser son énergie. Ainsi, si le groupement perd une molécule ($r < r_{cr}$), il s'évapore spontanément alors que s'il en gagne une ($r > r_{cr}$), il va croître spontanément. Dans ces deux cas, il y a une diminution de l'enthalpie libre expliquant le caractère spontané du processus de nucléation (voir figure 11) [132].

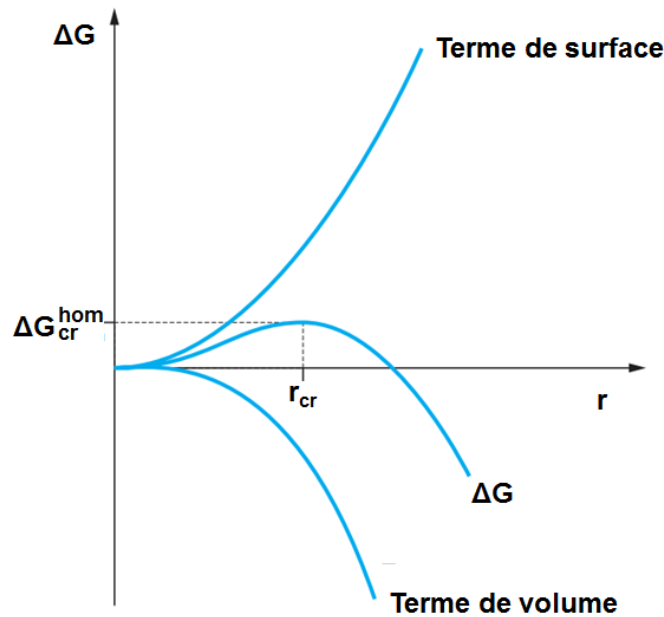


FIGURE 11 – Enthalpie libre ΔG en fonction du rayon du groupement r . Tiré des travaux de Puel et al. [132].

En s'intéressant à l'équation 26, les paramètres influençant la nucléation peuvent être mis en évidence. Si la température T et/ou le degré de sursaturation β sont augmentés et/ou l'énergie interfaciale γ est diminuée, ΔG_{cr}^{hom} diminue.

La fréquence de nucléation homogène

D'après le mécanisme de Szilard, la cinétique de nucléation est gouvernée par les fréquences d'attachement et de détachement des monomères au niveau du cluster étudié. Si la température et la sursaturation sont constantes, ces fréquences peuvent être considérées comme indépendantes du temps et la nucléation atteint un régime stationnaire [82, 83]. La fréquence de nucléation J_{hom} peut alors être définie comme

étant le nombre d'agrégats critiques (contenant n_{cr} molécules) transformé en agrégat contenant $n_{cr} + 1$ molécules par unité de temps et de volume de solution (ici l'air humide) [82, 132, 85]. Autrement dit, J_{hom} est le nombre de gouttes liquides formées par unité de temps et de volume. J_{hom} est définie par l'équation 27 :

$$J_{hom} = K_{hom} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{cr}^{hom}}{kT}\right) \quad (27)$$

avec K_{hom} le coefficient cinétique ($m^{-3} \cdot s^{-1}$).

J_{hom} est une fonction fortement non linéaire de β (figure 12). En analysant la figure 12, le comportement de J en fonction de β peut être divisé en deux parties. En effet, J est quasiment nulle pour les faibles valeurs de β puis augmente rapidement. Ce comportement montre qu'il existe une valeur limite de β au-dessous de laquelle la nucléation est quasiment nulle (zone métastable) et au-dessus de laquelle elle augmente de façon exponentielle, devenant spontanée et incontrôlable. Cette valeur limite est appelée β_{lim} et permet de déterminer une valeur de sursaturation limite.

La largeur de la zone métastable dépend de la concentration en vapeur d'eau. Pour de grandes concentrations, la largeur de cette zone diminue, facilitant la nucléation.

Afin d'avoir une idée du temps de formation d'un noyau liquide, il est possible de calculer le temps d'induction par m^3 en inversant J_{hom} .

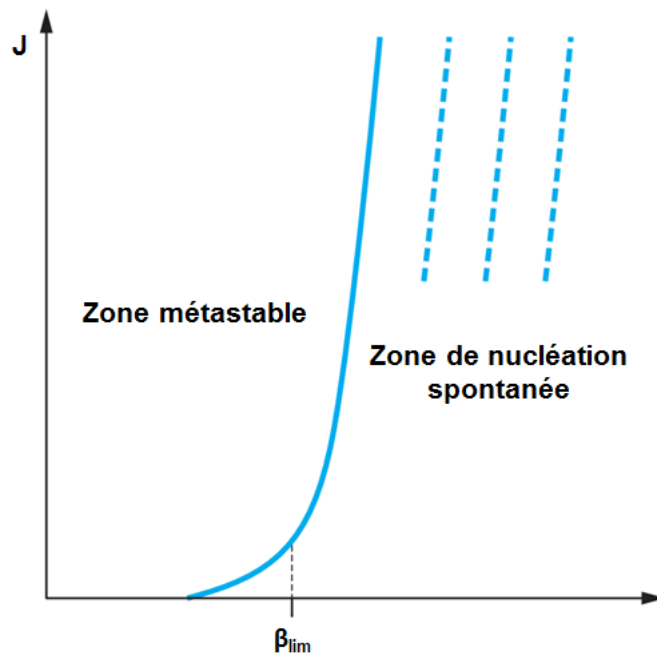


FIGURE 12 – Evolution de la fréquence de nucléation J en fonction de la sursaturation. Tiré des travaux de Puel et al. [132].

D'un point de vue pratique, la nucléation homogène est quasiment irréalisable. Cette dernière est coûteuse énergétiquement et a donc tendance à être remplacée par la nucléation hétérogène. Cette nucléation moins coûteuse nécessite un substrat permettant de diminuer l'enthalpie libre d'activation nécessaire à la formation de buée.

La nucléation hétérogène

Ce type de nucléation a lieu quand l'ancienne phase est en contact et/ou contient d'autres phases et/ou d'autres types de molécules. La nucléation hétérogène représente donc, entre autres, la condensation d'eau sur une surface (voir figure 13). Elle est à l'origine de la formation de buée, correspondant à un ensemble de gouttes condensées sur une surface froide.

Pour exprimer l'énergie d'activation nécessaire à la formation d'un cluster critique sur un substrat, les hypothèses suivantes doivent être considérées (Volmer, 1939) [85] :

- La phase condensée est petite et isotrope. Ainsi, la forme du cluster est une portion de sphère.
- La taille du substrat est très grande devant celle du cluster. La surface du substrat est donc considérée comme plane au niveau de l'interface cluster-substrat.
- Le substrat est indéformable.

En appliquant un traitement topographique par texturation de surface, la deuxième hypothèse risque de ne pas être respectée. Le non-respect de cette hypothèse va ainsi permettre de modifier le comportement des gouttes. Ces aspects vont être abordés dans la section qui suit : « Mécanismes de contrôle de la condensation par texturation pour les traitements antibuée ».

L'enthalpie libre d'activation hétérogène

A partir des dernières hypothèses et sans entrer dans le détail des calculs, l'enthalpie critique d'activation de nucléation hétérogène s'écrit en fonction de l'angle de mouillage ϑ . Cet angle traduit l'affinité de la phase liquide pour le substrat. La valeur de l'enthalpie libre pour le rayon critique r_{cr} est donnée dans l'équation 28 [132] :

$$\Delta G_{cr}^{het} = f \cdot \Delta G_{cr}^{hom} = \left(\frac{1}{2} - \frac{3}{4} \cos \vartheta + \frac{1}{4} \cos^3 \vartheta \right) \cdot \Delta G_{cr}^{hom} \quad (28)$$

Le facteur $f(\vartheta)$ étant au maximum égal à 1, ΔG_{cr}^{het} est donc dans la plupart des cas inférieur à l'enthalpie libre critique de nucléation homogène ΔG_{cr}^{hom} . En fonction de ϑ et donc de la valeur de f , trois cas de figure existent :

- Si $\vartheta=180^\circ$, l'agrégat et le substrat n'ont aucune affinité et $\Delta G_{cr}^{het} = \Delta G_{cr}^{hom}$.
- Si $\vartheta=90^\circ$, alors ΔG_{cr}^{het} ne vaut plus que $\Delta G_{cr}^{hom}/2$.
- Enfin, si $\vartheta \rightarrow 0$, c'est-à-dire si l'agrégat tend à mouiller parfaitement le substrat, alors $\Delta G_{cr}^{het} \rightarrow 0$.

La nucléation hétérogène se fait donc plus facilement que la nucléation homogène et ce d'autant plus que l'affinité du cluster pour le substrat est importante (ϑ décroissant). En effet, la barrière énergétique à franchir diminue avec ϑ .

De plus, comme la taille du cluster diminue avec ϑ (voir figure 13), de moins en moins de molécules sont nécessaires pour former le cluster critique de rayon r_{cr} . Les noyaux liquides apparaissent donc plus facilement à moindre sursaturation. Ainsi, selon la théorie, les plus petites gouttes condensées sur un substrat ont un rayon de quelques nanomètres [152].

Enfin, pour la nucléation hétérogène, les paramètres opératoires influencent de la même manière ΔG_{cr}^{het} que son homologue homogène.

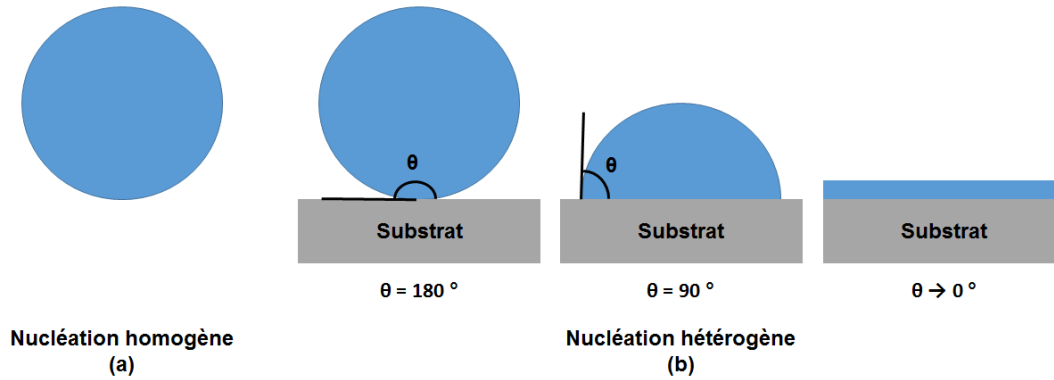


FIGURE 13 – Impact du substrat sur la nucléation. Comparaison entre la nucléation homogène et la nucléation hétérogène.

La fréquence de nucléation hétérogène

La fréquence de nucléation hétérogène J_{het} est définie de la même manière que la fréquence de nucléation homogène J_{hom} . Ainsi, sans donner davantage de détail, J_{het} est donnée par l'équation 29 [132] :

$$J_{\text{het}} = K_{\text{het}} \left(-\frac{\Delta G_{\text{cr}}^{\text{het}}}{kT} \right) \quad (29)$$

avec K_{het} le coefficient cinétique ($\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$).

Dans ce cas, la fréquence de nucléation dépend de l'angle de contact. La fréquence de nucléation hétérogène normalisée ($J_{\text{het}}/J_{\text{het}}(180^\circ)$) en fonction de l'angle de contact est donnée figure 14. Plus ϑ augmente, plus J_{het} diminue.

La zone métastable pour une nucléation hétérogène est souvent moins large que celle du mécanisme homogène, en raison d'une valeur d'enthalpie libre critique inférieure. En effet, si ΔG_{cr} est plus faible, la sursaturation limite β_{lim} le sera aussi. De plus, lorsque le mécanisme hétérogène surviendra, sa fréquence de nucléation sera moindre.

L'objectif de ce doctorat est d'étudier la nucléation sur des optiques automobile texturés. Ainsi, seule la nucléation hétérogène, pouvant avoir lieu sur une surface, sera évoquée dans la suite de ce manuscrit. De plus, même s'il fallait décrire un processus de nucléation dans l'air, il conviendrait aussi de recourir la théorie de la nucléation hétérogène, l'air contenant des molécules et des particules étrangères.

I.2.3 Le comportement des gouttes nucléées

Une fois les gouttes de liquide formées par nucléation, elles peuvent croître ou s'évaporer en fonction des conditions extérieures (humidité, température, ...). L'objectif étant de supprimer la présence d'un film blanchâtre dû à la condensation d'une multitude de gouttelettes d'eau, les gouttes étudiées vont être considérées comme croissantes et formant un ensemble de gouttes, aussi appelé figure de condensation. Les gouttes isolées ne seront donc étudiées qu'à des fins de compréhension. En effet, la présence de nombreuses gouttes sur une surface restreinte impacte la croissance de ces gouttes, voire même leur formation. L'étude de la croissance des gouttes est usuellement réalisée par le suivi de leur rayon R . L'évolution du rayon des gouttes

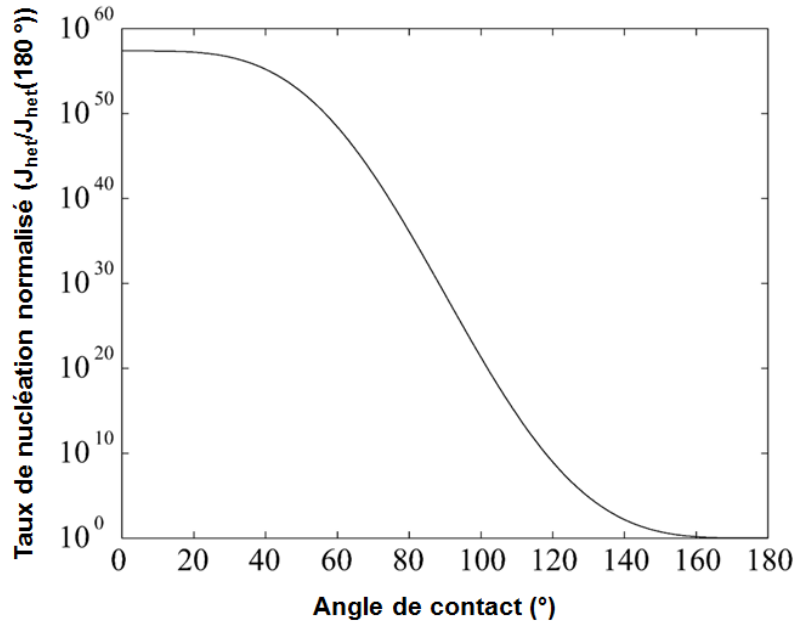


FIGURE 14 – Courbe de la fréquence de nucléation hétérogène J_{het} en fonction de l'angle de contact ϑ [88].

en fonction du temps est appelée taux de croissance. Pour être suivies, les gouttes doivent être visibles. Ces études sont alors, généralement, effectuées sur des gouttes de taille supérieure au micromètre. Les résultats présentés dans cette sous section doivent donc être nuancés pour de plus petites gouttes.

La croissance d'un ensemble de gouttes peut se diviser en quatre étapes majeures [10, 99, 108, 67] :

- Etape 1** : la formation de l'ensemble de gouttes, aussi appelé figure de condensation,
- Etape 2** : la croissance sans coalescence ou croissance précoalescence des gouttes,
- Etape 3** : la croissance par coalescence des gouttes,
- Etape 4** : la présence d'un régime multimodal, caractérisé par un rayon moyen de l'ensemble des gouttes $\langle R \rangle$ constant [10].

La coalescence est une étape cruciale dans le suivi de la croissance des gouttes. Elle définit la fusion de deux gouttes « parentes » en une goutte « fille ». La formation de cette nouvelle goutte est énergétiquement favorable. L'aire en contact avec le milieu ambiant de la nouvelle goutte est inférieure à la somme des aires correspondantes des deux gouttes « parentes ». Ainsi, la tension superficielle, définie par l'équation 1 et participant au second terme de l'équation 24, diminue.

Ces quatre étapes sont uniquement valables pour un ensemble de gouttes. Or, avec un traitement antibuée permettant d'obtenir un mouillage total, la condensation sous forme de goutte est remplacée par la formation d'un film liquide. Ce cas de figure particulier va être traité dans la section : « Formation d'un film liquide ». Mais avant cela, la croissance d'une goutte isolée puis les quatre étapes décrivant la cinétique d'un ensemble de gouttes vont être explicitées.

Croissance d'une goutte isolée

Après nucléation, si la goutte formée est isolée (c'est-à-dire qu'aucune autre goutte n'est présente dans son voisinage), elle va croître de manière indépendante. Pour

qu'une nouvelle goutte soit considérée comme isolée, son site de nucléation, révélé par la première apparition de la goutte, doit être séparé des autres sites par plus de dix diamètres de goutte ou au moins 40 μm [151].

La croissance d'une goutte isolée n'est pas influencée par la présence d'autres gouttes. Elle dépend uniquement de l'atmosphère présente autour de la goutte et plus particulièrement de la sursaturation et du flux de molécules d'eau arrivant sur le substrat [10].

Trois mécanismes différents peuvent être identifiés pour caractériser la croissance d'une goutte isolée. Ces mécanismes, décrits ci-dessous, sont plus ou moins prédominants en fonction de l'humidité relative et de l'avancement de la croissance de la goutte [10, 169, 29].

- Le premier mécanisme est l'incorporation directe au niveau de l'interface liquide/gaz de la goutte des molécules d'eau présentes dans l'air humide.
- Le second est l'évaporation d'agrégats critiques (voir le paragraphe : « L'enthalpie libre d'activation homogène »), diffusant ainsi vers la goutte.
- Le dernier mécanisme est la coalescence de gouttelettes avec la goutte étudiée. Ces coalescences sont très peu nombreuses. La goutte reste donc considérée comme isolée.

Une goutte condensée repose sur un substrat froid et est entourée d'un air plus chaud. Sa température interne n'est donc pas forcément constante. Ce phénomène est très important, car la cinétique de condensation en dépend. Deux cas de figure existent : soit la goutte ne possède pas de gradient de température, soit elle en possède un. Picknett et Bexon [130] et Sokuler et al. [151] ont étudié le premier cas. Ils ont approximé le problème en assumant que la condensation est le processus inverse de l'évaporation. Ils ont alors assumé que la probabilité d'absorption de monomères est constante sur toute la surface de la goutte. La chaleur latente de la goutte est donc uniformément éliminée. Cette approximation n'est valable que si le flux convectif au sein de la goutte est important ou pour des films ou des gouttes possédant de faibles angles de contact [67]. Avec cette démarche, la cinétique de condensation est donnée par :

$$R \sim t^{1/2} \quad (30)$$

où t est le temps.

Or, pour une goutte quasi hémisphérique ne possédant pas de convection interne, le gradient de température et donc le transfert de masse sont plus importants au niveau du périmètre localisé à l'interface liquide/substrat (c'est-à-dire au niveau de la ligne triple). Ainsi, la croissance provient essentiellement de la diffusion de monomères au niveau du périmètre de la goutte [67]. Cela crée un processus de diffusion à deux dimensions aux alentours du substrat. De ce fait, la cinétique de condensation va être plus faible. Elle est, en effet, égale à l'équation 31 [67].

$$R \sim t^{1/3} \quad (31)$$

Formation et croissance d'un ensemble de gouttes sans coalescence

Les trois mécanismes décrivant la croissance d'une goutte isolée sont aussi valables dans le cas d'un ensemble de gouttes. Or, une figure de condensation est caractérisée

par un nombre important de gouttes, proches les unes des autres. Le suivi de ce nombre de gouttes réalisé par Macner et al. [99] en fonction du temps est présenté figure 15. Ces gouttes, proches les unes des autres, interagissent entre elles et ne peuvent plus croître de manière indépendante.

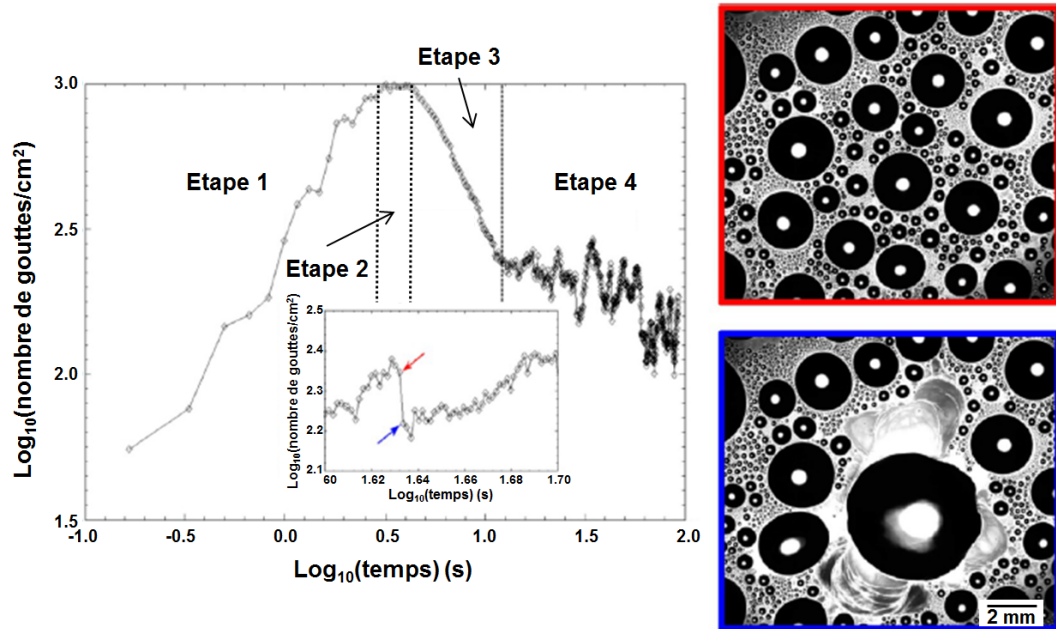


FIGURE 15 – Suivi du nombre de gouttes d’une figure de condensation en fonction du temps. Le substrat a été traité avec du dodécyltrichosilane ($\theta=98^\circ$), puis il a été exposé à une source constante de vapeur et un refroidissement uniforme. La coalescence débute à l’étape 3. L’étape 4 est marquée par de brutales variations du nombre de gouttes dues aux événements de coalescence. Les images encadrées en rouge et en bleu illustrent une coalescence ayant provoqué la diminution du nombre de gouttes entre les flèches rouge et bleu correspondantes. La barre d’échelle des images fait 2 mm. Les données expérimentales sont tirées des travaux de Macner et al. [99].

Autour d’une goutte, le profil de concentration en vapeur d’eau n’est pas constant (figure 16). Il est équivalent à la pression de vapeur saturante au niveau de la goutte puis croît plus on s’éloigne de celle-ci jusqu’à atteindre la concentration du milieu, appelée ici « concentration à l’infini » (c_∞) [108, 67]. A cette distance, notée ζ , la goutte n’influence plus le milieu alentour. Comme l’air est considéré comme un mélange de gaz parfaits, une variation de pression engendre une variation de concentration. Ainsi, plus on augmente la pression de vapeur d’eau, plus on augmente la concentration en eau de l’air.

La concentration en vapeur d’eau chute à l’approche d’une goutte. Si cette concentration descend sous le seuil de sursaturation nécessaire à la nucléation (voir paragraphe : « La nucléation hétérogène »), la nucléation de nouvelles gouttes devient impossible et la zone correspondante est appelée zone d’inhibition [67]. Cette zone est caractérisée par la distance δ , où la pression atteint la limite $p_g = p_g^{(eq)}$ permettant la nucléation. La nucléation de nouvelles gouttes ne peut donc avoir lieu que si la distance entre deux gouttes est supérieure à la somme de leur distance δ respective [67, 160]. La présence de zone d’inhibition causée par les gouttes déjà en place limite ainsi le nombre de gouttes présentes sur une surface. Ce paramètre est important, car il va piloter l’apparition des gouttes (l’étape 1 de la croissance d’une figure

de condensation), la formation de l'ensemble de gouttes et le nombre maximum de gouttes observables. Ce nombre maximum de gouttes reste constant tant qu'il n'y a pas de coalescence. C'est l'étape 2.

Un ensemble de gouttes peut être représenté par une multitude de gouttes séparées par une distance moyenne $\langle d \rangle$, de même ordre ou plus faible que ζ . La distribution en vapeur d'eau autour des gouttes est ainsi lissée par les profils de distribution des gouttes voisines. Il est alors possible d'approximer un ensemble de gouttes par un film liquide homogène ayant un profil de vapeur d'eau uniforme et linéaire [163, 151]. Ce film homogène a une épaisseur moyenne $e = V_c/S_c = V_c/\langle d \rangle^2$. S_c est l'aire de la surface de condensation au niveau du substrat et V_c est le volume total d'eau condensée (voir figure 17) [108, 67]. Cette configuration se retrouve au niveau des étapes sans coalescence (étape 1 et 2) mais aussi au niveau de l'étape 3 (avec coalescence).

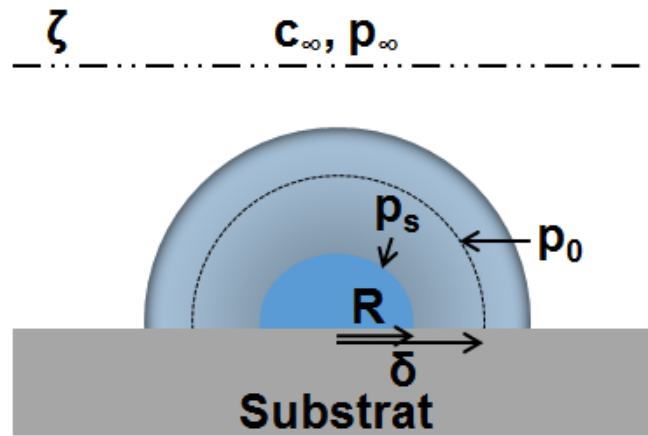


FIGURE 16 – Illustration du profil de concentration en vapeur d'eau autour d'une goutte.

Suite à cette approximation, l'hypothèse suivante sur la croissance des gouttes peut être définie : chacune des gouttes (i) de l'ensemble, possédant un volume $V_i = \pi \frac{2-3\cos\vartheta + \cos\vartheta^3}{3\sin\vartheta^3} R_i^3$ (avec R_i le rayon de la goutte i et ϑ l'angle de contact, considéré comme identique pour toutes les gouttes), croît comme un film liquide homogène avec un profil de vapeur variant seulement sur l'axe perpendiculaire à la surface du substrat [108, 67]. Ainsi, le volume total condensé V_c est donné par l'équation 32 [108].

$$V_c = \sum V_i = \pi \frac{2-3\cos\vartheta + \cos\vartheta^3}{3\sin\vartheta^3} \sum R_i^3 \quad (32)$$

A l'équilibre, le flux de vapeur parallèle au film liquide représentant l'ensemble de gouttes est constant et ne varie pas suivant l'axe orthogonal au substrat. A partir de ce flux, il est possible de calculer le changement de volume du film dû à l'absorption d'eau [151] :

$$\frac{dV_c}{dt} f_v V_{\text{mol}} \langle d \rangle \Rightarrow V \sim t \quad (33)$$

f_v est le flux de vapeur et V_{mol} est le volume molaire de l'eau.

Ceci implique, pour une goutte (i), la loi de croissance sans coalescence suivante :

$$V_i \sim t \text{ et } R_i \sim t^{1/3} \quad (34)$$

Ainsi, tant qu'il n'y a pas de coalescence, chacune des gouttes de l'ensemble croît suivant $R \sim t^{1/3}$ [65, 11, 169, 50, 29].

Cette loi peut varier légèrement en fonction de l'humidité relative. Castillo et al. [29], ont mis en évidence que le coefficient 1/3 de l'équation 34 dépend de l'humidité relative. En effet, plus l'humidité augmente, plus l'apport du milieu ambiant est important et la croissance par incorporation de vapeur d'eau présente dans l'air augmente. Ces variations de la loi de croissance sont limitées et deviennent négligeables dès que la coalescence fait son apparition, cette dernière augmentant de manière significative la croissance des gouttes.

Les deux premières étapes de la croissance des gouttes, correspondant à une croissance sans coalescence, ont été étudiées. Pour les prochaines étapes, la coalescence doit être prise en compte.

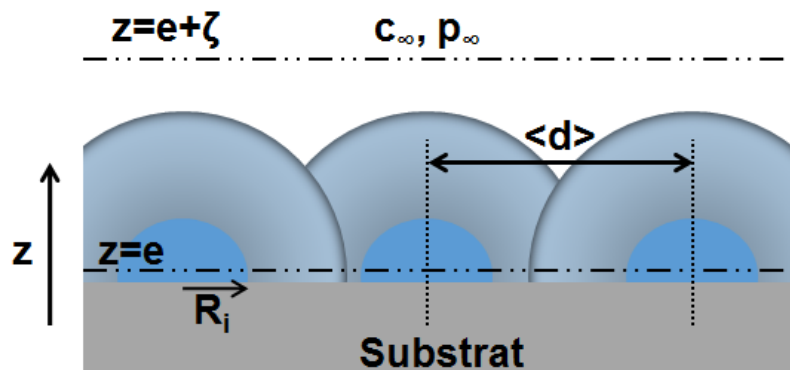


FIGURE 17 – Illustration du chevauchement des profils de concentration en vapeur d'eau autour des gouttes d'un ensemble. Cette configuration peut être approximée par un film liquide d'épaisseur e .

Croissance par coalescence d'un ensemble de gouttes

La coalescence commence à impacter la croissance des gouttes lors de la troisième étape décrite au début de cette sous section. A partir de cette étape, la coalescence, caractérisée par de fortes interactions entre les gouttes, provoque un fort accroissement du rayon moyen de la figure de condensation, ainsi qu'une diminution du nombre de gouttes (voir figures 15 et 20). Cet accroissement perdure jusqu'à atteindre la dernière étape de croissance dans laquelle le nombre et le rayon moyen des gouttes deviennent constants.

Avant de décrire les lois de croissance dues à la présence de coalescences, une définition du mécanisme de coalescence va être donnée.

Définition de la coalescence

Deux gouttes interagissent par coalescence lorsqu'une de ces deux gouttes entre dans la zone d'interaction de l'autre [152, 102]. Toute goutte présente dans cette zone

est incorporée. Ainsi, par coalescence, plusieurs gouttes dites « parentes » peuvent donner naissance à une nouvelle goutte « fille ». La formation de cette nouvelle goutte se déroule en deux phases [2]. Pour leur description, la goutte fille sera obtenue à partir de deux gouttes parentes.

Phase 1 : La coalescence commence par la nucléation d'un pont liquide entre les deux parents, qui vont ensuite former une goutte composite convexe. Ces événements se déroulent sur une période très courte (inférieure à 10 ms). Cette durée s'explique par le mouvement rapide de la ligne de contact, lors de la formation du pont, par condensation locale de la vapeur d'eau.

Phase 2 : Cette deuxième étape correspond à la diminution du grand axe R_y et à la faible augmentation du petit axe R_x qui suivent la formation de la goutte convexe. Cette étape, souvent longue, vise à obtenir un rapport R_y/R_x proche de 1 et donc une goutte hémisphérique.

La formation d'une nouvelle goutte par coalescence permet de minimiser l'énergie superficielle des gouttes parentes, en diminuant leur surface de contact. Afin d'expliquer cette diminution de surface, seule la surface de contact entre la goutte et le substrat va être étudiée. Cette surface est considérée circulaire et de rayon R_b . Pour une goutte hémisphérique, si la surface goutte/substrat diminue alors la surface goutte/air humide diminue aussi. En considérant deux gouttes hémisphériques parentes, possédant le même rayon R et donc le même rayon R_b et recouvrant le substrat d'une surface $2S_b = 2\pi R_b^2$, la surface recouverte par la nouvelle goutte fille S_b^f devient : $S_b^f = 2^{2/3}\pi R_b^2$. La surface de recouvrement diminue donc de $S_b^f/S_b = 2^{-1/3} \approx 80\%$, car la goutte fille croît orthogonalement au substrat [10, 25].

Géométriquement, la goutte fille est définie par sa surface de contact avec le substrat et par son centre de masse, donnée par les équations 35 et 36 [2]. Pour ces deux équations et la figure 18, les indices 1 et 2 décrivent les deux gouttes parentes et l'indice 3 décrit la goutte fille.

$$x_3 = \frac{x_1 R_1^3 + x_2 R_2^3}{R_1^3 + R_2^3} \quad (35)$$

$$y_3 = \frac{y_1 R_1^3 + y_2 R_2^3}{R_1^3 + R_2^3} \quad (36)$$

Les variables x_i, y_i, R_i sont respectivement les coordonnées et le rayon de la goutte i ($i=1, 2, 3$).

Relaxation d'une goutte composite

La relaxation est la phase 2 de la coalescence. Elle représente le retour d'une goutte fille à une forme hémisphérique $R_y/R_x = 1$ [2]. Dans la pratique, l'évolution du petit axe R_x est souvent négligeable, ainsi l'évolution de la goutte est seulement caractérisée par R_y [117]. La figure 19 illustre la relaxation d'une goutte.

L'obtention d'une forme hémisphérique permet à la goutte de minimiser sa surface, ce qui la stabilise énergétiquement. Une force de restauration f_{rest} peut donc être définie en fonction de la tension de surface [117]. Par souci de simplicité, cette force par unité de longueur est définie uniquement suivant l'axe y de la goutte fille :

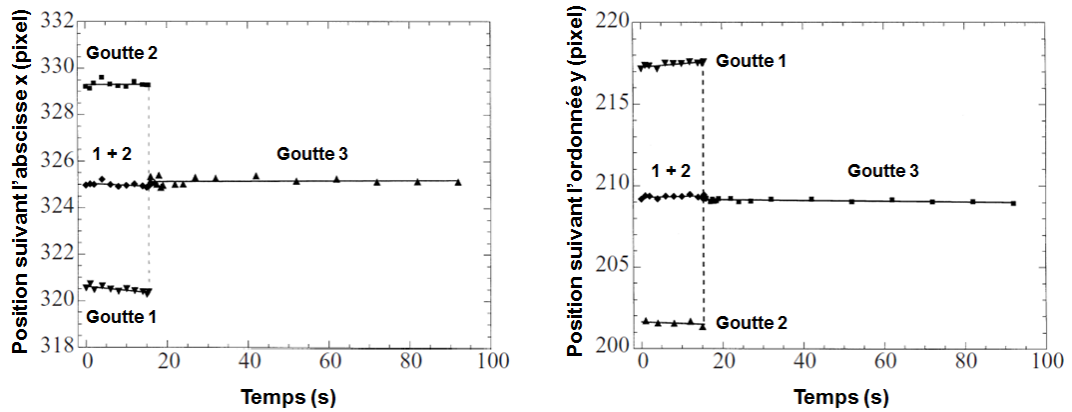


FIGURE 18 – Evolution des coordonnées des centres de masse des gouttes parentales (1,2) et de la goutte fille (3) durant un événement de coalescence : (a) abscisse x, (b) ordonnée y. Les courbes sont tirées des travaux de Andrieu et al. [2].

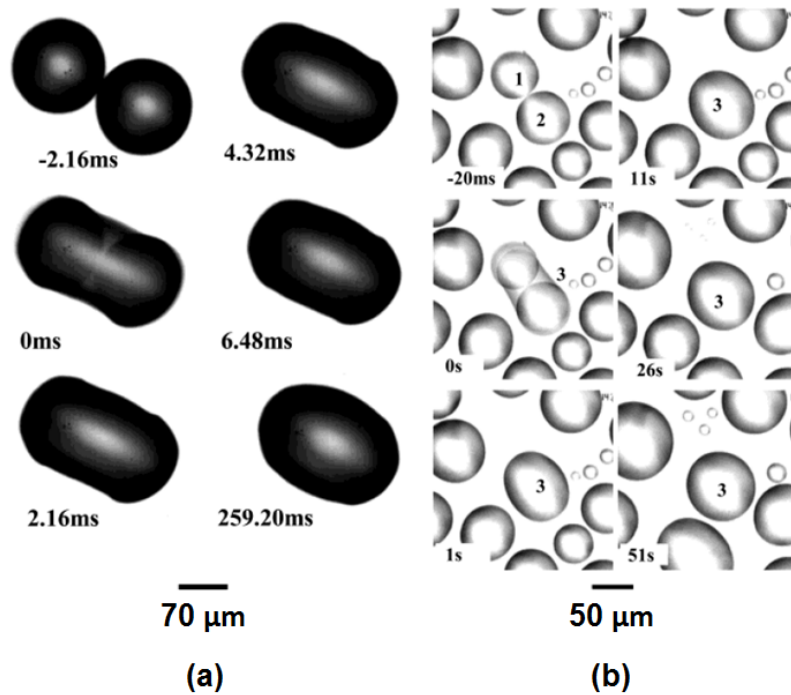


FIGURE 19 – Photographies de la coalescence d'une goutte. (a) Série d'images prises avec une caméra rapide (1000 images/s) sur un substrat de silicium d'angle de contact 52 °. La barre d'échelle fait 70 μm. La relaxation correspond à la déformation de la goutte coalescée. Dans cet exemple, elle débute à 0 ms. (b) Série d'images prises avec une caméra CCD (50 images/s) sur un substrat de silicium d'angle de contact 23.5 °. La barre d'échelle fait 50 μm. Dans ce cas, la relaxation débute avec la photographie prise à 1 s. Images tirées de la publication de Narhe et al. (2004) [117].

$$f_{\text{rest}} = \gamma(\cos(\vartheta) - \cos(\vartheta_r)) \quad (37)$$

Dans cette équation, γ représente la tension de surface, ϑ est l'angle de contact en

fonction du temps le long de l'axe y et ϑ_r est l'angle de reculée. Juste après la fin de la première phase, ϑ est considéré à son minimum à cause du fort étalement de la goutte. Ensuite, avec la relaxation, ϑ augmente, ce qui diminue la force de restauration f_{rest} . Quand la relaxation est terminée, ϑ est égal à ϑ_r .

Une autre approche permettant d'évaluer la relaxation d'une goutte peut aussi être utilisée. Cette approche consiste à déterminer la force de résistance f_{resi} luttant contre le mouvement de la ligne triple de la goutte [77, 47]. Cette force par unité de longueur provient de l'hystérésis et peut être utilisée pour caractériser la relaxation « type » des gouttes présentes sur une surface donnée. Pour une goutte hémisphérique, la force de résistance f_{resi} est donnée par l'équation 38.

$$f_{\text{resi}} = \gamma(\cos(\vartheta_r) - \cos(\vartheta_a)) \quad (38)$$

Outre les forces de relaxation, le temps de relaxation t_r peut aussi être déterminé. Le temps de relaxation d'une goutte fille correspond au temps nécessaire à l'obtention d'une goutte hémisphérique. La phase de coalescence 1 étant très courte, ce temps dépend surtout de la seconde phase. L'équation définissant t_r est l'équation 39 [2].

$$t_r = \frac{\pi R^*}{3 \nu} = \left(\frac{\pi \nu}{3 Q \gamma}\right) R^* \quad (39)$$

où R^* est le rayon d'une goutte après avoir repris une forme sphérique suite à une coalescence, $\nu = Q\gamma/\nu$ est la vitesse de la ligne de contact incluant le facteur d'Arrhenius, γ est la tension superficielle, Q est un (faible) coefficient d'Arrhenius et ν est la viscosité de cisaillement.

Effets de la coalescence sur la croissance des gouttes

La coalescence débute à l'étape de croissance 3. Elle a trois effets :

- Le nombre de gouttes de l'étape 3 diminue par la perte de gouttes due à la fusion de plusieurs gouttes parentes en une seule goutte fille. Cette diminution est illustrée figure 15.
- La vitesse de grossissement des gouttes de l'étape 3 augmente (voir figure 20). Cette étape peut aussi être accompagnée par la stabilisation de la surface de recouvrement ε à une valeur universelle [10].
- Le nombre et le rayon moyen des gouttes se stabilisent, ce qui caractérise l'étape 4 [99, 29]. L'étape 4 est illustrée par les figures 15 et 20.

Les étapes 3 et 4, présentant des événements de coalescence, sont caractérisées par un régime autosimilaire [10]. L'autosimilarité signifie que les caractéristiques moyennes d'un groupe de gouttes sont les mêmes au cours du temps, à la condition que les distances étudiées soient définies en fonction du rayon moyen des gouttes. Ce principe est illustré avec les images des figures 21(a) et 21(b), prises à différents temps. Ce mode de croissance autosimilaire apparaît, en général, lorsque la surface de recouvrement dépasse 30 %, ce qui permet d'avoir de fortes interactions par coalescence entre les gouttes.

L'augmentation de la cinétique de croissance, correspondant à l'étape 3, provient de la croissance supplémentaire apportée par la coalescence. Ainsi, à l'aide de l'autosimilarité, le rayon moyen d'une goutte est empiriquement réévalué par rapport au rayon individuel défini dans le cas sans coalescence (équation 34) [10, 67, 108] :

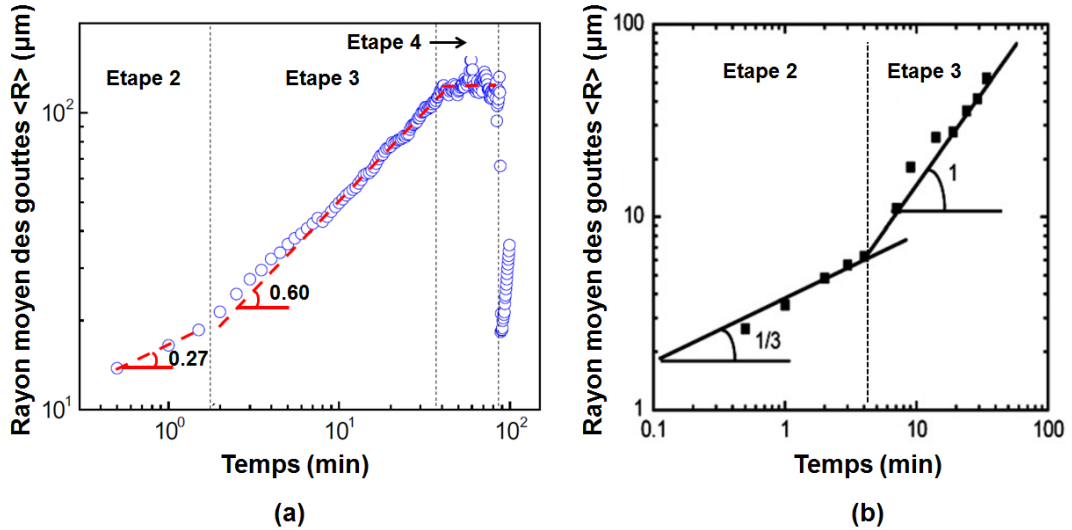


FIGURE 20 – ((a) Rayon moyen $\langle R \rangle$ en fonction du temps. Les données expérimentales sont tirées de la publication de Castillo et al. [29]. La croissance des gouttes suit quatre étapes dont trois sont représentées sur ce graphique. Les lignes en pointillés rouges représentent des lois puissances. Durant l'étape 2, il n'y a pas de coalescence ($\langle R \rangle \sim t^{1/3}$). La coalescence apparaît durant l'étape 3, la croissance augmente en conséquence. Pour ces travaux, la croissance n'atteint pas $\langle R \rangle \sim t$, mais ces résultats restent cohérent avec la littérature. (b) Même graphique qu'en (a), mais tiré des travaux de Beysens [10]. Seules deux étapes y sont observables. La croissance avec coalescence atteint bien la loi $\langle R \rangle \sim t$.

$$\langle R \rangle \sim t^{1/3 \frac{D_{gt}}{D_{gt} - D_{sub}}} \quad (40)$$

Dans l'équation 40, D_{gt} représente la dimensionnalité des gouttes (dans notre cas $D_{gt} = 3$) et D_{sub} la dimensionnalité du substrat (dans le cas d'une surface lisse $D_{sub} = 2$). Ainsi, sur surface lisse, le rayon moyen des gouttes au sein d'un ensemble de gouttes avec coalescence suit la loi : $\langle R \rangle \sim t$ (le volume moyen d'une goutte est équivalent à t^3) [65, 169, 50, 29].

D'après l'équation 40, la croissance des gouttes dépend de la dimensionnalité du substrat D_{sub} et donc de la géométrie de la surface sur laquelle les gouttes ont nucléées. Si la goutte croît sur une ligne (comme le sommet d'une rainure), D_{gt} est toujours égal à 3 et $D_{sub} = 1$. Ainsi, $\langle R \rangle$ n'est plus équivalent à t mais à $t^{1/2}$ (le volume moyen d'une goutte est équivalent à $t^{3/2}$), comme dans le cas d'une goutte isolée possédant une température homogène [10, 156]. La croissance d'une goutte peut donc être diminuée par texturation. Des exemples seront vus dans la section I.3 de cette partie « Mécanismes de contrôle de la condensation par texturation de surface pour les traitements antibuée ».

La coalescence a aussi pour effet de stabiliser la surface de recouvrement ε [10]. La surface de recouvrement représente la somme des aires des gouttes en contact avec le substrat. ε croît avec le rayon des gouttes, mais pas seulement. Lorsque le rayon des gouttes grossit, les événements de coalescence libèrent des espaces importants qui ne sont pas affectés par les zones d'inhibition autour des gouttes (caractérisées par la distance δ) [67]. Ainsi, les profils de concentration de vapeur autour des gouttes ne se chevauchent plus et l'approximation du film homogène n'est plus vérifiée. De nouvelles

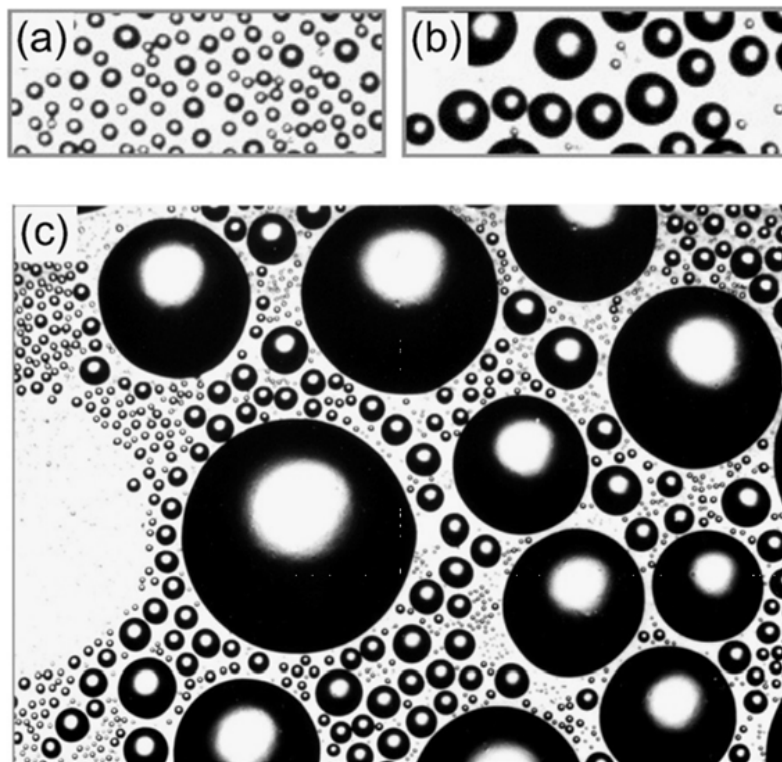


FIGURE 21 – Croissance autosimilaire d'un ensemble de gouttes sur substrat de verre, silanisé pour le rendre hydrophobe. L'ensemble des gouttes à $t=1$ s (a) après le début de la condensation, est équivalent celui à $t=6$ s (b). En (c), $t=25$ s, de nouvelles familles de gouttelettes ont nucléé entre les gouttes initiales. Prises séparément, ces familles présentent les mêmes propriétés d'autosimilarités que la première génération (images (a) et (b)) [10].

gouttes peuvent nucléer entre les grosses gouttes. Comme le régime est autosimilaire, les nouvelles gouttes forment une nouvelle « famille » ayant les caractéristiques (les lois de croissance et la surface de recouvrement) de la première génération de gouttes. Après un certain temps, la surface est recouverte par différentes « familles » (figure 21(c)). Toutes ces « familles » correspondent à des tailles de gouttes différentes, augmentant ainsi la surface de recouvrement totale [10]. Les petites gouttes remplissent les espaces entre les grosses gouttes.

Cependant, la surface de recouvrement totale n'atteindra jamais l'unité, correspondant à un film liquide. Avec l'augmentation des rayons des gouttes, le nombre de coalescences augmente aussi. La coalescence permet de diminuer la surface du substrat recouverte par les gouttes. L'augmentation du nombre de coalescences fait donc diminuer la surface de recouvrement [29]. Un équilibre apparaît pour une surface de recouvrement universelle, égale à environ 55 % pour des gouttes hémisphériques sur surface lisse (avec une faible hystérèse) [10]. Si l'hystérèse est trop importante ou si l'angle de contact des gouttes sur le substrat est trop faible, cette stabilisation n'a pas lieu, car la relaxation des gouttes filles lors de la coalescence ne permet pas une diminution suffisamment importante des surfaces de contact avec le substrat S_b [14, 10].

La quatrième et dernière étape de croissance, représentée par un plateau de $\langle R \rangle$ et du nombre de gouttes (voir figures 15 et 20), n'est valable que si le substrat est constamment refroidit [99]. La hausse de température due aux gouttes doit être

compensée par le refroidissement de la surface. Dans ce cas, le rayon moyen et le nombre de gouttes se stabilisent avec la surface de recouvrement. Les petites gouttes nouvellement créées et les plus grosses gouttes s'équilibrent. Le rayon moyen oscille alors autour d'une valeur seuil [99]. Cette oscillation est due aux événements de coalescence, modifiant brusquement $\langle R \rangle$ avant que les petites gouttes qui vont nucléer ne puissent être détectées. Le nombre de gouttes se stabilise, quant à lui, pour les mêmes raisons que la surface de recouvrement. Les événements de coalescence, tendant à diminuer le nombre de gouttes, sont contrebalancés par l'apparition de nouvelles gouttes dans les zones libérées.

La stabilisation de $\langle R \rangle$ et du nombre de gouttes peut aussi s'expliquer par l'orientation du substrat. Pour un substrat en position verticale, qu'il soit refroidi ou non, une stabilisation du rayon des gouttes va avoir lieu. La gravité doit être prise en compte à partir d'une certaine taille de gouttes. Cette dernière déforme les gouttes, contrairement au cas d'une goutte horizontale (cas de figure rencontré jusqu'à présent) [10]. La gravité n'est plus négligeable lorsque le rayon de la goutte est supérieur ou égal à la longueur capillaire l_c [31] :

$$l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{g\delta\rho}} \quad (41)$$

Dans l'équation 41, g est l'accélération gravitationnelle ($\approx 10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$), γ est la tension de surface, dont la valeur pour l'eau et l'air humide est d'environ $70 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ et $\delta\rho$ est la différence de densité, dont la valeur entre l'eau liquide et l'air est d'environ $10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Ainsi, si l_c fait environ 2.7 mm ou plus pour une température de 20 °C-25 °C, la gravité doit être prise en compte. Cette dernière fait déperler les gouttes dépassant les quelques millimètres. Ces gouttes déperlantes emportent avec elles les gouttes présentes sur leur passage. De nouvelles générations de gouttes peuvent alors nucléer sur ces surfaces libres, modifiant le nombre et le rayon moyen des gouttes. En prenant en compte les gouttes déperlantes et la formation de nouvelles gouttes, il est possible d'atteindre un régime stationnaire dont la distribution du rayon des gouttes $d(R)$ obéit à une loi puissance, donnée dans l'équation 42 [10].

$$d(R) \sim R^{-\eta} \quad (42)$$

avec $\eta \approx 2.7$.

Pour faire déperler les gouttes d'une surface verticale, comme les phares de voiture, la gravité paraît être le moyen de plus évident. Une texturation de surface pourrait être développée pour augmenter la vitesse de croissance des gouttes. Les gouttes déperleraient donc rapidement en entraînant d'autres gouttes sur leur passage. Les propriétés antibuée en seraient améliorées. Or, un deuxième traitement antibuée peut être imaginé. Ce traitement viserait à créer un film liquide homogène. Pour étudier cette possibilité, la formation d'un film liquide va être expliquée.

Formation d'un film liquide

Jusqu'à présent, l'eau condensée a toujours pris la forme de gouttes sphériques, ce qui est souvent correct. Cependant, dans certains cas, les gouttes sont remplacées par des flaques ou un film.

Condensation en film liquide

Il existe deux modes de condensation : la condensation sous forme de gouttes et la condensation en film, uniquement possible dans le cas de la nucléation hétérogène. Pour l'eau, l'apparition de l'un ou l'autre de ces modes dépend de la surface de condensation. En général, une surface hydrophobe génère une condensation en goutte alors que la condensation en film est due au caractère hydrophile des surfaces [185].

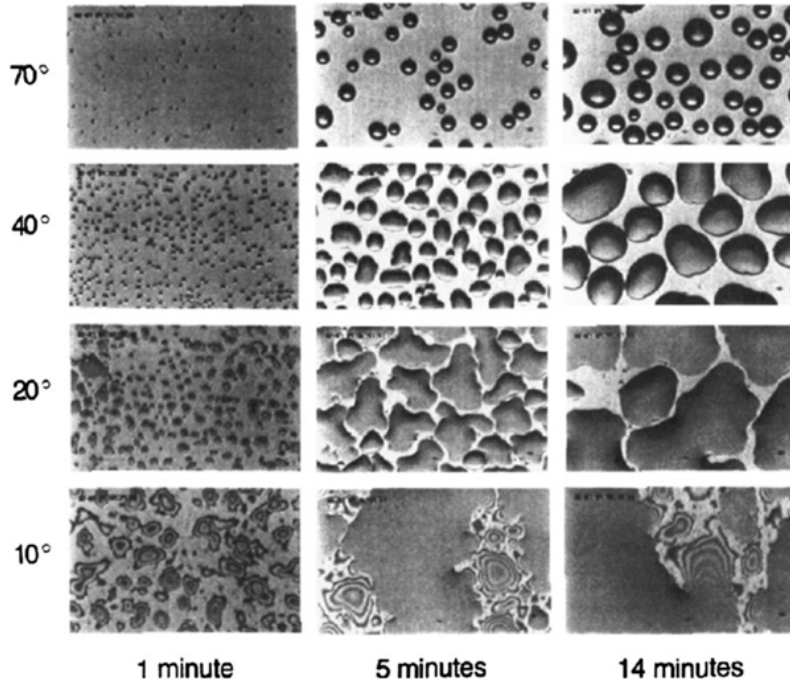


FIGURE 22 – Exemples de gouttes d'eau se condensant sur une plaque de silicium refroidie et traitée pour obtenir un gradient d'angle de contact. Chaque ligne représente la figure de condensation obtenue pour un angle de contact donnée en fonction du temps. La largeur des photographies est de 385 μm . Images tirées des travaux de Beysens [10].

La différence entre ces deux modes a lieu dès la nucléation, qui représente dans les deux cas la formation de gouttelettes d'eau. En diminuant l'angle de contact ϑ entre l'eau et la surface et donc en augmentant l'hydrophilie du substrat, les agrégats critiques contiennent moins de molécules d'eau [132]. La formation de gouttelettes est donc plus facile. En effet, le nombre de sites de nucléation augmente lorsque ϑ diminue (J_{het} augmente) (voir figure 14). Le nombre plus élevé de gouttes accélère l'arrivée de la coalescence, ce qui augmente la vitesse de croissance et donc l'étalement.

Plus l'angle de contact est faible, plus les gouttes s'étalement. Les gouttes perdent alors leur forme hémisphérique ; elles prennent des formes allongées, voire plus complexes (figure 22) [10]. L'étalement des gouttes est aussi accru par les défauts géométriques piégeant la ligne triple des gouttes, limitant la relaxation après une coalescence [14, 117]. Ces défauts ont d'autant plus d'impact pour de faibles angles de contact (voir l'équation 37). Les gouttes s'étalement avec les coalescences successives pour, à terme, former un film [185]. Ainsi, un film se forme si l'aire d'une goutte fille obtenue après coalescence est supérieure à la somme des aires des deux gouttes parentes. L'autosimilarité est alors perdue.

Contrairement à la condensation en gouttes, la surface de recouvrement ε tend à devenir totale pour une condensation en film. Elle augmente de manière asymptotique jusqu'à atteindre l'unité quand l'angle de contact ϑ tend vers zéro. Ce qui peut s'approximer par [10, 66] :

$$\varepsilon_{\infty} \approx 1 - 0.005 \cdot \vartheta \quad (43)$$

avec ϑ en degré ($^{\circ}$).

D'autres hypothèses ont été développées pour expliquer le passage entre une condensation sous forme de gouttes d'eau et une condensation en film.

Autres théories sur la transition entre les gouttes et le film liquide

Mis à part l'étalement causé par un faible angle de contact ou une relaxation des gouttes difficile, deux autres hypothèses peuvent expliquer la transition entre les gouttes et le film [138].

La première repose sur l'idée qu'une goutte de taille donnée coalesce à un temps précis. Ce temps dépend de la tension de surface, de l'inertie et de la viscosité, qui sont des paramètres fixés. La coalescence diminue la surface de recouvrement. Or, le taux de croissance des gouttes augmente avec le taux de condensation. Ainsi, si le taux de condensation est suffisamment élevé, la surface va être recouverte avant que la coalescence débute et donc avant que ε ne puisse diminuer.

La deuxième hypothèse est qu'en augmentant la différence de température entre la vapeur et la surface, le nombre de sites actifs de nucléation augmente jusqu'à ce qu'ils soient, à certains endroits, en contact les uns avec les autres. Un exemple démontrant cette théorie est celui de Wilmshurst et Rose (1974) [176] et Wilmshurst (1979) [175] qui ont travaillé sur la condensation de l'aniline et du nitrobenzène sur une surface de cuivre recouverte de PTFE. Ils ont montré que lorsque l'intensité de refroidissement diminue la condensation initialement sous forme de film passe sous forme de gouttes.

I.3 Mécanismes de contrôle de la condensation par texturation de surface

L'enjeu de ce doctorat est de transformer une surface sujette à la formation de buée, en une surface sur laquelle l'impact visuel de la buée devient négligeable. Pour ce faire, l'approche choisie est la texturation de surface. Par cette méthode, des comportements surprenants peuvent être obtenus et peuvent résoudre la problématique de ces travaux. A travers l'étude des figures de condensation réalisée dans cette partie, il a été vu que la modification de certaines propriétés caractéristiques des mécanismes de condensation peut engendrer des comportements particuliers. Par exemple, si la relaxation des gouttes après coalescence ou le profil de concentration en vapeur d'eau autour des gouttes changent, les figures de condensation ne présentent plus les mêmes spécificités.

L'influence de la texturation est grandement liée à la chimie de surface et notamment à l'angle de contact. Dans la première section, la texturation a été évoquée comme pouvant accentuer un caractère hydrophile ou hydrophobe déjà existant (voir le modèle de Wenzel). Les études déjà réalisées et présentes dans la bibliographie le montrent elles aussi. Elles se basent, pour la plupart, sur des surfaces initialement hydrophobes, voire super-hydrophobes.

La nature regorge d'organismes ayant développé des texturations permettant de contrôler la buée. Ces stratégies sont diverses et variées et présentent une réelle source d'inspiration pour les chercheurs. Une première sous section sera dédiée aux contrôles de la buée par structuration de surface, observés dans la faune et la flore. Cette sous section permettra de mieux comprendre les réflexions des chercheurs sur le design des surfaces artificielles. Les surfaces étudiées vont être divisées en deux groupes : les surfaces évacuant la buée et les surfaces supprimant son impact optique.

I.3.1 La nature comme source d'inspiration pour de nouvelles texturations antibuée

Dans la nature, certains animaux présentent sur leur peau, leurs yeux, leurs ailes,... des structurations offrant des effets antibuée ou, au contraire, des effets favorisant la condensation de l'eau [101]. En favorisant la condensation, l'étape de formation des gouttes peut être raccourcie afin d'arriver rapidement à un film liquide.

Les surfaces antibuée présentes dans la nature

Un type de texturation antibuée a été particulièrement étudié ces dernières années [95, 94, 19, 177]. Il se retrouve chez plusieurs animaux et présente toujours une très forte hydrophobie. Cette texturation caractéristique est constituée d'un réseau hexagonal de nanostructures coniques. Elle se retrouve chez les insectes et notamment sur les ailes des mites, des papillons ou encore des cigales, mais aussi sur les yeux à facettes des insectes nocturnes ou des mouches.

Le réseau de protubérances coniques est généralement défini par un espacement entre deux sommets de cône et un diamètre de base d'environ 200 nm. C'est la hauteur et la courbure des cônes qui varient entre les espèces et les fonctions recherchées. En effet, ces surfaces n'ont pas uniquement vocation à être antibuée, elles peuvent aussi avoir des propriétés anti-réfléchissantes et d'autonettoyage [19].

Par exemple chez les papillons, la hauteur des cônes de la texturation située au niveau de leurs yeux varie entre 0 nm pour la famille des papilionidés et 230 nm pour les nymphalidés [154]. En revanche, au niveau des yeux des mouches, la hauteur des cônes est proche des 30 nm [84]. Ces faibles hauteurs indiquent que l'effet antibuée n'est pas l'effet le plus recherché, car une hauteur plus importante aurait davantage impacté les gouttes condensées. Pour les yeux de ces insectes, la fonction anti-réfléchissante est plus adaptée à leurs besoins. C'est donc cette dernière qui est privilégiée. A l'inverse, pour les ailes de cigales dont les propriétés antibuée et d'autonettoyage sont recherchées, les cônes font plutôt 200 nm de haut (voir figure 23(a)) [177].

Sur les ailes des cigales, l'eau condense difficilement à cause de leur forte hydrophobie, mais lorsque qu'elle le fait, l'eau est rapidement évacuée par propulsion des gouttes [177]. Ces gouttes sont éjectées de la surface et évacuent avec elles les particules présentes, nettoyant ainsi les ailes de l'insecte. La propulsion de l'eau s'explique par la réaction de la surface face à la relaxation rapide d'une goutte coalescée. L'hystérèse sur la surface est très grande, ce qui provoque, lors de la relaxation, une variation d'énergie donnant naissance à une forte réaction sous forme d'une force de propulsion (voir l'exemple donné figure 23(b)).

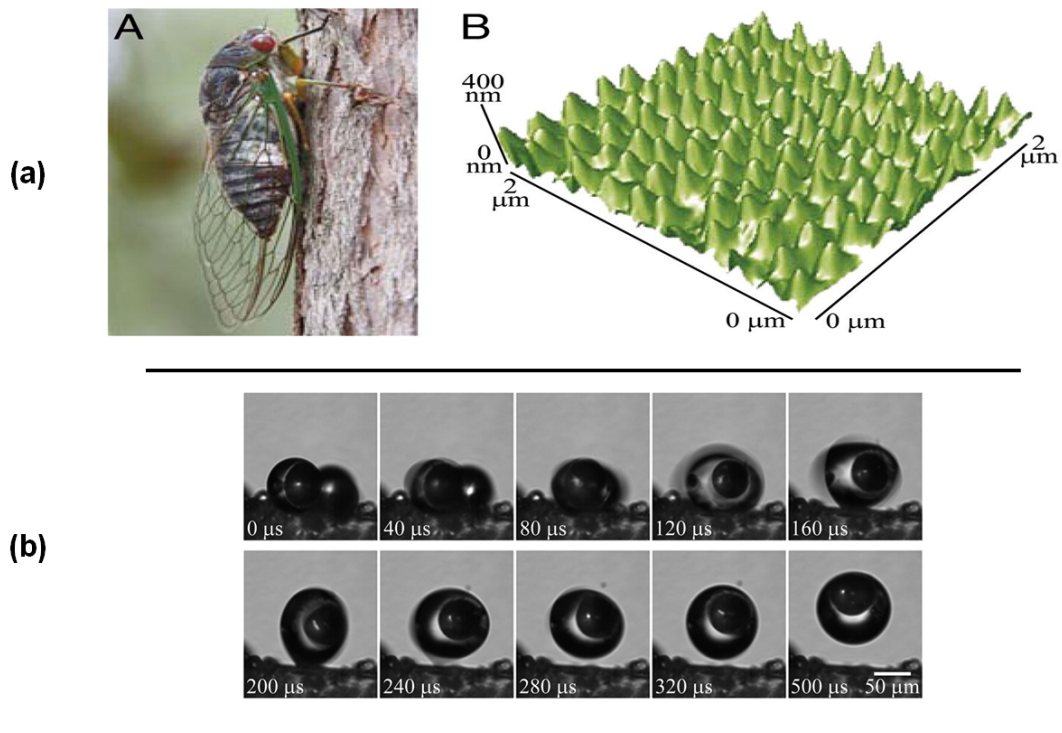


FIGURE 23 – Les ailes des cigales sont super-hydrophobes et évacuent l'eau condensée par propulsion des gouttes. (a).A Photographie d'une cigale. (a).B Profil 3D d'une partie de l'aile d'une cigale, montrant une surface nanostructurée. Ce profil a été obtenu par microscope à force atomique. (b) Photographies illustrant l'éjection de deux gouttes condensées sur une aile de cigale. L'éjection a lieu juste après la coalescence de ces deux gouttes. L'une des gouttes contient une bille de verre de 50 μm de diamètre. Cela confirme le caractère autonettoyant des ailes de cigales. Images tirées des travaux de Wisdom et al. [177].

Les espèces récoltant la buée ou le brouillard

Dans les milieux arides, la faune et la flore ont dû s'adapter au manque d'eau. Ces espèces ont alors développé des mécanismes très performants basés sur la topographie de surfaces, afin de pouvoir survivre. En décryptant la ou les fonctions de chaque motif topographique, il est possible de cerner quelles sont les meilleures structures répondant à une problématique donnée. Dans cette sous section, l'objectif est de répertorier les moyens d'étaler les gouttes d'eau ou de les diriger vers un endroit moins sensible, en jouant sur leur affinité avec la surface. Ces comportements sont compatibles avec le design de traitements limitant l'impact optique de la buée. Les espèces étudiées cherchent à collecter l'eau, elles ne possèdent donc pas de propriété hydrophobe et antibuée, comme il a été vu précédemment, mais plutôt des propriétés d'hydrophilie. Il est, cependant, important de noter que certains des mécanismes présents sur ces espèces peuvent aussi remplir une fonction de protection face aux prédateurs [101]. Cette dernière fonction n'est, évidemment, pas utile pour réaliser notre objectif.

Malik et al. [101] ont regroupé différents animaux et plantes récolteurs de buée ou de brouillard. Beaucoup de ces espèces présentent des texturations au niveau de leur surface extérieure, en contact avec le milieu ambiant. Ils ont ainsi classé ces espèces en fonction de leurs motifs. La liste qu'ils ont publiée est donnée dans le tableau 1. Ces structures sont à l'échelle micrométrique, voire millimétrique. Certaines études plus détaillées montrent qu'elles sont, en fait, souvent fortement multiéchelles [66].

Structure	Species	Description	Scale	Source
Cones	<i>Uloborus walckenaerius</i> (This spider's wetted web)	Knot	Diameter = $21.0 \pm 2.7 \mu\text{m}$	Zheng <i>et al</i> (2010)
	<i>Physosterna cribripes</i> (beetle)	Cone-like bumps	Diameter = $0.5\text{--}1.5 \mu\text{m}$	Nørgaard and Dacke (2010)
Hexagonal	<i>Physosterna cribripes</i> (beetle)	Hexagonal Distance between bumps (i.e. valley)	Diameter = $10 \mu\text{m}$ $0.5\text{--}1.5 \text{mm}$	Parker and Lawrence (2001) Nørgaard and Dacke (2010)
	<i>Moloch horridus</i> (lizard)	Honeycomb	Diameter $\approx 10\text{--}20 \mu\text{m}$ Depth $\approx 5 \mu\text{m}$	
	<i>Phrynosoma cornutum</i> (lizard)	Honeycomb	Diameter $\approx 15\text{--}25 \mu\text{m}$ Depth $\approx 5 \mu\text{m}$	Comanns <i>et al</i> (2011)
	<i>Phrynocephalus arabicus</i> (lizard)	Honeycomb	Diameter $\approx 20\text{--}30 \mu\text{m}$ Depth $\approx 1 \mu\text{m}$	
Grooves	<i>Stipagrostis sabulicola</i> (grass)	Grooves Ridge	Diameter = $30\text{--}80 \mu\text{m}$ Diameter = $100\text{--}150 \mu\text{m}$	Roth-Nebelsick <i>et al</i> (2012)
	<i>Opuntia microdasys</i> (cactus)	Base grooves Tip grooves Second level grooves along entire spine	Ave. width $\approx 6.8 \mu\text{m}$ Ave. width $\approx 4.3 \mu\text{m}$ Width $\approx 0.6 \mu\text{m}$	Ju <i>et al</i> (2012)
	<i>Moloch horridus</i> (lizard)	Grooved channel	$20 \mu\text{m}$	Gans <i>et al</i> (1982)
	<i>Uloborus walckenaerius</i> (This spider's wetted web)	Joint	Diameter = $5.9 \pm 1.2 \mu\text{m}$	Zheng <i>et al</i> (2010)
	<i>Onymacris laeviceps</i> (beetle)	Elytra grooves	Width $\approx 0.1 \text{mm}$	Nørgaard and Dacke (2010)
	<i>Onymacris unguicularis</i> (beetle)	Elytra grooves	Width $\approx 0.5 \text{mm}$ Separation = 0.1mm	

TABLE 1 – Tableau listant des texturations observées sur des animaux ou des plantes offrant des propriétés de condensation intéressantes. Tableau tiré des travaux de Malik *et al.* [101]. Les sources citées sont listées dans la bibliographie avec les numéros suivant : Zheng *et al* (2010) [188], Nørgaard and Dacke (2010) [124], Parker and Lawrence (2001) [129], Comanns *et al* (2011) [33], Roth-Nebelsick *et al* (2012) [139], Ju *et al* (2012) [78] et Gans *et al* (1982) [53].

Les différentes espèces tableau 1 présentent des texturations similaires, pouvant être classées en deux groupes [101]. Ces deux groupes de structures sont : les structures de type « rainure » et les structures de type « cône ». Il n'est pas impossible qu'une espèce présente ces deux types de structures [33, 78]. Ces texturations sont rarement seules. Elles sont généralement combinées avec d'autres structures plus spécifiques [33, 78]. Ces deux groupes catégorisés par leur forme peuvent aussi l'être par leur fonction. Il s'avère que les rainures et les cônes ont chacun une fonction propre.

Les rainures permettent de transporter l'eau liquide ayant condensé. En effet, les alignements de rainures favorisent l'écoulement parallèlement aux rainures en créant un fort ancrage des gouttes dans la direction perpendiculaire [97, 189, 32, 96, 92, 127]. Ainsi, chez ces espèces, l'eau peut être évacuée de la zone de condensation (souvent hydrophile, ce qui favorise la nucléation), permettant un meilleur rendement [101]. Cette eau est dirigée vers une zone où elle peut être consommée. L'exemple de la peau du lézard *Phrynosoma* est donné figure 24. Les rainures entre les écailles vont diriger l'eau vers la bouche de l'animal. Les vitesses de déplacement de l'eau mesurées par Comanns *et al.* [33] sur différentes parties du corps du lézard sont fournies dans la figure 24(b).

Les cônes, quant à eux, créent un gradient de pression de Laplace. Ce gradient engendre une force dirigeant les gouttes du sommet des cônes vers leur base. L'exemple des épines du cactus est donné figure 25. Les cônes, comme les rainures, présentent donc une fonction de déplacement des gouttes, mais pas seulement. Le sommet d'un cône est un lieu propice à la nucléation et à la croissance des gouttes. La forme en cône permet de diminuer le nombre de molécules d'eau nécessaire à la formation d'un noyau critique [182] et le fait qu'une goutte nucléée en hauteur par rapport à ses

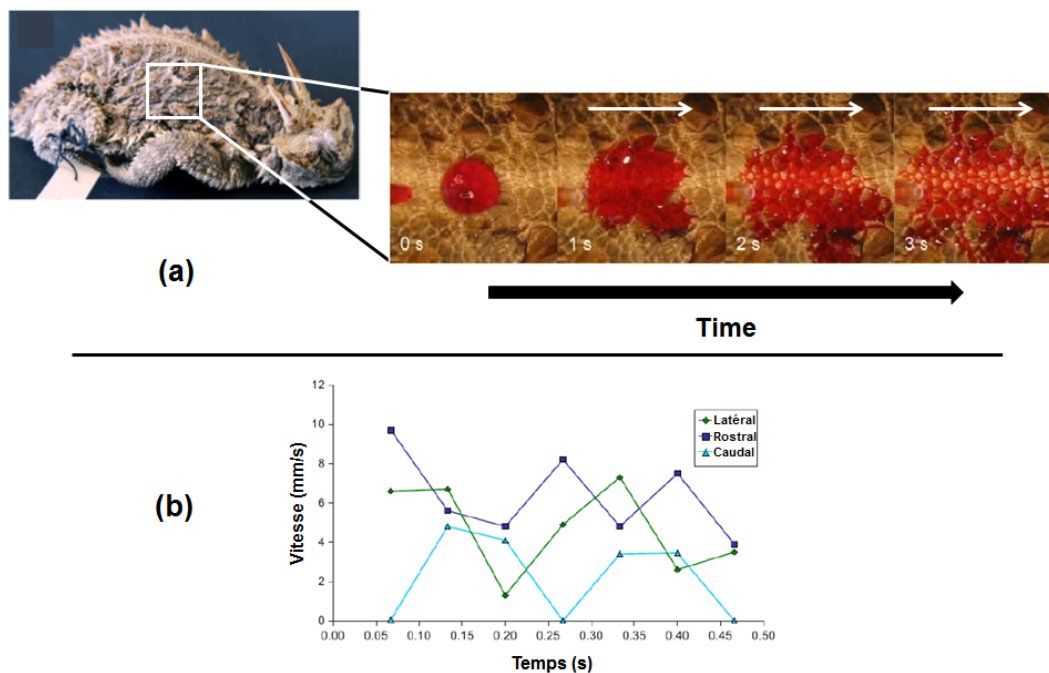


FIGURE 24 – (a) Série de photographies illustrant l'étalement et la propagation d'une goutte d'eau déposée sur de la peau du lézard *Phrynosoma*. L'eau se propage entre les écailles et se dirige vers la bouche de l'animal. Les flèches blanches ont été rajoutées pour montrer le sens de propagation de l'eau. La longueur museau-cloaque sur la photographie du lézard est d'environ 95 mm. (b) Graphique illustrant la vitesse de propagation du front de liquide sur la peau du lézard *Phrynosoma*. Trois parties de son corps ont été étudiées. Photographies et graphique tirés des travaux de Commans et al. [33].

voisines lui permet d'être moins impactée par leur profil de vapeur d'eau. La goutte nucléée croît ainsi plus vite par apport direct du milieu ambiant [128, 108].

Dans la plupart des cas, il est impossible de décrire les surfaces présentées tableau 1 par une simple forme en cône ou en rainure. Des sous-structures s'ajoutent aux formes de plus grandes tailles. Ces dernières permettent de modifier une surface, d'ajouter une fonction ou d'accentuer les gradients directionnels déjà en place. Les écailles des lézards et la carapace du scarabée citées dans le tableau 1 présentent une structure en nid d'abeille à l'origine du caractère super-hydrophile de leur surface externe, ce qui leur permet de collecter plus de buée [53, 33, 178, 66, 124]. Une sous-échelle de rugosité peut aussi accentuer ou créer un gradient directionnel. Les gouttes se déplacent de la zone la plus rugueuse ou la moins mouillante vers l'endroit le moins rugueux ou le plus mouillant [139, 36, 99].

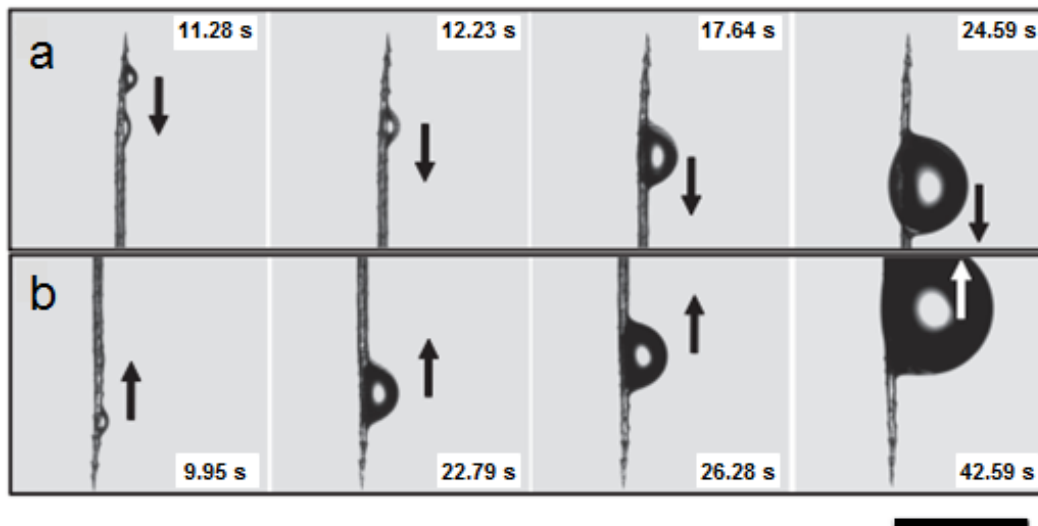


FIGURE 25 – Observations microscopiques de la collecte d'eau d'une épine de cactus orientée à 90° (a) et à -90° (b). L'épine est placée dans un brouillard. L'eau commence à se condenser à l'apex de l'épine puis se déplace vers sa base. La barre d'échelle en bas à gauche fait $500\ \mu\text{m}$. Ces photographies sont tirées des travaux de Ju et al. [78].

I.3.2 Surfaces artificielles évacuant la buée

En s'inspirant des surfaces antibuée naturelles, plusieurs équipes de chercheurs ont recréé des surfaces propulsant les gouttes d'eau condensées [177, 20, 110]. Ces surfaces sont très efficaces, mais nécessitent, en général, un matériau initialement très hydrophobe et des moyens de texturations permettant l'élaboration de structures nanométriques. Ce genre de moyen est difficile à mettre en œuvre de manière industrielle. Ainsi, d'autres solutions adaptables au monde industriel, mais permettant seulement d'accentuer le processus de déperlement, sont présentées dans cette sous section.

Isoler des gouttes pour qu'elles croissent plus rapidement

Les différentes gouttes d'une figure de condensation sont liées entre elles par le chevauchement de leur profil de concentration en vapeur d'eau. Ce phénomène limite l'apport en vapeur d'eau des gouttes et donc leur croissance individuelle. Ainsi, en augmentant la quantité de vapeur d'eau collectée par une goutte, cette dernière peut croître plus rapidement et peut rapidement atteindre un volume critique de décrochage, ce qui va provoquer, si la surface est inclinée, son déperlement et la suppression des gouttes sur son passage. Ce volume de décrochage correspond au moment où les forces de tension superficielle sont inférieures à la force de gravité [140]. Il dépend donc de l'inclinaison de la surface.

Pour augmenter l'apport en eau d'une goutte, il faut l'isoler des autres. De telles gouttes, moins liées à leurs voisines, s'observent sur les bords des objets refroidis [108]. En effet, ces gouttes ne sont pas entièrement encerclées par leurs voisines. Un effet similaire peut être observé au niveau des bords supérieurs d'une rainure. Les gouttes au fond des rainures n'étant pas au même niveau, elles affectent moins les gouttes situées sur les sommets.

Ce phénomène ne modifie pas les lois de croissance décrites précédemment. Elles modifient simplement un facteur A , dépendant, entre autres, de la sursaturation, du profil de concentration de vapeur, de la surface de recouvrement et de l'angle de contact. A titre d'exemple, la loi de croissance avec coalescence prend la forme de l'équation 44 [108].

$$\langle R \rangle = A \cdot t \text{ avec } A = \frac{1}{(\varepsilon \cdot \text{ff}(\vartheta))} \frac{D(c_\infty - c^{(\text{eq})})}{(\zeta \rho_l)} \quad (44)$$

ε est la surface de recouvrement, $\text{ff}(\vartheta) = (2 - 3\cos(\vartheta) + \cos(\vartheta)^3)/(3\sin(\vartheta)^3)$, D est le coefficient de diffusion des monomères dans l'air, $(c_\infty - c^{(\text{eq})})$ est la sursaturation absolue, ζ est la limite de modification du profil de concentration par une goutte et ρ_l est la densité de l'eau. La sursaturation absolue est la différence entre la concentration correspondant à la pression de saturation de l'eau à la température des gouttes étudiées ($c^{(\text{eq})}$) et la concentration correspondant à la pression de vapeur d'eau loin des gouttes (c_∞) [132].

Si une rayure est réalisée sur la surface, les gouttes situées sur cette rayure vont aussi croître plus rapidement. En effet, sur une rayure, la dimensionnalité D_{sub} passe de 2 pour un plan à 1 [10], ce qui augmente la croissance des gouttes. Cependant, une fois que la taille des gouttes dépasse la taille de la rayure, cette dernière perd son impact [108].

Le sommet d'un plot ou d'une bande est donc une zone de croissance privilégiée. Afin d'optimiser ce phénomène et d'améliorer le rendement de condensation, Park et al. [128], se sont inspirés des scarabées du désert de Namib pour créer des bosses asymétriques permettant d'évacuer l'eau du sommet des plots. Pour que la goutte descende des plots, les bosses asymétriques doivent être couplées à une surface offrant des frottements négligeables avec les gouttes (i.e. faible hystérèse de mouillage). Pour cela, ils ont utilisé une surface poreuse infusée d'un liquide lubrifiant. Ces bosses présentées dans la figure 26, sont de forme trapézoïdale. Leur hauteur décroît progressivement pour se connecter de manière tangentielle à la surface plane. Cette décroissance de hauteur s'accompagne d'un accroissement progressif de la largeur de la bosse afin d'éviter que la goutte soit piégée par les bords de la bosse lorsqu'elle descend la pente en direction de la surface plane. En effet, la goutte continue de grossir lors de sa descente. De plus, ce gradient de largeur permet le déplacement de la goutte. Les bords de la bosse piégeant les contours de la goutte, elle doit descendre pour s'étaler.

Améliorer la croissance des gouttes ne passe pas seulement par l'augmentation de l'absorption de vapeur d'eau, le processus de coalescence peut aussi être amélioré. Royon et al. [140] ont étudié l'accroissement des déperlements sur surface hydrophile inclinée dû à un réseau de rainures parallèles au sens d'inclinaison. Ces rainures favorisent les coalescences, augmentant ainsi la croissance des gouttes, dont le volume passe plus rapidement au-dessus du volume critique de décrochage. Avant eux, Narhe et al. (2004) [119], avaient étudié ce type de surface rainurée (texturation et angle de contact similaire) et avaient décrit l'évolution du comportement des gouttes condensées obtenues. Les figures 27 et 28 illustrent les texturations qu'ils ont utilisées et la cinétique de condensation observée.

Narhe et al. (2004) [119] décrivent quatre étapes distinctes de condensation commune à toute une gamme de rainures hydrophiles et hydrophobes :

- La première étape est la nucléation et la croissance de gouttes sur toute la surface. Les gouttes ne sont pas encore influencées par les texturations. Le diamètre des gouttes est inférieur à la largeur des rainures. Dans un premier

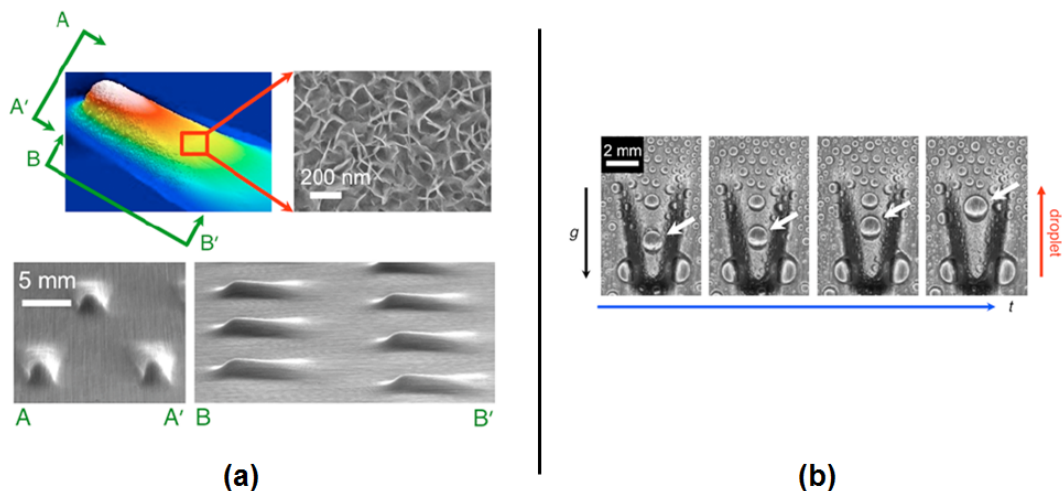


FIGURE 26 – (a) Profil 3D d'une bosse asymétrique réalisé par profilométrie optique accompagné d'images obtenues par microscope électronique à balayage. (b) Série d'images illustrant la condensation de gouttes d'eau sur une bosse asymétrique dont la surface est orientée verticalement. La goutte pointée par la flèche blanche descend la pente de la bosse en s'opposant à la gravité. Ce phénomène n'est observé que si les frottements entre les gouttes et la surface sont négligeables. Ces données sont tirées de l'article de Park et al. [128].

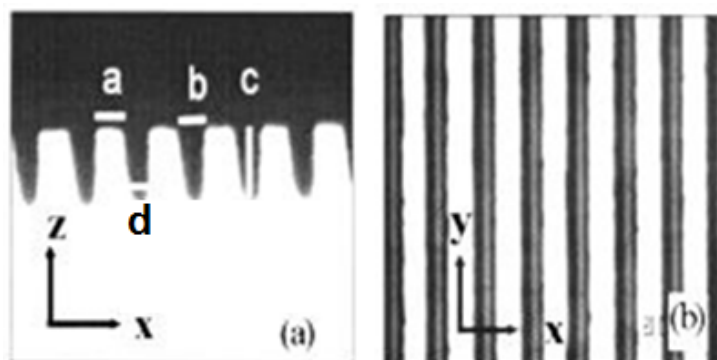


FIGURE 27 – Images d'une des configurations de rainures utilisées par Narhe et al. (2004) [119], obtenues par microscopie optique. (a) Vue de côté. (b) Vue de dessus. $a=22 \mu\text{m}$, $b=25 \mu\text{m}$, $c=52 \mu\text{m}$ et $d=13 \mu\text{m}$. Images tirées des travaux de Narhe et al. (2004) [119].

temps, la loi de croissance des gouttes est celle d'un ensemble de gouttes sans coalescence ($\langle R \rangle \sim t^{1/3}$). A la fin de cette étape, la coalescence ne peut plus être négligée, ce qui déforme légèrement les gouttes. La loi de croissance change aussi, l'exposant passe à 1. L'étude de cette croissance par Narhe et al. (2004) est donnée figure 28(c).

- L'étape suivante correspond à un diamètre de gouttes supérieur aux dimensions des rainures. La taille des gouttes dépasse maintenant la largeur des canaux et des sommets. Les gouttes s'allongent parallèlement aux rainures, les forces capillaires, forçant les gouttes à prendre une forme circulaire, étant inférieures aux forces d'accrochage générées par les parois des rainures. Les gouttes croissent

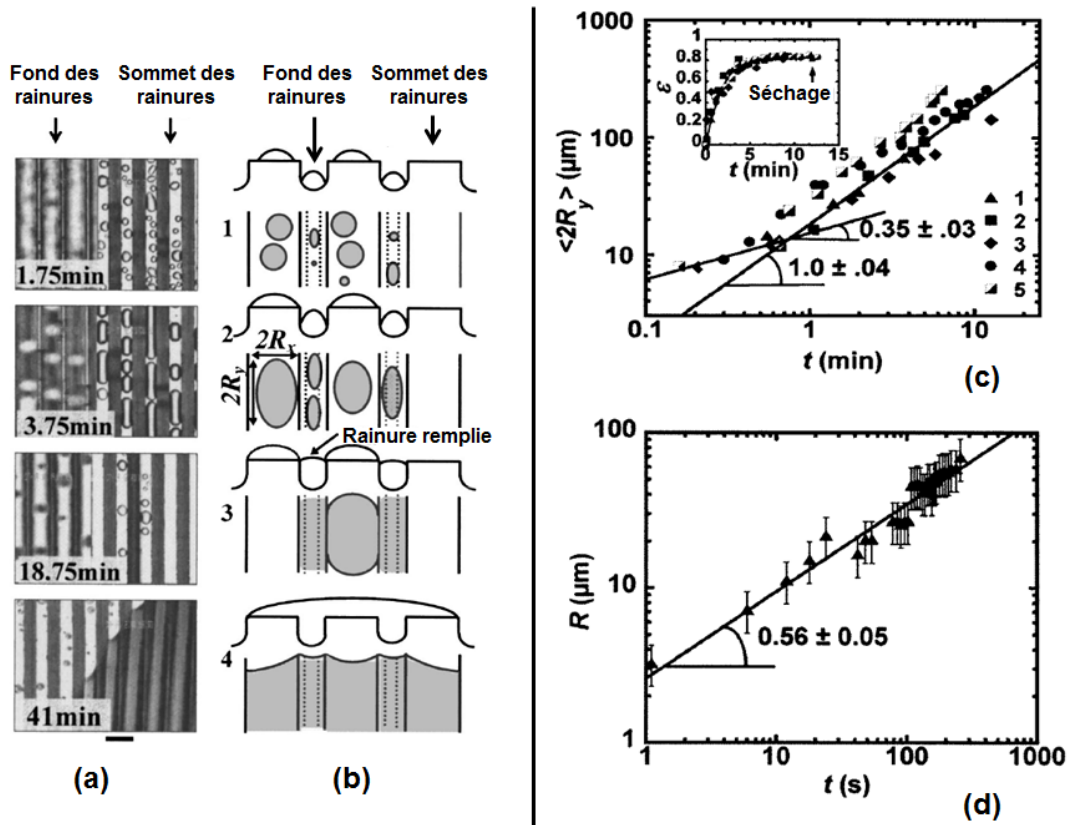


FIGURE 28 – Synthèse des résultats de Narhe et al. (2004) [119]. (a) Images prises au microscope optique. La barre d'échelle fait $50 \mu\text{m}$. (b) Schémas complémentaires des images en (a). (a) et (b) illustre les quatre étapes de la croissance de gouttes d'eau condensées sur une surface de silicium texturée d'angle de contact 57° . (c) Evolution de la surface de recouvrement ϵ et de la moyenne des rayons des gouttes orientés parallèlement au sens des rainures R_y en fonction du temps pour la surface vu en (a) et (b). (d) Evolution du rayon d'une grosse goutte formée durant l'étape 4 en fonction du temps. Images tirées des travaux de Narhe et al. (2004) [119].

seulement dans deux directions : la direction parallèle aux rainures et la direction normale à la surface. De plus, la surface de recouvrement est élevée et constante, ce qui est la signature d'un régime autosimilaire.

- Ensuite vient l'étape de « séchage », caractérisée par l'assèchement du sommet des rainures. Les gouttes sur les sommets coalescent avec les gouttes dans les rainures, ce qui alimente les rainures au détriment des sommets. Ce phénomène est très rapide ($< 20 \text{ ms}$). A la suite de cette étape, de nouvelles gouttes peuvent nucléer sur les sommets des rainures, maintenant libres. La gravité ne joue aucun rôle dans ce processus, les tailles des gouttes étant sous la longueur capillaire.
- La dernière étape est la formation de larges gouttes. Le diamètre des gouttes est très supérieur aux largeurs des canaux et des sommets. Le niveau du liquide présent dans les canaux augmente jusqu'à être supérieur à la taille des rainures, ainsi des ponts entre sommets se forment puis donnent naissance à des gouttes couvrant plusieurs rainures. La croissance des gouttes se fait par apport de liquide provenant du fond des rainures. Une loi de croissance particulière a été définie : $\langle R \rangle \sim t^{1/2}$ (voir figure 28(d)).

La croissance est donc améliorée par l'isolement des gouttes se situant sur les sommets ou dans les creux, mais aussi par cette étape de « séchage ». Durant cette étape, la coalescence est très importante, car l'eau des sommets passe dans les rainures augmentant rapidement le volume des gouttes contenues dans ces rainures. C'est sûrement ce mécanisme qui est évoqué par Royon et al. [140] lorsqu'ils disent que les rainures favorisent la coalescence.

Surfaces pilotant le déplacement des gouttes

Comme il a été vu dans la section : « Les espèces récoltant la buée ou le brouillard » et avec les bosses asymétriques [128], un gradient de largeur, de rugosité ou d'énergie de surface oriente le déplacement des gouttes dans la direction du gradient. Plusieurs études utilisant des gradients chimiques ont été réalisées afin de déplacer passivement des gouttes sur des distances relativement élevées [36, 98, 99]. En créant un gradient de texturation, il est aussi possible d'amorcer un déplacement de gouttes. Zamuruyev et al. [185] ont développé un système de gradient de rainures permettant de déplacer des gouttes. Ils ont créé, sur une surface hydrophobe, six anneaux (numérotés de 1 à 6) de 1 mm de large autour d'une région non structurée de 8 mm de diamètre (voir figure 29). Chacun de ces anneaux contient des rainures espacées différemment des autres anneaux. Les rainures ont une profondeur de 60 μm avec des espacements allant respectivement de 110 μm à 4 μm au niveau des bords extérieurs des zones 1 et 6. L'espacement le plus large correspond à l'anneau le plus à l'extérieur puis il diminue progressivement plus on se rapproche du centre. Ainsi, les gouttes se déplacent vers l'intérieur de la structure, car l'énergie de surface γ est plus importante.

La largeur des sommets et des vallées des rainures n'est pas fixe au sein d'un anneau. En effet, si seule la texturation entre régions est modifiée, une goutte doit toucher deux régions pour percevoir un gradient de mouillage. Pour faire bouger les gouttes de tailles inférieures à celle d'une région, les rainures ont donc un profil trapézoïdal. En augmentant progressivement la pente des côtés du trapèze, le fond des vallées diminue réduisant la taille des canaux. Ainsi, la force de capillarité augmente et permet le déplacement des gouttes. Pour passer d'une région à l'autre, l'interface doit aussi être correctement pensée. Les gouttes ne doivent pas rester piégées au niveau de la transition entre deux régions; l'interface doit être la plus « lisse » possible.

Comme le montre la figure 29(c), les gouttes se déplacent vers le centre, le long des zones texturées avec une vitesse décroissante, mais jamais nulle.

Il est donc possible d'évacuer l'eau sans faire déperler les gouttes. Mais cela n'est réalisable que sur une faible distance. Pour être efficaces, les texturations doivent être de même ordre de grandeur que les gouttes. La taille du gradient de texturation est donc limitée. L'espacement entre les rainures ne peut pas être trop important sinon l'effet des texturations risque de disparaître.

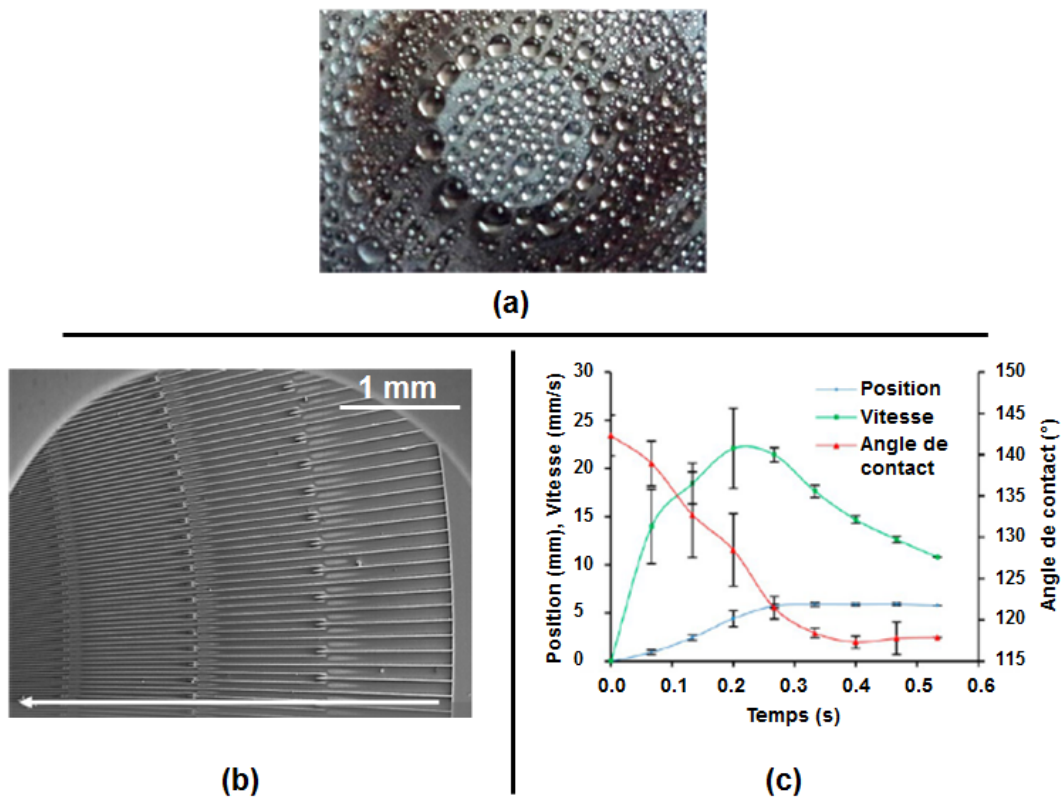


FIGURE 29 – (a) Image du gradient de texturation circulaire réalisé par Zamuruyev et al. [185] soumis à la condensation d’eau. (b) Image, obtenue par microscopie électronique à balayage, d’une partie de la surface de condensation du gradient de texturation circulaire. Seulement quatre des six anneaux sont visibles. Un gradient de mouillage de l’extérieur de la zone texturée vers son centre (dans le sens de la flèche blanche) est créé grâce la géométrie et à la distribution des texturations. (c) Graphique illustrant le déplacement des gouttes condensées le long de la texturation. Ces images et ce graphique sont tirés de l’article de Zamuruyev et al. [185].

Transition type Wenzel - Cassie-Baxter

Dans la première section de cette partie bibliographique, il a été vu que l’hystérèse de mouillage d’une goutte en état Cassie-Baxter [28] est plus faible que celle d’une goutte en état Wenzel [171], épousant parfaitement les aspérités de la surface. Ainsi, les gouttes sont moins piégées par la surface et peuvent plus facilement déperler.

Le but est de pousser les gouttes à se décrocher de la surface en favorisant le passage d’un état type « Wenzel » à un état type « Cassie-Baxter ». Il n’est pas possible de parler de goutte suivant le modèle de Wenzel ou de Cassie-Baxter, car pour cela les gouttes doivent être grosses par rapport aux motifs de la surface. Les comportements observés se rapprochent, néanmoins, de ces deux modèles.

Zhong et al. [189] ont étudié, comme Royon et al. [140], l’influence d’un réseau de rainures. Ils se sont, cependant, intéressés à leur influence sur des substrats superhydrophobes. Ils ont observé que les gouttes initialement en contact avec la surface suivant un modèle type « Wenzel », vont transitionner vers un état type « Cassie-Baxter », quand la taille des gouttes atteint une valeur suffisante pour reposer sur le sommet des rainures. Ensuite, en fonction de la hauteur des rainures, ces gouttes types « Cassie-Baxter » vont soit imprégner les rainures, soit rester sur leurs sommets.

Zhong et al. [189] ont défini qu'il devait exister une hauteur critique contrôlant le maintien ou non du mode type « Cassie-Baxter ».

D'autres études sur des surfaces hydrophobes texturées d'un réseau de plots ont été réalisées par Narhe et al. (2007) [118] et Yu et al. [184], mais ils ne parviennent pas, contrairement à Zhong et al., à maintenir l'état type « Cassie-Baxter ». A terme, les gouttes imprègnent toujours la surface. Cette transition vers un état d'imprégnation marque un nouveau type de comportement qui va être explicité dans la sous section suivante.

I.3.3 Surfaces artificielles supprimant l'impact optique de la buée

En s'inspirant toujours des texturations antibuée présentes dans la nature, Li et al. [95], ont texturé un réseau hexagonal de cônes nanométriques sur un substrat de silice d'angle de contact proche de 20° . La texturation va alors améliorer les propriétés de transparence, en augmentant la transmission de la lumière, et accentuer l'étalement des gouttes déposées. Ce qui permet la condensation d'un film liquide invisible.

Comme dans le cas des texturations évacuant l'eau, ce type de structure nanométrique est difficile à mettre en œuvre industriellement. Ainsi, d'autres moyens de taille plus élevée et donc plus facile à développer pourraient représenter une piste vers la formation d'un film. Certains d'entre eux ont été étudiés dans la littérature.

En reprenant les travaux de Narhe et al. [119] sur des réseaux de rainures, l'étape de « séchage » peut s'assimiler à une étape de création d'un film liquide. L'eau va alors pénétrer dans les texturations et libérer le sommet des motifs. Cependant, une fois la taille des gouttes ayant dépassée la taille des motifs texturés, les gouttes reprennent une forme plus ou moins hémisphérique, ce qui empêche la formation d'un film. Ce type d'imprégnation a aussi été observé par Narhe et al. en 2007 [118], sur un réseau de plots carré hydrophobe. Une étape de séchage des sommets des plots a aussi lieu.

Dans leur article, Narhe et al. (2007) [118] utilisent un réseau de piliers de section carrée, décrits dans la figure 30. La surface étudiée est en silicium silanisé dont l'angle de contact avec l'eau vaut $90 \pm 2^\circ$ sur zone non texturée et $138 \pm 2^\circ$ sur la surface texturée.

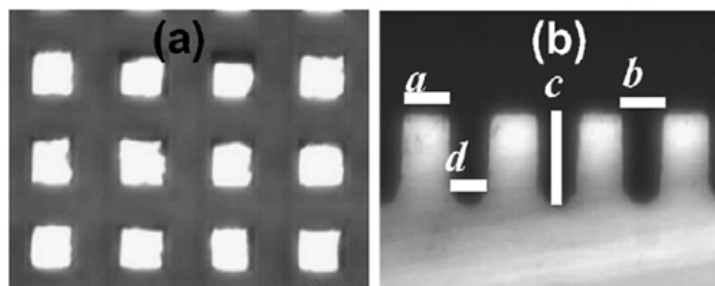


FIGURE 30 – Images, obtenues par microscopie optique, de la surface de silicium texturée avec un réseau de plots utilisée par Narhe et al. (2007) [118]. (a) Vue de côté. (b) Vue de dessus. $a=32 \mu\text{m}$, $b=32 \mu\text{m}$, $c=62 \mu\text{m}$ et $d=22 \mu\text{m}$. Images tirées des travaux de Narhe et al. (2007) [118].

La figure 31 illustre les différentes étapes de condensation observées par Narhe et al. (2007).

- Comme dans le cas précédent, la première étape est la nucléation, non affectée par les textures. En effet, les gouttes n'ont pas encore la taille requise pour être impactées par les texturations. Les lois de croissances correspondantes

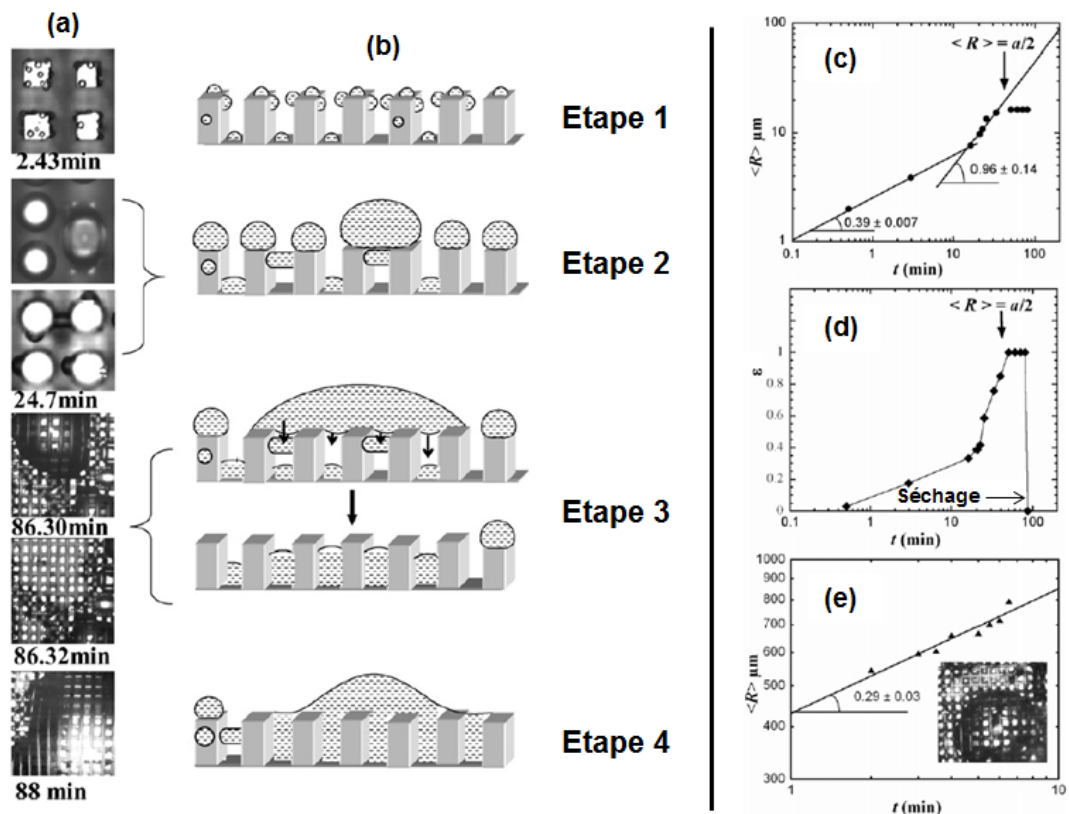


FIGURE 31 – (a) et (b) Photographies et schémas des différentes étapes de condensation sur substrat texturé avec un réseau de plots carrés. (c) Evolution du rayon moyen $\langle R \rangle$ pour des diamètres de gouttes inférieurs à la largeur a des plots. (d) Evolution de la surface de recouvrement ϵ correspondante. (e) Evolution du rayon moyen pour des diamètres de gouttes supérieurs à la largeur des plots. L'origine des temps est prise au moment de la formation des gouttes. Les lignes droites correspondent à des lois puissances. Images et graphiques tirés des travaux de Narhe et al. (2007) [118].

sont celles des gouttes au sein d'une figure de condensation sur surface non texturée, $\langle R \rangle \sim t^{1/3}$ et $\langle R \rangle \sim t$. Les mesures pour obtenir ces lois ont été réalisées sur le sommet des plots uniquement (voir figure 31(c)). Elles sont néanmoins significatives et permettent de décrire cette première étape.

- La deuxième étape est la formation de ponts. Dans cette étape, le diamètre des gouttes est proche des dimensions des texturations. Les gouttes sur les piliers croient plus rapidement que les autres gouttes. Une fois ces gouttes arrivées à une certaine taille, elles vont coalescer entre elles et former des ponts entre piliers. Il en résulte la formation de gouttes en contact avec plusieurs sommets de piliers. Ces gouttes font penser à un état Cassie-Baxter, cependant, comme il a été vu dans la sous section précédente, ce modèle n'est applicable que si la goutte est bien supérieure à l'échelle de rugosité. Le comportement intuitif d'une surface super-hydrophobe est retrouvé.
- Après un certain temps, les gouttes posées sur les piliers vont coalescer avec les autres gouttes situées dans les vallées et sur les côtés des piliers, ce qui permet la transition vers un état plus stable : l'état type « Wenzel ». Les sommets des piliers sont donc asséchés, car les gouttes remplissent les motifs. Encore une fois, cette transition est très rapide (< 20 ms). Cette étape de « séchage »,

illustrée figure 31(d), a lieu quand le diamètre des gouttes est supérieur à celui des motifs. Ce séchage présente un intérêt dans la recherche de la formation d'un film, les gouttes imprègnent la surface. Cependant, cet effet va vite disparaître au profit de la dernière étape.

- Cette dernière étape correspond à la formation de grosses gouttes de diamètres très supérieurs aux motifs. Après l'étape de séchage, de nouveaux épisodes de nucléation apparaissent. L'eau finit par remplir les vallées et former des gouttes au-dessus des piliers. Ces gouttes sont très plates et présentent de fortes hystérésis, car les bords des gouttes sont piégés par les structures. La loi de croissance de ces gouttes peut être assimilée à $R \sim t^{1/3}$ (voir figure 31(e)). Même si ces gouttes sont très aplaties, elles restent néanmoins visibles, ce qui altère complètement l'effet de la troisième étape.

Ainsi, si la dernière étape pouvait être retardée au maximum, il serait envisageable de former un film liquide uniforme grâce à l'étape de « séchage ».

Un dernier type de texturation a été étudiée : le réseau carré de pics [120]. La surface lisse a un angle de contact de $95 \pm 2^\circ$ et la surface texturée un angle de $164 \pm 2^\circ$. Cette texturation est beaucoup plus fine que les précédentes (voir figure 32). Les motifs font environ $2 \mu\text{m}$ de large et $2 \mu\text{m}$ de haut. Cette texturation est intéressante, car elle présente, à cause des faibles dimensions de ces motifs, une étape de séchage un peu différente des autres.

La condensation sur ce type de surface se déroule en trois étapes.

- Dans un premier temps, la nucléation ne tient pas compte des motifs, les gouttes étant trop petites. Les gouttes vont rapidement nucléer au pied des pics, et non sur les pics eux-mêmes. Les poussières présentes sur la surface et reposant majoritairement entre les pics créent des sites de nucléation préférentiels. Les dimensions des pics étant faibles, ces sites de nucléation drainent l'humidité de l'air empêchant toute autre nucléation. Ainsi, seules les cavités se remplissent.
- La deuxième étape débute quand les rayons sont supérieurs ou égaux aux dimensions des motifs. Des gouttes coalescées commencent à encercler les pics. Ensuite, de larges gouttes recouvrant plusieurs pics se forment dans une configuration type « Wenzel ». Elles ne sont pas dans un mode de pénétration, car ces gouttes ne sont pas connectées avec les cavités adjacentes. Elles ne sont pas, non plus, assez hautes pour englober une cavité de plus. Ces gouttes continuent, cependant, à croître par assimilation de vapeur d'eau et par aspiration de l'eau des cavités adjacentes. C'est aussi un effet de séchage des cavités autour des gouttes. La stabilisation énergétique provient donc de l'augmentation de l'étalement et non de la transition d'un modèle type « Cassie-Baxter » à un modèle type « Wenzel ». Les gouttes ne sont donc pas de forme hémisphérique et tendent plutôt à s'étaler. Elles pourraient donc éventuellement tendre vers la formation d'un film liquide.
- La dernière étape correspond aux grosses gouttes bien supérieures à la taille des motifs. Dans ce cas, la texturation n'a plus d'effet particulier. La croissance et la coalescence des gouttes sont similaires à celles obtenues sur surface lisse. La possibilité de tendre vers un film est donc perdue.

Cette texturation ne modifie pas la cinétique de croissance des gouttes. Comme le montre la figure 33, le taux de croissance suit la loi sans coalescence ($\langle R \rangle \sim t^{1/3}$) puis la loi avec coalescence ($\langle R \rangle \sim t$).

Comme il a été vu au travers de ces différents exemples, les texturations n'impactent les gouttes que si elles ont une taille similaire. Une fois la taille des gouttes supérieure à celle des motifs, l'impact des textures est fortement réduit. C'est pourquoi la formation d'un film en utilisant cette étape de « séchage », n'est pas envisageable

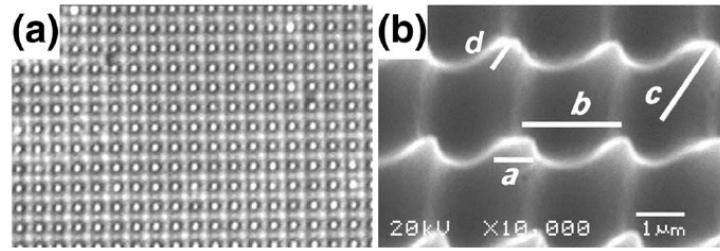


FIGURE 32 – (a) Image du réseau de pics texturé obtenue par microscopie optique. (b) Image obtenue par microscope électronique à balayage de la surface présentée en (a). La surface est inclinée d'un angle de 30° . La largeur des pics fait $a=0.5\ \mu\text{m}$, l'espacement entre deux pics fait $b=2\ \mu\text{m}$, la hauteur des pics fait $c=2\ \mu\text{m}$ et la hauteur des pics à partir du bord des cavités fait $d=0.5\ \mu\text{m}$. Ces images sont tirées de l'article de Narhe et al. (2006) [120].

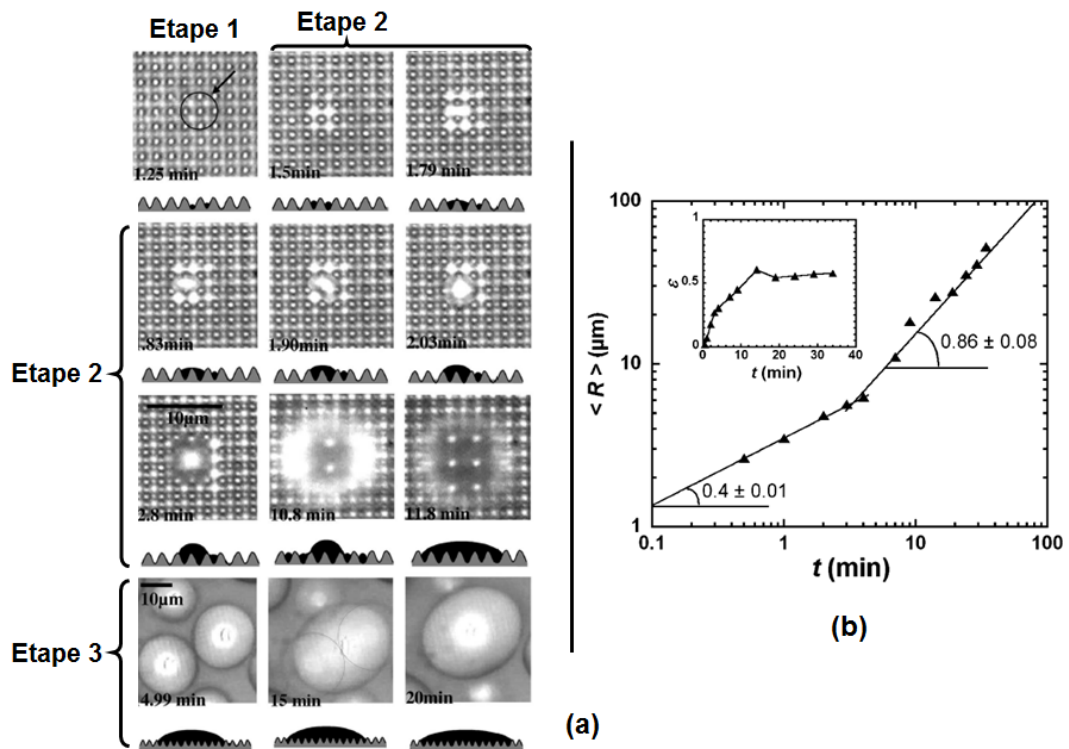


FIGURE 33 – (a) Photographies et schémas des trois étapes de condensation sur surface super-hydrophobe texturée avec un réseau de pics. Le grossissement des images décrivant les étapes 1 et 2 est de $\times 100$, alors que celui des images de l'étape 3 est de $\times 40$. Le cercle et la flèche noirs indiquent l'emplacement du premier site de nucléation visible. (b) Evolution du rayon moyen $\langle R \rangle$ et de la surface de recouvrement ε en fonction du temps. Les erreurs correspondent à l'écart type. Ces images sont tirées de l'article de Narhe et al. (2006) [120].

pour de longues durées de condensation. Sur de longues durées, les gouttes ne seront pas toujours du même ordre de grandeur que les texturations.

Cette section listant un grand nombre de texturations, il a été choisi de la conclure par le schéma figure 34, explicitant clairement les fonctions des différentes textures étudiées.

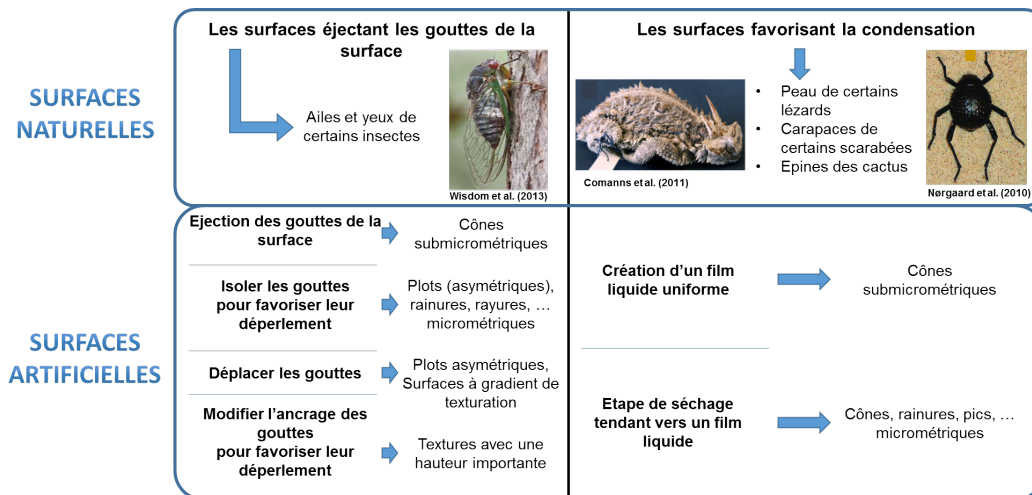


FIGURE 34 – Synthèse des texturations les plus couramment rencontrées dans la littérature. L'ensemble des texturations citées dans cette figure est décrit dans la section I.3 : « Mécanismes de contrôle de la condensation par texturation de surface pour les traitements antibuée ».

Conclusion

Au cours de cette première partie, tous les éléments nécessaires à la compréhension des travaux effectués durant ce doctorat ont été expliqués. Les bases du mouillage et l'apparition et la croissance de la buée ont été étudiées et une liste non exhaustive de différents moyens topographiques permettant le contrôle de la buée a été fournie.

L'objectif de ces travaux est de développer un traitement topographique de surface permettant de limiter l'impact optique de la buée, présente à l'intérieur des phares automobile, sur la vitre transparente. L'idée est de ne pas modifier la chimie du matériau. Nous travaillons ainsi sur polycarbonate, le matériau constituant les vitres de phares avant des voitures. La solution à apporter ne doit pas ajouter d'étape de fabrication supplémentaire, jugée trop coûteuse, et doit être facilement industrialisable. Ces vitres de phares sont obtenues par injection plastique. Ainsi, pour limiter les coûts, il a été choisi de texturer le moule d'injection à l'aide d'un laser femtoseconde ou d'une microforeuse. Ce moule va ensuite être utilisé pour répliquer les texturations au moment de la mise en forme de la pièce. L'injection permet de produire un grand nombre de pièces avec un seul moule et permet ainsi de limiter les coûts de production des pièces.

La texturation doit limiter au maximum la présence de gouttes d'eau. Plusieurs texturations de la liste fournie dans cette partie remplissent ce critère. Or, au vu des contraintes imposées sur le matériau et sur le mode de fabrication des pièces, les texturations citées précédemment ne sont pas applicables.

Il ne faut pas modifier la chimie, la surface doit rester brute. Le polycarbonate utilisé possède un angle de contact proche de 90°. Contrairement aux exemples bibliographiques, nous n'avons pas une surface fortement hydrophile ou hydrophobe. De plus, la texturation doit être réalisée par des moyens facilement industrialisables. Les méthodes choisies (laser femtoseconde et microforeuse) limitent grandement la gamme de tailles des texturations, rendant impossible l'utilisation des textures inspirées des ailes ou des yeux d'insectes. De plus, des motifs précis risquent d'être difficilement fabricables et reproductibles à grande échelle. Ce qui empêche l'utilisation de forme complexe comme les bosses asymétriques.

C'est notamment à cause de cette contrainte sur la taille des motifs que l'aspect visuel des texturations n'est pas traité dans ce manuscrit. En effet, pour qu'une texturation soit invisible à l'œil nu, elle doit présenter des motifs de taille inférieure à 200 nm [95]. Il est possible d'augmenter cette gamme de tailles en créant des motifs aléatoires, mais même avec cette technique, les motifs doivent être inférieurs au micromètre.

Le traitement à réaliser doit être efficace en permanence. Il doit donc maintenir les propriétés antibuée durant une période prolongée d'exposition à la buée. Ce qui pose un problème, car les textures impactent les gouttes dont les dimensions sont similaires à leur taille. Un certain nombre de solutions proposées dans la dernière section de cette partie ne sont donc pas adaptées.

De plus, l'utilisation d'un gradient de texture est impossible, car la zone à recouvrir est importante et la gamme de tailles de texturation est limitée. Un gradient de texturation n'est pas réalisable sur une longue distance.

La solution optimale à cette problématique n'est pas triviale. Il faut trouver une texture limitant la présence des gouttes d'eau, adaptée à une utilisation dans un bloc phare automobile, et répondant aux exigences de fabrication de l'industriel partenaire.

Deuxième partie

Matériaux et techniques
expérimentales

II.1 Le polycarbonate, un matériau transparent couramment utilisé

Deux familles de matériaux sont couramment utilisées dans l'industrie pour leur propriété de transparence : les verres et les polymères. Parmi ces deux familles, les trois matériaux les plus répandus sont le verre, le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et le polycarbonate (PC). Dans cette section, une attention particulière a été donnée au polycarbonate. Son étude porte sur son élaboration et sa composition chimique, ses propriétés et sa mise en forme.

Le polycarbonate mis à disposition pour ces travaux de doctorat est le MAKROLON 2458 de chez Bayer (Leverkusen, Allemagne). Ce n'est pas la nuance exacte utilisée pour les vitres de phares automobile avant. Les constructeurs de phares utilisent néanmoins des nuances dont les propriétés sont sensiblement identiques à celles du MAKROLON 2458. Une étude comparative entre le MAKROLON 2458 et le polycarbonate utilisé par le Groupe PSA, partenaire de ces travaux, sera réalisée avant de commencer l'étude de la buée. Dans cette partie, les caractéristiques générales relatives au polycarbonate s'appliquent bien évidemment aux deux polycarbonates : le MAKROLON 2458 et celui utilisé par le Groupe PSA.

II.1.1 Structure et synthèse chimique

Le polycarbonate est un thermoplastique. Sa synthèse se fait le plus couramment à partir de bisphénol A, de phosgène et de soude caustique. La réaction impliquée est donnée figure 35 [44].

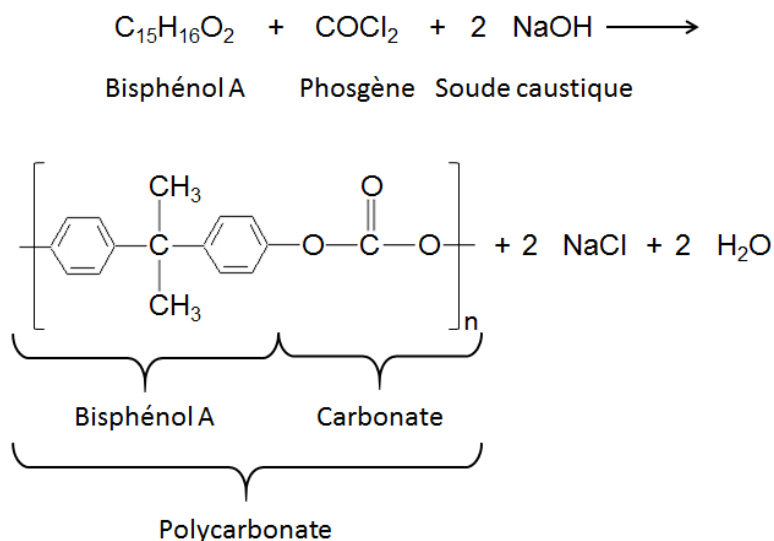


FIGURE 35 – Réaction de formation de la résine PC

Dans les polycarbonates industriels, des adjuvants sont ajoutés afin d'améliorer certaines propriétés. En général, de faibles quantités d'antioxydants sont ajoutées pour stabiliser les propriétés thermiques lors de la mise en œuvre. Les plus utilisés sont les phénoliques et les types phosphites [61, 44]. De plus, soumis aux UV le polycarbonate jaunit rapidement, ainsi des absorbeurs d'UV sont utilisés [61]. Les plus courants sont donnés figure 36.

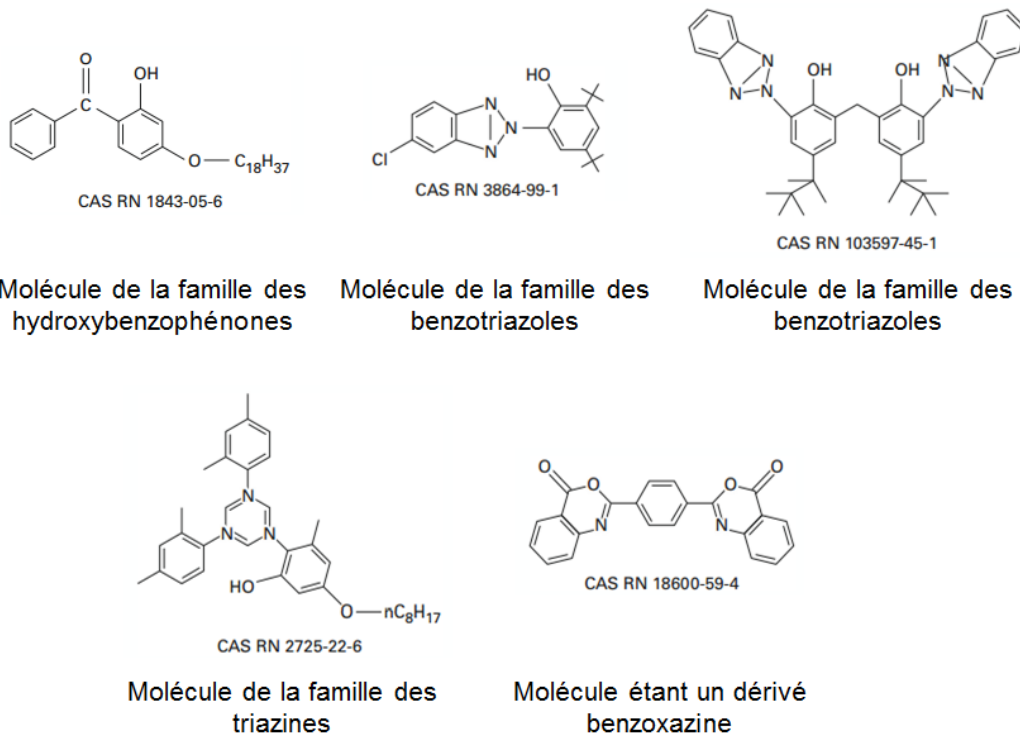


FIGURE 36 – Molécules couramment utilisées comme absorbeurs d’UV pour le polycarbonate

II.1.2 Propriétés notables du polycarbonate

Le polycarbonate est utilisé pour sa transparence, sa grande brillance, la qualité esthétique de son fini et sa résistance au choc [44]. Il est aussi isolant électrique.

Dans le domaine de l’optique, il est reconnu pour sa transparence ainsi que sa bonne résistance à la température (jusqu’à 125 °C) et aux UV, une fois les absorbeurs d’UV ajoutés. La transparence du polycarbonate est très bonne même si elle est inférieure à celle du verre ou même du PMMA.

Concernant l’aspect sécurité, le polycarbonate a une résistance aux chocs 250 fois supérieure à celle du verre ordinaire de même épaisseur. De plus, elle est aussi supérieure à celle du PMMA. Cette particularité fait que le polycarbonate est utilisé pour la protection des biens et des personnes. On le retrouve, par exemple, dans les verrières d’avions, les sas de distributeurs de billets de banque, les casques de motards, les masques de plongée ou les boucliers de protection de sécurité des forces de l’ordre [44].

En combinant les propriétés optiques et le caractère sécurité du polycarbonate, cela en fait le matériau idéal pour l’élaboration des blocs phare avant de voiture.

II.1.3 Modification chimique au contact de l’eau

Le polycarbonate est un matériau modérément hydrophile. L’hydrophilie d’un polymère correspond à la teneur en eau qu’il peut atteindre à l’équilibre dans un milieu isotherme à taux hygrométrique constant proche de 100 % HR (hygrométrie relative). Le polymère absorbe l’eau présente dans l’atmosphère, ce qui modifie, entre autres, sa masse. Cette caractéristique peut être mesurée par gravimétrie où la teneur en eau est exprimée en pour-cent en masse (w_m) [167, 107].

L'hydrophilie du polycarbonate s'explique par sa composition. En effet, il comporte des groupements modérément polaires tels que -O-, C=O et O-C= [167, 60]. De manière générale, un polycarbonate atteint son équilibre autour de $w_m=0.30$ % d'eau absorbée [107, 6].

Le contact du polycarbonate avec de l'eau sous forme liquide peut aussi entraîner une perte d'adjuvants, qui vont être extraits par l'eau. Une conséquence de la présence d'eau dans le polymère est l'hydrolyse. Dans le cas du polycarbonate, cette réaction a lieu au niveau du groupe ester, comme présentée dans la figure 37 [131].

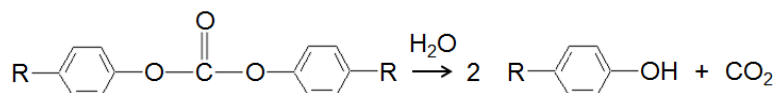


FIGURE 37 – Schéma de la réaction d'hydrolyse du polycarbonate

Cette transformation fait apparaître des groupements alcool -OH connus pour être hautement hydrophiles [60]. De plus, l'hydrolyse, se traduisant par des coupures des chaînes du polymère, entraîne une diminution des propriétés mécaniques. Dans le cas du polycarbonate, la durée de vie face à une atmosphère humide proche de la saturation et à une température inférieure ou égale à 90 °C est de quelques mois voir quelques dizaines de mois. Passé ce délai, on constate une chute de 50 % des propriétés mécaniques [167].

Une autre conséquence de l'absorption d'eau est l'insertion de molécules d'eau dans le réseau macromoléculaire. Cela va avoir plusieurs effets. Le premier est la casse des liaisons secondaires par ces molécules, ce qui augmente la mobilité moléculaire et donc la ductilité du polymère [167]. Le polycarbonate n'est cependant pas très sensible à ce phénomène. En revanche, la présence d'eau dans le réseau macromoléculaire peut entraîner des gonflements [167, 4] et la formation de fissures ou microcavités [54, 136]. Ces deux derniers phénomènes sont dus à la formation de régions de haute concentration en eau ou en petites molécules organiques [54, 136, 4]. Cette forte concentration va augmenter la pression interne dans le matériau, ce qui conduit à une série d'événements pouvant provoquer la formation d'une microcavité. Cette microcavité peut être localisée au niveau de la surface et créer un trou [136] ou être localisée sous la surface et ainsi générer un bourrelet à la surface, due à la déformation du matériau [4, 167]. La réaction d'hydrolyse favorise ce phénomène en créant des groupements alcool très hydrophiles, créant ainsi des sites préférentiels de concentration d'eau. De plus, en découpant les chaînes la réaction d'hydrolyse diminue les propriétés mécaniques du polymère, ce qui le rend moins résistant à la pression exercée par les regroupements de molécules.

II.1.4 Mise en forme et texturation indirecte du polycarbonate

Pour les études réalisées, les échantillons de polycarbonate ont été réalisés par injection plastique à l'Institut Technique et Chimique de Lyon (ITECH). La presse à injecter utilisée est une Demag Microsystem 35. Un moule a spécialement été conçu afin de créer des pièces planes d'épaisseur 1 mm ou 2 mm. Une photographie des échantillons produits est donnée figure 38(c).

Pour répliquer différentes texturations sans reconcevoir tout le moule, la partie centrale du moule est un insert amovible, comme le montre la figure 38. Remplacer cet insert permet de modifier, très facilement, les textures à injecter.

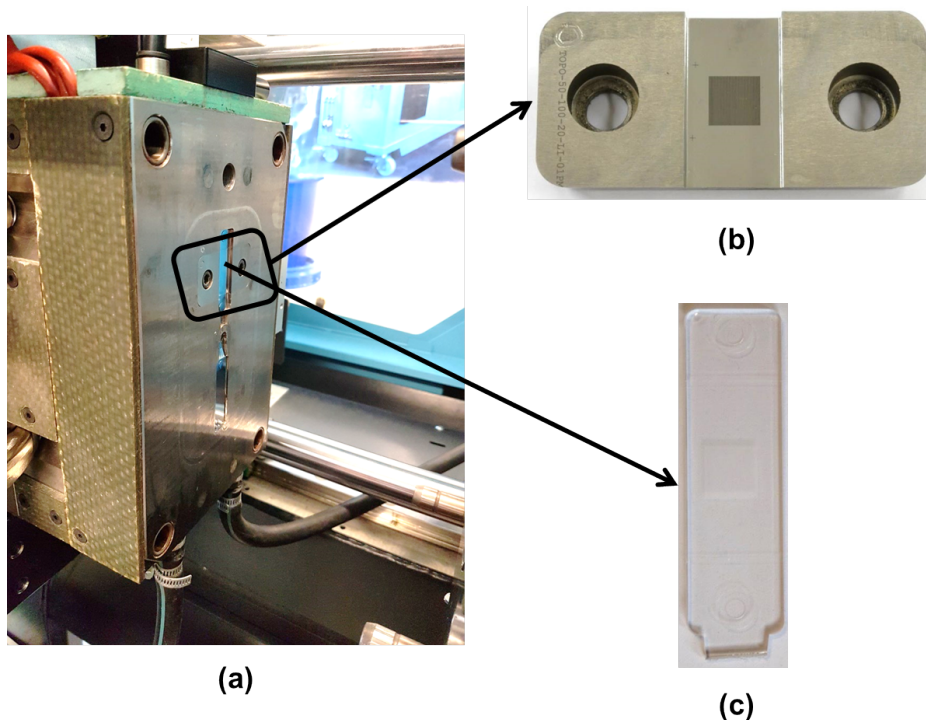


FIGURE 38 – (a) Photographie d'une partie du moule installé sur la presse à injecter. La partie encadrée en noir est l'insert. (b) Photographie de l'insert une fois extrait du moule. (c) Photographie d'un échantillon en polycarbonate obtenu par injection avec le moule et l'insert présenté en (a) et (b).

Cette technique de texturation indirecte aussi appelée micro-injection plastique est une méthode couramment utilisée dans la fabrication de pièces plastiques présentant des motifs de taille micrométrique ou des échantillons de volume de l'ordre du milligramme [174]. Le plus grand avantage de cette méthode est son importante cadence de production permettant d'effectuer de grands volumes. Ce qui offre la possibilité de produire des microstructures de forme complexe à coût réduit [165]. De plus, une fois les paramètres de la presse réglés, les tolérances entre les pièces produites sont très faibles [166].

Cette technique peut s'appliquer dans divers domaines industriels comme la fabrication de CD et de DVD, de panneaux solaires ou de seringues [159, 80, 8]. Il est possible de reproduire des motifs inférieurs à la dizaine de nanomètres avec des rapports de forme élevés (rapport de forme de 2 environ) [159]. En revanche, il s'est avéré difficile, avec nos moyens, de produire des motifs de taille submicrométriques (exemple : les LIPSS dont la période est d'environ 800 nm et la hauteur proche de 150 nm) ou de répliquer des motifs de rapports de forme supérieurs ou égaux à 1. Ces difficultés limitent la gamme de tailles des texturations réalisables, ce qui a été un problème pour l'élaboration des structurations utilisées durant ce doctorat.

II.2 Caractérisation topographique

Les topographies des pièces de polycarbonate (texturées ou non) doivent être caractérisées avec précision afin de comprendre l'impact de la surface sur le comportement de la buée. Plusieurs moyens de caractérisation topographique ont été utilisés

en fonction de l'échelle des structures à observer. Les trois méthodes décrites dans cette section sont les trois principales utilisées durant ce doctorat.

Ces méthodes ont permis d'obtenir des données topographiques sous forme de profils en trois dimensions, qui ont ensuite été traitées à l'aide du logiciel AltiMap de DigitalSurf. Pour comparer les différentes mesures de topographie entre elles, chaque profil obtenu a été redressé puis les points non mesurés ont été rebouchés par la méthode des trois points. Les différentes mesures caractérisant les surfaces ont ensuite directement été déterminées à partir du profil 3D ou à partir de profils 2D, représentant des coupes du profil 3D.

II.2.1 Etude des topographies micrométriques par interférométrie optique

Une grande partie des textures réalisées par injection plastique était de quelques dizaines de micromètres. A cette échelle, il est courant de caractériser les surfaces par interférométrie optique. Cette méthode permet d'analyser rapidement, sans contact et avec précision de larges zones en fournissant des profils en trois dimensions.

L'appareil utilisé est un profilomètre optique GT-K1 de chez Bruker (photographie de l'appareil figure 39(a)). Le principe de ces appareils est d'utiliser les propriétés ondulatoires de la lumière pour comparer une surface à étudier avec une surface de référence [64, 63]. Un schéma explicatif est donné figure 39(b). A l'intérieur d'un profilomètre, un faisceau lumineux est généré puis réfléchi par une lame séparatrice vers un objectif interférentiel. Dans cet objectif, une partie du faisceau est réfléchie vers la surface de l'échantillon testé et l'autre partie est réfléchie vers un miroir de référence. La lumière allant vers l'échantillon va être dirigée sur un plan focal bien défini. Ensuite, la lumière envoyée sur l'échantillon et sur le miroir de référence est à nouveau réfléchie vers la lame séparatrice pour être combinée. Lorsque la distance entre la surface de l'échantillon et la lame séparatrice et la distance entre le miroir et la lame sont identiques, des interférences constructives et destructives se forment, créant des bandes blanches et noires connues sous le nom de franges d'interférence. Comme le miroir est une surface considérée comme parfaitement plane, les variations du trajet optique sont uniquement dues à la rugosité de la surface testée. Ainsi, en observant les franges à l'aide d'une caméra et en connaissant la longueur d'onde de la lumière utilisée, la topographie de la surface testée au niveau du plan focal peut être déterminée. Ensuite, en faisant varier la position du plan focal, il est possible de réaliser des cartographies en z .

La séparation du faisceau lumineux dans l'objectif interférentiel peut se faire de différentes manières en fonction de l'objectif choisi. Pour les faibles grossissements, l'objectif est du type Michelson alors que pour des grossissements plus importants, les objectifs sont, en général, du type Mirau ou Linnik [113].

Sur le profilomètre utilisé, les mesures ont été prises avec une lumière verte et un objectif Mirau muni de trois lentilles pouvant faire varier le grossissement entre 27.5, 50 et 100. L'appareil a été utilisé en mode interféromètre vertical ou « vertical scanning interferometer » (VSI), ce qui permettait de réaliser des mesures sur une gamme comprise entre 100 nm et le millimètre avec une résolution latérale comprise entre 0.36 μm et 0.1 μm en fonction du grossissement et une résolution en z de 3 nm. Le seuil de modulation utilisé pour les mesures était de 3 %. La résolution latérale pour le grossissement 50 (objectif Mirau avec une lentille $\times 1$) a pu être calculée en déterminant la limite de diffraction de la lumière à travers l'objectif. La résolution latérale obtenue est de 0.58 μm . Un exemple de profil 3D et d'un de ces profils 2D correspondant obtenu de cette manière est donné figure 39 (c) et (d).

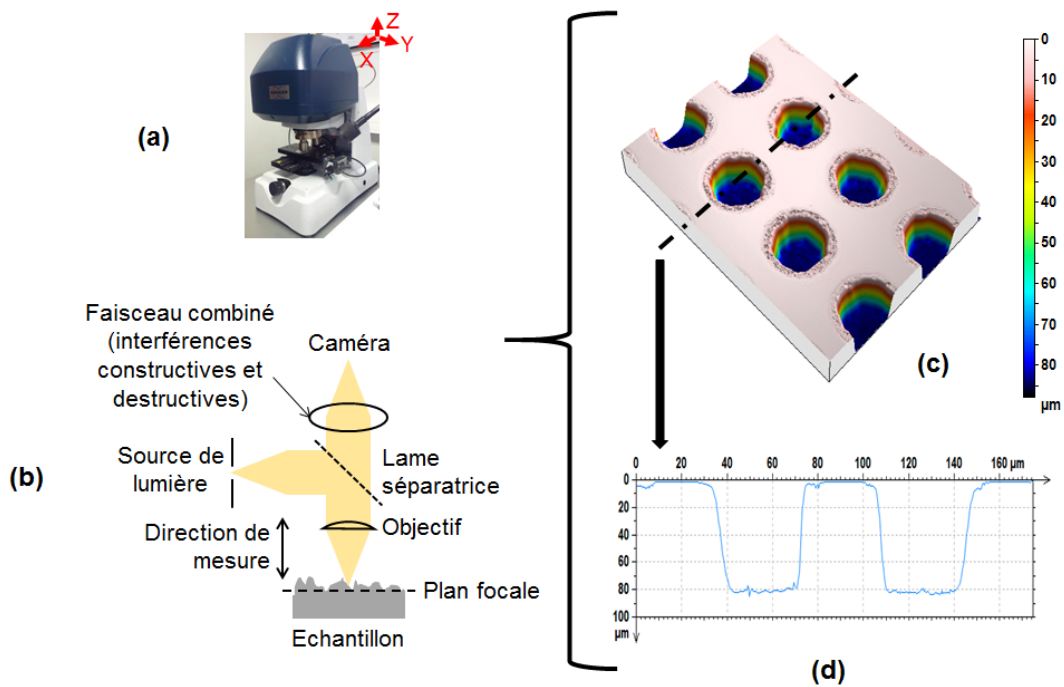


FIGURE 39 – (a) Photographie du profilomètre optique GT-K1. (b) Schéma de principe d'un profilomètre optique. (c) Profil en trois dimensions d'une surface de polycarbonate texturée avec un réseau de cavités de diamètre proche de 50 μm , de profondeur d'environ 80 μm et espacés d'une vingtaine de μm (espacement bord à bord) obtenu par interférométrie optique. La surface a été redressée et les pentes trop pentues ont été recrées par rebouchage. (d) Profil en deux dimensions provenant du profil 3D (c).

Le problème majeur de cette technique est la caractérisation des pentes. En effet, si les pentes sont trop abruptes (supérieures à environ 40°), elles ne peuvent pas être détectées. Seuls le fond et le sommet du motif sont visibles. Cela permet néanmoins d'avoir des mesures précises des diamètres et des hauteurs/profondeurs des structures.

Bien que la gamme de mesures descende jusqu'à 100 nm, en dessous du micromètre la résolution de l'interférométrie optique ne permet pas toujours de distinguer la présence de structuration. Pour être sûr de véritablement connaître la surface observée, il faut changer de moyen de caractérisation.

II.2.2 Etude de topographies submicrométriques par AFM

Pour caractériser de manière précise une surface présentant de faibles reliefs, le microscope à force atomique (AFM pour « atomic force microscope ») est un moyen efficace. Cet appareil est conçu pour observer des structures de hauteur inférieure à la dizaine de micromètres. Il est plus difficile d'utilisation que l'interféromètre optique. Il est aussi moins rapide et permet, généralement, d'analyser de plus petites surfaces.

Cette technique exploite les interactions entre une pointe d'apex nanométrique et les atomes surfaciques d'un échantillon. Un schéma de principe est donné figure 40(a). La pointe se situe à l'extrémité libre d'un levier flexible pouvant se déplacer dans toutes les directions de l'espace grâce à un tube piézoélectrique situé au niveau du porte-échantillon. Proche de la surface, les forces d'attraction et de répulsion vont agir sur la pointe et donc sur le levier. En analysant les flexions du levier à l'aide d'un

laser et d'un photodétecteur, il est possible d'obtenir un profil en trois dimensions de la surface [18, 3]. Il existe trois principaux modes d'utilisation : le mode contact, le mode contact intermittent ou « tapping » et le mode non contact [24].

Pour cartographier la topographie d'un matériau mou comme le polycarbonate, il est recommandé d'utiliser le mode « tapping » afin de ne pas trop déformer la surface. En général, ce mode est très utilisé pour connaître la topographie des échantillons. Le mode non contact, qui évite aussi les déformations du substrat, est, quant à lui, plutôt utilisé pour étudier les forces longues portées. Il n'est pas assez précis pour mesurer la topographie [135].

En « tapping », le levier est excité à une fréquence donnée et à amplitude fixe. La distance pointe/surface étant communément, dans ce genre de mode, entre 0.3 nm et 100 nm, l'échantillon va exercer une force d'attraction de type van der Waals sur la pointe et le levier. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude décroît, car la fréquence de résonance change. Or, une boucle de commande est chargée de maintenir constante cette amplitude en modifiant la distance pointe surface à l'aide du tube piézoélectrique [40]. En mesurant les déplacements nécessaires pour modifier la distance, il est possible de connaître la topographie de la surface.

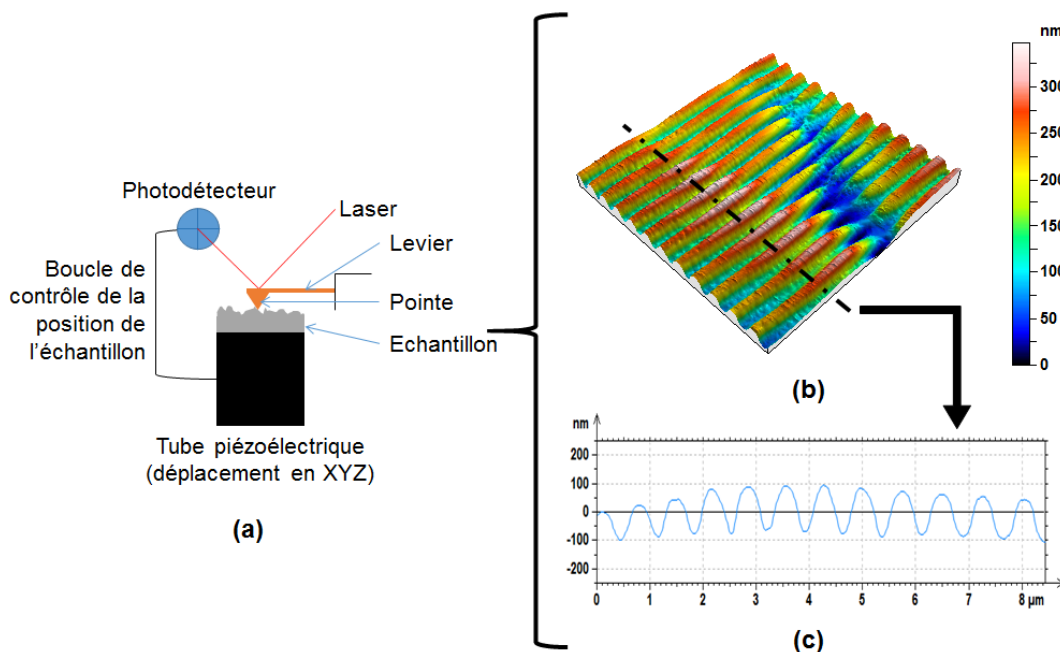


FIGURE 40 – (a) Schéma de structure d'un microscope à force atomique (AFM). (b) Vue d'un profil 3D de LIPSS ou ripples (structures en forme de vaguelettes périodiques possédant une direction privilégiée) réalisés sur polycarbonate obtenu par AFM. La surface a été redressée et les quelques points non mesurés rebouchés. (c) Exemple de profil du scan (b).

L'AFM utilisé était un NanoscopeV NanoMan de chez Bruker Corporation. Comme les surfaces étudiées étaient en polycarbonate, l'appareil était configuré en mode « tapping ». Des profils 3D de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ et possédant 512 lignes (nombre d'aller-retour de la pointe) ont été réalisés, ce qui est un bon compromis entre le temps d'obtention d'un profil 3D et la taille de la zone observée. La résolution de l'appareil dépend principalement des effets de pointes, des propriétés du tube piézoélectrique et de la précision de son asservissement. Dans notre cas, la résolution

verticale est inférieure au nanomètre, voire de l'ordre de l'ångström et la résolution latérale est aux alentours du nanomètre. Un exemple de profil obtenu est donné figure 40(b) et (c). Le sens de déplacement de la pointe par rapport aux texturations de surface observées peut avoir son importance. Dans le cas d'une structure orientée dans une direction donnée (un exemple de ce type de structures est donné figure 40(b) et (c)), de meilleurs résultats sont obtenus si la pointe se déplace perpendiculairement à la direction des textures. La qualité d'un profil passe aussi par le réglage de la commande proportionnelle, intégrale, dérivée (PID) pilotant le déplacement du tube piézoélectrique. Le gain intégral et proportionnel de cette commande est à déterminer par l'opérateur en fonction de la surface. La résolution de l'appareil dépend donc de l'opérateur, des propriétés du tube piézoélectrique et de la taille de la pointe utilisée. Dans notre cas, nous avons des erreurs sur les résolutions latérales et verticales proches des 10 %.

Les deux méthodes décrites jusqu'à présent permettent d'obtenir la topographie d'une zone donnée, mais il est parfois intéressant d'avoir des images de la surface.

II.2.3 Imagerie des texturations par MEB

D'un point de vue pédagogique, les images sont toujours un plus pour décrire un phénomène. Le microscope électronique à balayage (MEB) permet de réaliser les images des surfaces étudiées apportant une meilleure compréhension des topographies.

En microscopie électronique, le processus d'imagerie se déroule sous vide. Un faisceau d'électrons dits primaires vient frapper la surface de l'échantillon, ce qui émet un spectre de particules et de rayonnements [49, 142]. Parmi les particules émises se trouvent les électrons secondaires, qui sont des électrons de l'échantillon éjectés par l'arrivée des électrons primaires. Ces électrons secondaires étaient des électrons peu liés de la bande de conduction des atomes de l'échantillon ayant gagné de l'énergie grâce aux chocs des électrons primaires. [103]. L'échantillon doit être conducteur afin de pouvoir évacuer les charges générées par le bombardement des électrons. Les échantillons de polycarbonate, qui est un isolant électrique, doivent donc être métallisés, c'est-à-dire recouverts d'une couche d'atomes métalliques. Dans notre cas, le dépôt est constitué d'or et de palladium. La métallisation doit être fine au niveau de la zone observée pour ne pas trop dégrader la topographie de surface.

Les images sont obtenues à partir des électrons secondaires [90, 141]. Dans ce mode, un détecteur d'électrons transcrit le flux d'électrons en luminosité. En balayant la surface, il est possible de créer une image en nuance de gris avec un effet de relief. Un exemple d'image est donné figure 41.

Cette étape d'imagerie est toujours réalisée en dernier, car elle nécessite la métallisation des échantillons et peut dégrader la surface. Le microscope utilisé était un MEB FEG MIRA3 de chez Tescan. La résolution maximale de cet appareil est d'environ 1 nm, mais, dans nos conditions, elle est seulement de 3 nm.

Avec ces différentes techniques, les surfaces étudiées ont pu être correctement définies, ce qui a favorisé la compréhension du comportement de la buée sur ces surfaces.

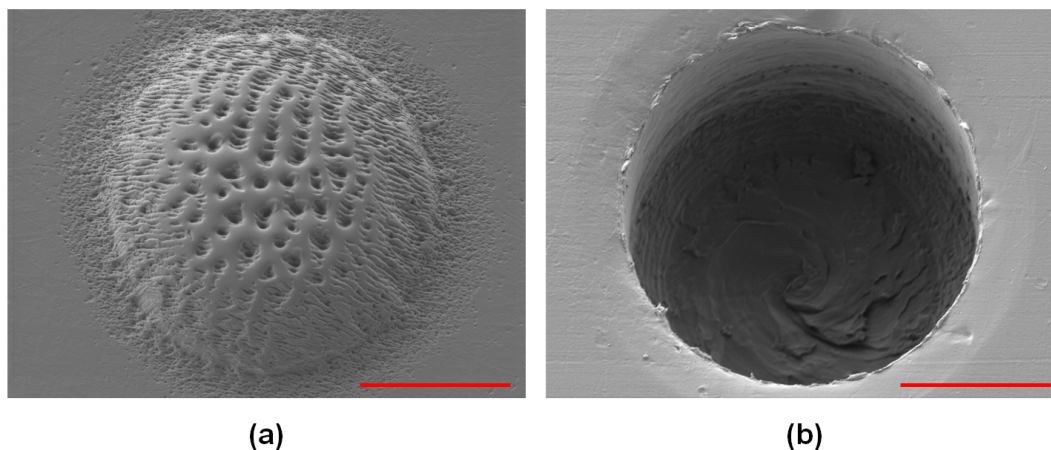


FIGURE 41 – (a) Image d'un plot sur polycarbonate. La surface a été inclinée à 20 ° pour prendre l'image. (b) Image d'une cavité sur polycarbonate. La surface a été inclinée à 20 ° pour prendre l'image. Les barres d'échelle font 20 µm.

II.3 Caractérisation de l'impact de l'eau sur les propriétés physico-chimiques du polycarbonate

La buée et plus particulièrement l'eau ne va pas seulement être impactée par la surface, mais va aussi la modifier. La présence d'eau modifie la chimie du polycarbonate. Le polycarbonate absorbe l'eau ce qui peut, par exemple, provoquer son hydrolyse ou un mouvement des adjuvants (voir section II.1.3 de cette partie).

II.3.1 Quantification de l'absorption d'eau du polycarbonate

L'absorption d'eau correspond à l'hydrophilie du matériau et s'exprime par sa teneur en eau w_m exprimée en pour-cent en masse [167, 107].

Pour mesurer l'absorption d'eau, la méthode choisie était la gravimétrie. C'est la méthode la plus couramment utilisée pour caractériser des absorptions d'eau supérieure ou égale à $w_m = 0.1 \%$ [167], ce qui est rapidement le cas pour le polycarbonate. Une balance de laboratoire avec une précision de 0.01 mg a été utilisée. Avec ce type de matériel, l'échantillon doit avoir une masse supérieure ou égale à 1 g pour que les mesures soient pertinentes [167]. Au cours d'un essai de gravimétrie, les échantillons sont étuvés afin qu'ils désorbent totalement l'eau qu'ils contiennent, puis ils sont pesés. La masse mesurée est alors celle à sec. Après avoir été pesés, les échantillons sont ensuite immergés. Dans ce genre d'études, l'immersion peut se faire à différentes températures. Plus cette température est élevée, plus l'absorption et les phénomènes liés sont importants. Il est important d'immerger les échantillons à l'aide d'un contenant inerte afin de ne pas créer de nouvelles réactions. Le verre est un matériau tout à fait adapté.

Le temps de pesée, c'est-à-dire le temps hors de l'étuve ou de l'eau nécessite une attention particulière. Pour ne pas fausser les mesures, il doit au minimum être d'un ordre de grandeur inférieur à L^2/D . Cette durée correspond approximativement au temps au bout duquel l'absorption d'eau atteint son équilibre. L désigne l'épaisseur de l'échantillon et D le coefficient de diffusion de l'eau dans le polymère. D est difficile à mesurer et dépend de la température. Pour le polycarbonate, $D=0.51 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a été choisi. Ce coefficient est celui mesuré pour une température de 25 °C [149]. Les

échantillons utilisés pour cette étude faisaient entre 1 mm et 2 mm d'épaisseur, ainsi L^2/D faisait au minimum 54 h. La pesée durait environ 3 min, ce qui était largement inférieur.

D'autres méthodes que la gravimétrie peuvent être utilisées (la résonance magnétique nucléaire (RMN), la spectroscopie diélectrique ou les dosages chimiques). Elles ne sont pas forcément plus précises, mais sont nécessaires si la teneur en eau du polymère est très faible ($w_m < 0.1$ % en masse par exemple) [167].

II.3.2 Etude des modifications chimiques du polycarbonate dues à la présence d'eau par XPS

Pour avoir une caractérisation chimique de la surface, la spectrométrie photoélectronique X (XPS pour « X-Ray photoelectron spectrometry ») peut être utilisée [57, 111]. C'est une technique de mesure de surface permettant une analyse de l'échantillon dans les 1 à 10 premiers nanomètres de sa surface [112]. Le montage XPS utilisé a été développé au laboratoire, il possède une source de rayon X monochromatique d'aluminium Al $K\alpha$ (1486.7 eV).

La buée n'est impactée que par la surface ou proche surface du matériau sur laquelle elle se forme. L'XPS, n'analysant que les premiers nanomètres, est alors tout à fait adapté. Les études réalisées dans ce manuscrit ont été faites sur une profondeur d'environ 8 nm. Cette méthode va être utilisée pour caractériser l'avancement de l'hydrolyse et de la propagation des adjuvants vers la surface.

Cette technique à ultra-haut vide mesure les photoélectrons émis par un échantillon après qu'il ait été irradié par des rayons X [112]. Cela permet d'accéder aux énergies de liaison ou potentiels d'ionisation des photoélectrons [9]. Comme chaque élément possède un ensemble unique d'énergie de liaison, la composition élémentaire, la concentration et l'état électronique et chimique des éléments de la surface de l'échantillon peuvent être connus [116].

Les spectres XPS obtenus possèdent un certain nombre de pics représentant chacun un élément atomique. Ces spectres sont traités pour déterminer quelles sont les liaisons composant les différents pics détectés [89]. Pour cela, chaque pic est approximé par un certain nombre de courbes Gaussienne/Lorentzienne correspondant chacune à un type de liaison. Mais avant cela, le spectre doit être corrigé pour compenser les effets de charges et le fond du spectre doit être supprimé pour correctement évaluer l'intensité des pics. Plusieurs méthodes de suppression de fond existent, celle utilisée durant ces travaux était la soustraction de Shirley [9]. Les spectres des deux pics constituant le polycarbonate MAKROLON 2458 sont donnés, à titre d'exemple, figure 42.

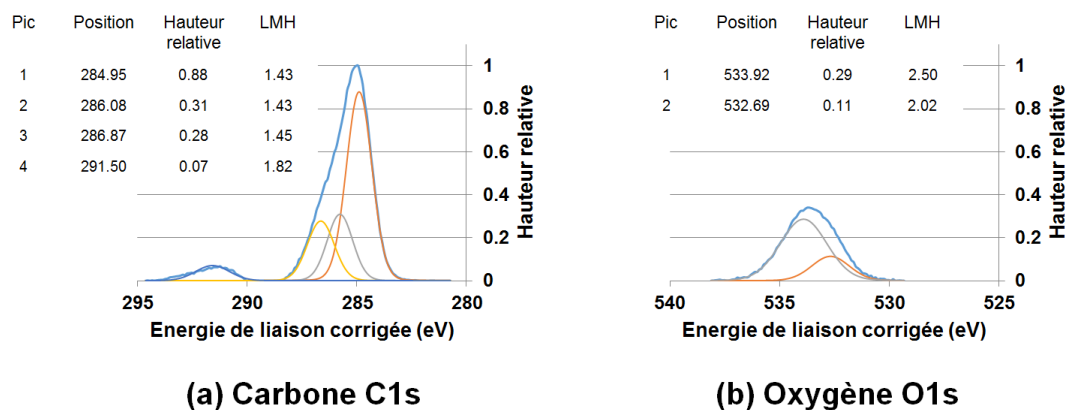


FIGURE 42 – Spectres détaillés obtenus par XPS des deux pics constituant le polycarbonate MAKROLON 2458. Les effets de charge ont été corrigés et le fond a été supprimé. Le premier pic (a) est celui du carbone C1s et le deuxième (b) celui de l'oxygène O1s. Le pic mesuré est représenté en bleu et les autres pics sont obtenus après traitement. Ils représentent les différentes liaisons dans lesquelles l'élément est impliqué. LMH signifie largeur à mi-hauteur.

II.4 Caractérisation du comportement des surfaces face à la présence de gouttes d'eau

Les moyens de caractérisation de la topographie et de la chimie de surface ont été décrits. Il reste à déterminer comment ces deux paramètres vont modifier le comportement des gouttes présentes sur la surface. Dans la littérature, il est courant de décrire le comportement des gouttes sur une surface par l'angle de contact θ de gouttes déposées.

II.4.1 Caractérisation du comportement des surfaces par dépôt de gouttes

Le goniomètre Kruss DSA30 utilisé lors de ces travaux permet de déposer des gouttes sur des surfaces et de mesurer directement l'angle de contact via un logiciel dédié (photographies du goniomètre et d'une goutte déposée figure 43). Sur cet appareil, une seringue automatisée permet de choisir avec précision un volume de goutte de 1 μ l ou plus et de fixer la manière de dépôt. Cela évite les erreurs de répétabilité dues au dépôt des gouttes. Pour mesurer l'angle de contact, une caméra prend une image vue de côté de la goutte. Il suffit de fournir au logiciel la position de la ligne triple sur l'image pour mesurer l'angle de contact.

Il existe plusieurs méthodes de mesure de l'angle de contact. Pour ces travaux, la méthode dite de la tangente 2 a été utilisée. Elle consiste à faire correspondre le profil de la goutte autour de la ligne de base avec une fonction polynomiale. A partir des points obtenus, la tangente au point triple est utilisée pour déterminer l'angle de contact.

Les mesures d'angle de contact sont en général couplées à des mesures d'hystérèse $\Delta\theta$. Pour déterminer l'hystérèse de mouillage, deux principales méthodes existent : la première est la technique par ajout et aspiration et la deuxième est la méthode du plan incliné [59, 86, 48].

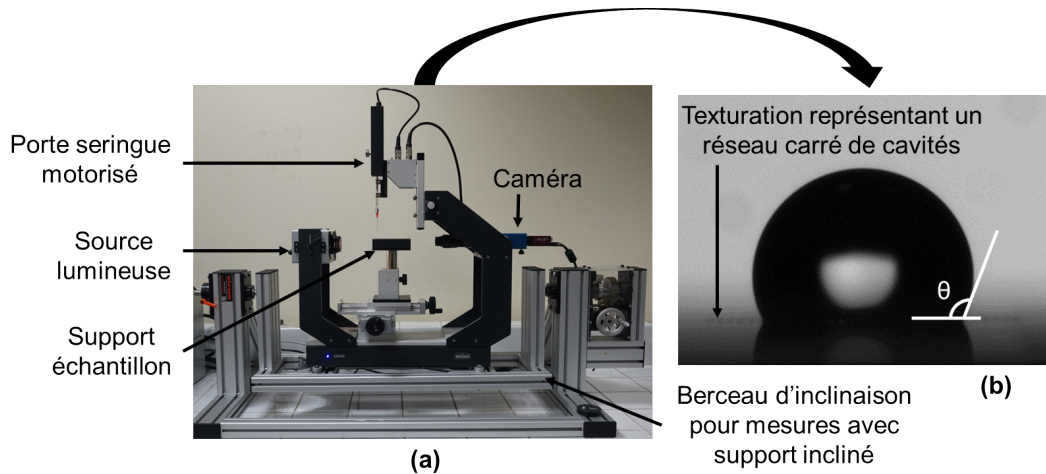


FIGURE 43 – (a) Photographies du goniomètre Kruss DSA30. (b) Photographie d'une goutte posée sur un réseau carré de cavités obtenu avec le goniomètre Kruss DSA30. Les cavités mentionnées ont un diamètre d'environ $50\ \mu\text{m}$, une profondeur proche de $40\ \mu\text{m}$ et sont espacées d'environ $10\ \mu\text{m}$ à partir du bord des cavités.

Ces deux méthodes consistent à mesurer les angles de contact juste avant le mouvement de la ligne triple afin d'obtenir les angles d'avancée ϑ_a et de reculée ϑ_r . Avec le plan incliné, la goutte est déposée sur un support qui va progressivement s'incliner. Juste avant le décrochage de la goutte, les angles mesurés dans le sens d'écoulement représentent l'angle d'avancée (angle avant) et l'angle de reculée (angle arrière). La méthode d'ajout/aspiration consiste, quant à elle, à ajouter de l'eau dans une goutte déposée pour mesurer les angles juste avant l'élargissement de la ligne de base de la goutte. Les angles mesurés sont alors les angles d'avancée. En aspirant l'eau de la goutte, les angles de reculée peuvent être mesurés juste avant la diminution de la largeur de la ligne triple.

La méthode du plan incliné n'a pas été utilisée dans ces travaux, car les gouttes ne décrochaient jamais de la surface. La méthode par ajout/aspiration a donc été choisie. Cette méthode présente néanmoins un certain nombre de défauts. La seringue placée dans la goutte peut modifier son comportement et donc l'angle d'avancée ou de reculée. Pour limiter ce phénomène, l'angle de reculée a été mesuré par évaporation. L'évaporation provoque une forte variation du volume de la goutte, ainsi l'angle de reculée mesuré ne correspond pas exactement à la définition [43]. La valeur de $\Delta\vartheta$ est donc exacerbée par rapport à une hystérèse idéale.

Deux volumes de goutte ont été étudiés dans ce manuscrit : $1\ \mu\text{l}$ et $3\ \mu\text{l}$. Un volume de $3\ \mu\text{l}$ a été utilisé pour caractériser les surfaces non texturées. Avec $3\ \mu\text{l}$, l'effet de la ligne triple comparé à celui de la surface de contact est moins important qu'avec $1\ \mu\text{l}$ [150, 122]. De plus, les résultats peuvent plus facilement être comparés avec la littérature où l'on retrouve, en général, des gouttes entre $3\ \mu\text{l}$ et $5\ \mu\text{l}$ [162, 163, 43]. Par contre, afin de se rapprocher de la taille des gouttes de buée observées, un volume d' $1\ \mu\text{l}$ a aussi été utilisé. Cela a notamment permis de caractériser plus précisément l'hystérèse de mouillage que peut engendrer une surface texturée sur une goutte de buée [117].

II.4.2 Caractérisation du comportement des surfaces par condensation de gouttes d'eau sous MEB environnemental

Contrairement à une goutte déposée, la buée se forme directement en contact avec la surface, ce qui peut engendrer certaines modifications du comportement des gouttes, surtout sur surfaces texturées [118, 184, 152]. Pour tester cette configuration, un dispositif de formation et de suivi de buée a été conçu. Ce dispositif faisant partie des travaux réalisés durant ce doctorat, il sera présenté dans la partie « Démarche expérimentale ». Par ailleurs, une autre technique a aussi été utilisée pour observer la formation des gouttes de buée : c'est la condensation sous MEB environnemental [79, 155]. Cette technique a finalement été remplacée par des observations au microscope optique, moins coûteuses et plus faciles à mettre en place. Cependant, la condensation sous MEB environnemental a été testée durant ces travaux et nous avons donc choisi d'en parler.

La particularité du microscope électronique à balayage environnemental est de s'affranchir de l'utilisation du vide nécessaire sur un MEB conventionnel. Il offre ainsi la possibilité d'observer des échantillons à des conditions de température, de pression et d'hygrométrie contrôlées. Le mode environnemental supprime totalement les effets de charges et permet l'observation d'échantillons sans aucune préparation. La structure des échantillons et leur teneur naturelle en eau sont préservées [153]. Pour supprimer les effets de charge, de l'eau est injectée dans la chambre. Les électrons bombardent les molécules d'eau et les transforment en ions H^+ , qui en contact avec la surface étudiée vont annuler l'excès de charges négatives dues aux électrons. La résolution en mode environnemental est moins bonne qu'en mode « classique », sous vide.

La quantité d'eau injectée dans la chambre est contrôlée par la pression dans cette dernière. Il est alors possible de contrôler la formation de buée à travers le contrôle de la pression et de la température de l'échantillon [153, 157]. Cette buée peut ensuite être perçue et imagée. Cette méthode est très utile pour connaître d'éventuels sites de nucléation préférentiels ou suivre la géométrie des petites gouttes.

La température de l'échantillon est pilotée à l'aide d'un support refroidi par un élément Peltier asservi. Un élément Peltier est un élément thermoélectrique créant une différence de température entre ces deux faces lorsqu'il est soumis à un courant électrique. Le côté froid est en contact avec l'échantillon et le côté chaud est refroidi par un système de circulation d'eau. Dans l'installation utilisée, le contrôle de la température de refroidissement se faisait sur le porte-échantillon et non au niveau de la surface de l'échantillon. Il était donc impossible de connaître avec exactitude la température de la surface. Cela ne pose pas vraiment de souci, car cette technique devait être utilisée pour vérifier le comportement, lié aux texturations, de certaines gouttes non visibles avec le dispositif de suivi de condensation mis au point et présenté dans la partie « Démarche expérimentale ». Ainsi, peu importe les conditions de condensation, seules la géométrie et la présence de lieux de nucléation préférentiels ont été recherchées. Les analyses ont été qualitatives et non quantitatives.

Pour que de la buée condense sur les échantillons de polycarbonate, la consigne des éléments Peltier a été fixée autour de 2-3 °C et le taux de vapeur correspondait à 7 torrs. Lors de ce type d'expériences, un compromis doit être trouvé pour la pression de vapeur d'eau injectée dans la chambre. Plus cette pression augmente, plus il sera facile de faire condenser la vapeur d'eau. Cependant, il sera aussi plus difficile d'obtenir des images nettes. Un exemple d'image obtenue avec cette méthode est présenté figure 44.

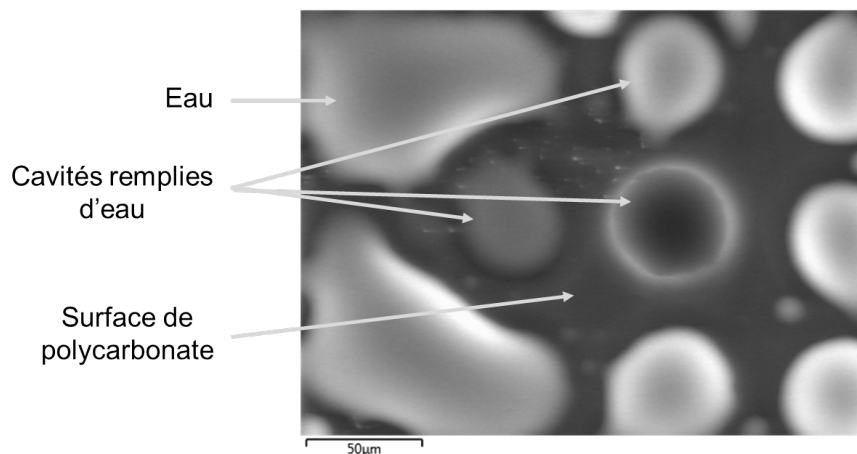


FIGURE 44 – Image MEB d’un réseau carré de cavités réalisé sur polycarbonate soumis à la présence de buée. L’eau a déjà rempli les cavités et commence à s’étaler autour d’elles. Les cavités font environ 50 μm de diamètre, 110 μm de profondeur et sont espacées d’environ 20 μm à partir de leurs bords.

Conclusion

Le matériau et les divers moyens de caractérisation utilisés durant ce doctorat ont été décrits en détail. Ces méthodes de caractérisations ont été réparties en trois catégories : étude topographique, étude chimique et étude de l’interaction gouttes liquides/surface solide. Les informations importantes concernant les protocoles d’utilisation des différents appareils ont aussi été fournies afin que les expériences présentées dans ce manuscrit puissent être reproduites facilement. Le seul dispositif qui n’a pas été décrit est l’appareil de suivi de la formation de buée développé durant ce travail. Ce dernier point est explicité dans la partie suivante : « Démarche expérimentale », dans laquelle la conception et la réalisation de cet appareil et du programme de traitement des données expérimentales sont détaillées. Grâce à cet ensemble mis au point, une étude sur l’apport de la texturation de surface du polycarbonate sur les propriétés antibuée a été effectuée et est renseignée dans cette même partie « Démarche expérimentale ».

Troisième partie

Démarche expérimentale

Chapitre 1

Conception d'un dispositif expérimental pour le suivi de la formation de buée en milieu contrôlé

Pour répondre à la problématique proposée et déterminer quel traitement topographique réduit l'impact visuel de la buée, un dispositif expérimental a été développé. Celui-ci recrée les conditions d'apparition de la buée et permet sa formation sur une surface donnée. La buée formée est observée pour réaliser un suivi temporel de la dynamique de condensation ou de la géométrie des gouttes. Cette méthode de suivi de la buée est courante [99, 173, 152, 117, 2, 147, 184, 170]. Or, la plupart des expériences utilisant ces dispositifs ne font pas varier les conditions d'apparition de la buée. Elles sont, en général, fixes. Nous avons choisi d'avoir un milieu contrôlable afin d'observer l'impact de l'environnement sur la formation de buée. Il a été montré que l'humidité relative influence la croissance des gouttes [29]. Ainsi, l'appareil développé durant ce doctorat est pilotable en humidité relative et en température. Il est alors possible de recréer un certain nombre de conditions environnementales sous lesquelles la buée se forme dans les optiques de phares.

Ce chapitre se divise en deux sections : la première décrit les différents systèmes contrôlant l'environnement auquel est soumise la surface de polycarbonate et la deuxième section traite des moyens d'acquisitions des diverses données permettant un suivi temporel.

Afin d'avoir une vue d'ensemble du dispositif avant de détailler l'utilisation et le fonctionnement des éléments qui le composent, une photographie d'ensemble est donnée figure 1.1.

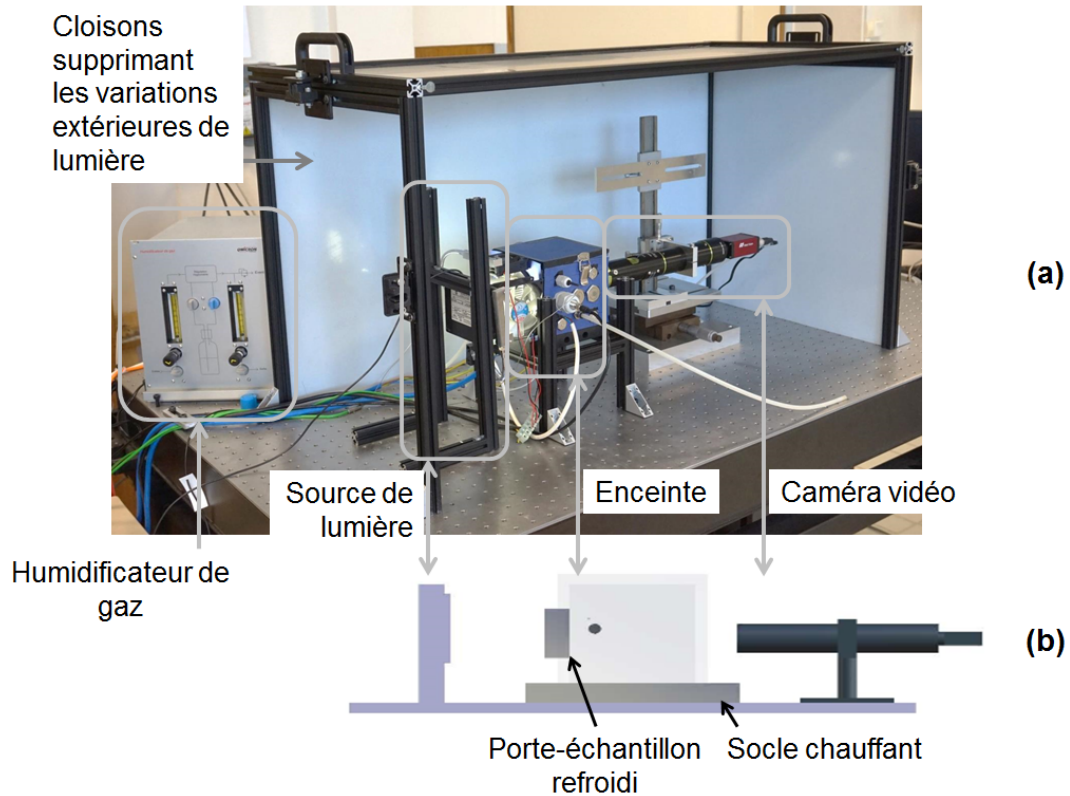


FIGURE 1.1 – (a) Photographie d'ensemble du dispositif mis au point. (b) Schéma de l'ensemble source lumineuse, enceinte et bloc caméra.

1.1 Mise en place d'un environnement contrôlé polyvalent

La mise en place d'un environnement autorisant le pilotage de la formation de buée passe par la conception d'une enceinte contrôlée en humidité et en température, ainsi que par le contrôle de la température de la surface étudiée. Le dispositif mis au point observe la condensation de l'eau sur une surface en diminuant sa température sous la température du point de rosée (voir définition dans la partie I « état de l'art »). Pour contrôler le point de rosée, l'humidité et la température de l'air environnant doivent être pilotées. Dans cette section, les méthodes de pilotage choisies sont explicitées.

1.1.1 Création d'une enceinte adaptable

L'enceinte est une boîte en polycarbonate transparent faisant $10 \times 10 \times 10 \text{ cm}^3$, dont le socle est en aluminium. La face supérieure est amovible et fait office de couvercle. Des photographies de l'enceinte sont données figure 1.2. Sur ces photographies, l'enceinte est recouverte de carton bleu. Les parois transparentes se sont avérées gênantes. La lumière extérieure, variant au cours de la journée, perturbe l'acquisition des images. Ce problème sera davantage explicité dans la section 1.2. Le carton bleu (voir figures 1.1 et 1.2) limite l'éclairage extérieur de l'enceinte.

Comme le montre la figure 1.2, l'enceinte est percée à plusieurs endroits sur les parois latérales. Parmi ces percages, se trouve d'un côté l'entrée d'air humide et de l'autre sa sortie. L'entrée et la sortie ne se font pas face, afin d'optimiser la circulation de l'air dans l'enceinte. La sortie donne directement dans la pièce évitant

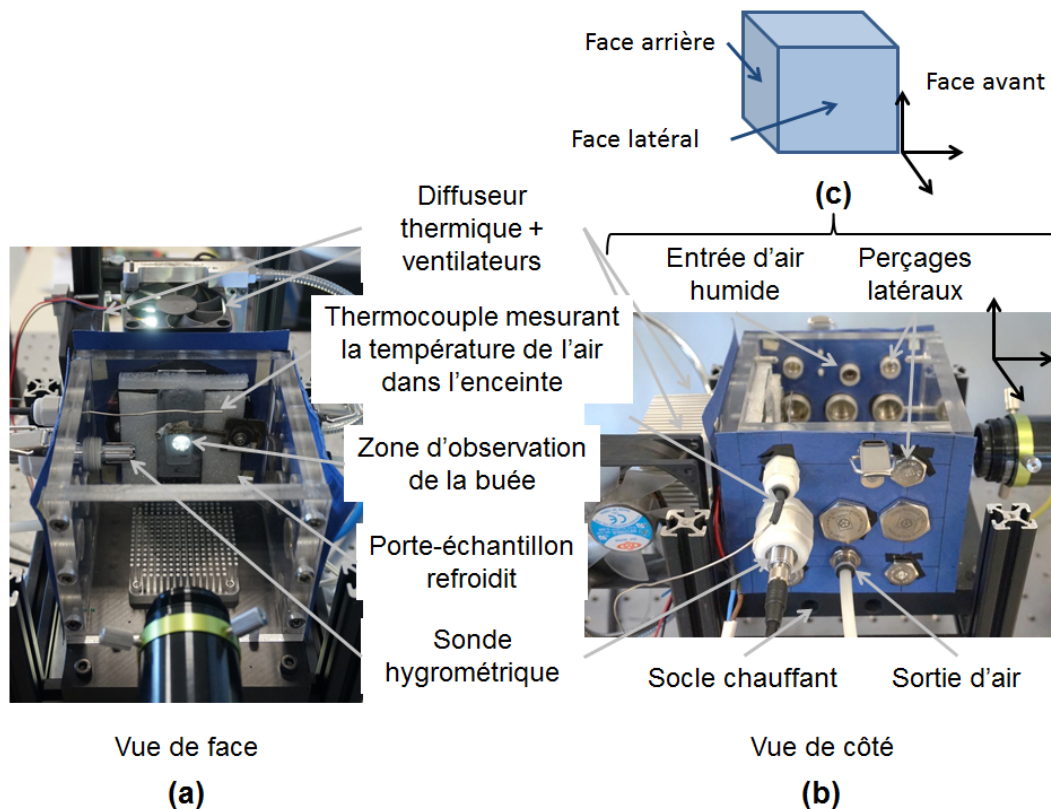


FIGURE 1.2 – (a,b) Photographie de l'enceinte du dispositif expérimental développé durant ces travaux de thèse. (c) Schéma de l'enceinte donnant l'orientation des faces.

d'éventuelles surpressions dans l'enceinte. La pression dans la boîte est donc la pression atmosphérique. Les sept autres perçages présents de chaque côté vont permettre d'insérer divers accessoires tels que des thermocouples, des sondes hygrométriques ou bien des capillaires pouvant, par exemple, apporter de l'eau liquide sur la surface étudiée.

Sur la face arrière se situe le porte-échantillon refroidi qui sera décrit plus en détail dans la suite de ce chapitre. Le porte-échantillon fait face à une plaque de polycarbonate vierge au travers de laquelle la buée va être filmée (face avant).

1.1.2 Contrôle de l'humidité relative dans l'enceinte

Le contrôle de l'humidité relative se base sur les solutions techniques proposées par Castillo et al. [29]. La régulation de l'humidité se fait dans l'humidificateur de gaz (voir photographie d'ensemble du dispositif figure 1.1). Dans cet appareil, l'air de la pièce est mélangé avec de l'air saturé en eau. L'air de la pièce est injecté dans le circuit par un compresseur placé à l'autre bout de la pièce. La mise en pression de cet air diminue sa teneur en eau de manière à atteindre une humidité relative stable autour de 10 % à 20 %, ce qui est suffisamment faible pour réaliser les essais décrits dans ce manuscrit. Cette humidité dépend de l'humidité initiale de l'air présent dans la pièce. L'air est comprimé à une valeur de 2 bars, pour que la pression ne détériore pas les composants de l'humidificateur de gaz. Les particules de l'air sont ensuite filtrées avec un filtre de 0.01 μm .

Cet air « sec » est dirigé dans l'humidificateur. Il passe d'abord par un débitmètre afin de contrôler le débit entrant et ainsi protéger les composants en aval. L'air passe ensuite par une vanne proportionnelle. Cette vanne régule l'humidité relative finale de l'air en orientant une partie de l'air « sec » directement dans un mélangeur et l'autre partie dans un bulleur. Dans le bulleur, l'air passe dans l'eau liquide, ce qui le sature en eau. Il est ensuite récupéré pour être envoyé dans le mélangeur, avec l'air « sec ». Le mélange de ces deux airs donne un air ayant l'humidité relative souhaitée. Le bulleur est chauffé pour contrebalancer la perte thermique due à la vaporisation.

Pour obtenir l'humidité relative souhaitée, la vanne proportionnelle est pilotée par un régulateur PID (proportionnel, intégral, dérivé) Eurotherm 3216. Celui-ci est chargé d'appliquer une consigne d'humidité relative dans l'enceinte. Il mesure l'humidité dans l'enceinte à l'aide d'une sonde hygrométrique HMP 110 de chez Vaisala et gère ensuite l'ouverture et la fermeture de la vanne proportionnelle afin d'atteindre la consigne. La sonde est positionnée à environ 15 mm de la zone de condensation, suffisamment loin pour ne pas mesurer la chute de l'humidité relative due au refroidissement de la surface, mais assez proche pour connaître, avec une bonne précision, l'humidité dans l'environnement proche de l'échantillon. En contrôlant la vanne, le PID pilote à la fois la teneur en eau de l'air et son débit. Pour éviter l'arrivée trop importante d'air dans l'enceinte, un débitmètre a été placé en sortie de l'humidificateur. Il limite les fluctuations du débit autour d'une valeur consigne de 1.15 L/min.

Les limites d'humidité relative atteignable dans l'enceinte dépendent de la température de l'air présent dans celle-ci. Or, durant les expériences menées dans le cadre de mes travaux, l'humidité a pu être contrôlée avec une précision de ± 1.6 % RH entre 40 % et 60 % RH. Etant donné que c'est l'humidité relative de l'air qui est contrôlée, il est primordial d'avoir une température constante dans l'enceinte afin d'éviter les fluctuations de l'humidité relative dues à la température du milieu.

1.1.3 Contrôle de la température de l'air dans l'enceinte

Deux cartouches chauffantes de 150 W sont placées dans le fond de la boîte en aluminium (voir figure 1.2). En chauffant ce socle métallique, l'air de l'enceinte est chauffé par convection. Un diffuseur thermique est placé dans l'enceinte, en contact avec le socle, pour augmenter la surface d'échange. Cette méthode permet de stabiliser la température dans l'enceinte en une heure environ. De plus, comme l'air humide est chauffé dans le bulleur et que son débit est relativement faible, la température de l'enceinte se maintient même après l'injection d'air humide.

Les cartouches chauffantes sont pilotées par un régulateur PID, identique à celui contrôlant l'humidité. La boucle de commande du régulateur utilise un thermocouple type K de diamètre 1 mm placé, comme pour la sonde hygrométrique, à environ 15 mm de la zone refroidie (position 1 sur la figure 1.3(a)). Cela évite de mesurer la baisse de température due au refroidissement du porte-échantillon, tout en ayant un contrôle optimal de la température près de l'échantillon.

Pour minimiser les pertes thermiques, les contacts du socle en aluminium avec d'autres éléments conducteurs sont réduits au maximum. Pour isoler le socle, la boîte est supportée par quatre pieds. De cette manière, la puissance de chauffe est correctement contrôlée. En effet, d'autres éléments extérieurs qui auraient été mis en température par le socle n'auraient pas participé à la chauffe de l'air à l'intérieur de l'enceinte.

La capacité de chauffe de l'air est importante. Il est possible d'atteindre de hautes températures, mais pour des raisons de sécurité (brûlures, ...) et pour ne pas dégrader les parois en polycarbonate, il est préconisé de ne pas dépasser les 50 °C dans l'enceinte.

1.1.4 Contrôle de la température de surface de l'échantillon

L'échantillon est placé sur un support refroidi diminuant la température de surface du substrat sous la température du point de rosée, permettant ainsi d'obtenir de la buée. La température du point de rosée correspond à la température pour laquelle la pression partielle de vapeur d'eau est égale à la pression de saturation $p_g^{(eq)}(p, T)$ (voir partie I, section I.2.1). A pression atmosphérique, la pression de saturation ne dépend que de la température. Il est alors facile de remonter à $p_g^{(eq)}$ en utilisant la formule de Dupré (équation 1.1) [76, 81]. Cette dernière nécessite deux hypothèses : la vapeur d'eau doit être assimilée à un gaz parfait (ce qui est toujours notre cas) et la variation d'enthalpie de vaporisation avec la température doit être linéaire. Cette dernière hypothèse est valable sur la gamme de température étudiée. L'erreur diminue avec la température. Elle reste inférieure à 5 % pour des températures inférieures à 157 °C.

$$p_g^{(eq)} = p \cdot \exp \left(\frac{M_{\text{eau}} \cdot L_v}{R_m} \left(\frac{1}{T_{\text{eb}}} - \frac{1}{T} \right) - \frac{u}{R_m} \ln \left(\frac{T}{T_{\text{eb}}} \right) \right) \quad (1.1)$$

Avec T_{eb} la température d'ébullition de l'eau à une pression p donnée, M_{eau} la masse molaire de l'eau, L_v la chaleur latente de vaporisation, T la température de la vapeur (ici 30 °C=303.15 K), u le facteur de linéarité de la variation d'enthalpie et R_m la constante des gaz parfaits (8,314 J · mol⁻¹ · K⁻¹).

$M_{\text{eau}}=0.018$ kg/mol et $T_{\text{eb}}=373.15$ K pour $p=1013.25$ hPa. En linéarisant l'enthalpie de vaporisation, on pose : $L_v^{\text{initial}}-L_v=u \cdot T$. L_v^{initial} correspond à la chaleur latente de vaporisation pour la température T .

Le porte-échantillon refroidi est en aluminium. Il est constitué de deux parties : une supportant l'échantillon à l'intérieur de l'enceinte et une autre, à l'extérieur de l'enceinte, évacuant les calories générées par le refroidissement. Entre ces deux parties, deux éléments Peltier de 23.4 W (UEPT-1RE-063-050M125S de chez UWE Electronic) sont encastrés et refroidissent le support de l'échantillon. Les éléments Peltier transforment un courant électrique en une différence de température. Ils possèdent un côté froid (côté échantillon) et un côté chaud, orienté vers l'extérieur de l'enceinte. Ces éléments permettent d'obtenir un écart maximum de 23 °C entre leurs deux faces. Ainsi, les côtés chauds des éléments Peltier doivent être refroidis pour obtenir un bon refroidissement de l'échantillon. Un diffuseur thermique combiné à deux ventilateurs est placé à l'extérieur de l'enceinte en contact avec le côté chaud des éléments Peltier, pour évacuer un maximum de calories et optimiser le refroidissement. Grâce à cette technique, le porte-échantillon peut être refroidi autour des 0 °C. L'échantillon est fixé sur le support avec de la pâte thermique (MX-4, Arctic) pour favoriser le plus possible l'échange entre les deux.

Dans les montages de suivi de buée présents dans la littérature, des éléments Peltier associés à de la pâte thermique sont souvent utilisés pour refroidir localement l'échantillon [88, 17]. En effet, pour un encombrement réduit, ils possèdent une grande puissance de froid, ce qui permet la diminution rapide de la température. De plus, ils sont faciles à piloter en contrôlant leur courant d'alimentation.

TABLE 1.1 – Tableau des coefficients A et B des abaques donnant la température de surface de l'échantillon en fonction de celle du porte-échantillon. Les coefficients représentatifs sont les coefficients choisis parmi les trois essais réalisés pour définir une courbe d'abaque. Les coefficients moyens et l'écart type correspondant sont obtenus à partir des trois essais.

Coefficients	A(40 % RH)	B(40 % RH)	A(45 % RH)	B(45 % RH)	A(60 % RH)	B(60 % RH)
Coefficients représentatifs	0.6783	10.202	0.6584	10.864	0.6574	10.909
Coefficients moyens	0.6823 ±0.0098	10.2573 ±0.2125	0.6680 ±0.0381	10.6105 ±0.5962	0.6654 ±0.0133	10.6923 ±0.1947

Les éléments Peltier sont contrôlés par un régulateur PID (Eurotherm 3216) combiné à un thermocouple (type K de diamètre 1 mm) placé dans le porte-échantillon. La température de surface de l'échantillon n'est donc pas directement accessible. Un abaque a dû être réalisé afin d'obtenir la relation entre la température du porte-échantillon et celle de la surface. Les abaques ont été déterminés à température et humidité de l'air données, en mesurant la température de surface de l'échantillon au niveau de la zone d'observation à l'aide d'un thermocouple. Un suivi du refroidissement est effectué jusqu'à la limite atteignable. La courbe obtenue est ensuite approximée par une droite : $T_s = A \cdot T_{Pech} + B$ avec T_s (°C) la température de la surface de l'échantillon au point d'observation et T_{Pech} (°C) la température du porte-échantillon. Chaque essai est répété trois fois, la valeur utilisée est la plus représentative des trois essais. C'est généralement la valeur encadrée par les deux autres. Les autres essais permettent de calculer la moyenne et l'écart type. Les coefficients A et B sont donnés dans le tableau 1.1.

Un contrôle *in situ* de la température au niveau de l'échantillon a été rejeté, car placer le thermocouple dans la masse du support offre une meilleure stabilité. De plus, cela évite la détérioration accidentelle des éléments Peltier, en cas de mauvais positionnement du thermocouple de contrôle. Si le thermocouple ne mesure pas le refroidissement en étant, par exemple, placé hors de l'enceinte, le régulateur va continuer d'envoyer l'ordre de refroidir et cela jusqu'à détérioration des éléments Peltier.

Refroidir localement l'échantillon est très important, car cela localise l'apparition de la buée. La présence de buée n'est pas souhaitée sur l'enceinte. Cela peut, notamment, perturber l'acquisition des images prises au travers de la paroi restée vierge (face avant dans la figure 1.2).

1.1.5 Vérification de la stabilité de l'environnement de l'enceinte

Pour être sûr d'avoir une bonne stabilité des différents paramètres au cours d'un essai de condensation, le contrôle de l'enceinte est vérifié dans les conditions d'essai. Plusieurs températures et humidités de consigne ont été testées et les limites du dispositif ont été mises en évidence.

Pour la température de l'enceinte, il a été choisi de ne pas descendre sous 25 °C afin d'être toute l'année au-dessus de la température de la pièce climatisée à 23 °C. De plus, au-delà de 35 °C, il est difficile de maintenir une humidité relative constante au cours d'un essai. Plus la température augmente, plus l'humidité relative diminue. Le système a donc plus de mal à fournir une humidité relative élevée.

La plage d'humidité relative accessible diminue donc avec la température de l'enceinte. De plus, si la température est trop faible, il va être difficile de générer de la buée. Le porte-échantillon ne possède pas une capacité de refroidissement assez importante pour descendre la température de l'échantillon sous le point de rosée. Par conséquent, afin de maximiser la plage d'humidité relative, les travaux réalisés durant ce doctorat sont effectués à 30 °C avec une température de refroidissement de la surface de l'échantillon d'environ 1 °C sous la température du point de rosée. Ce faible refroidissement de l'échantillon ralentit la cinétique de condensation et permet ainsi de détecter les différentes étapes de condensation. Avec ce refroidissement, de nouveaux comportements intermédiaires vont aussi être observables.

Pour un air de 30 °C, une cartographie de la température à différents points de l'enceinte a été effectuée afin de connaître précisément l'homogénéité de la température. Trois thermocouples supplémentaires ont été placés à différents endroits. La position de la sonde hygrométrique et des quatre thermocouples mesurant la température de l'air sont données dans le schéma figure 1.3(a). Sur la figure 1.3(b), les courbes de températures et d'humidité relative sont celles obtenues une fois l'environnement de l'enceinte stabilisé à 30 °C et à 45 % HR. Pour reproduire les conditions d'apparition de la buée, le refroidissement du porte-échantillon jusqu'à une température consigne de 10 °C est demandée. L'acquisition des données commence une fois la consigne sur la température du porte-échantillon envoyée.

A 30 °C, mis à part au niveau de la position 2 figure 1.3(a), la température dans l'enceinte reste stable au cours de l'essai, même après diminution de la température du porte-échantillon à 10 °C. Seules de petites variations sont observées durant la descente en température du porte-échantillon. L'humidité n'a presque pas d'influence sur la température de l'enceinte, c'est pourquoi seule la cartographie à 45 % d'humidité relative est donnée. La position 2 montre que la température dans l'enceinte n'est pas parfaitement homogène. Cela reste acceptable, car cette position est proche du porte-échantillon refroidi et le thermocouple utilisé ne pilote pas la température.

La plage d'humidité relative accessible à 30 °C a été déterminée entre 40 % et 60 %. En dessous, il est impossible de générer de la buée à cause de la trop faible capacité de refroidissement du porte-échantillon. Au-delà de 60 % d'humidité, l'humidité relative n'est plus contrôlable. La stabilité de l'enceinte pour 40 %, 45 % et 60 % d'humidité relative est donnée figure 1.4. Les essais figure 1.4 sont effectués de manière identique aux autres essais présentés dans ce manuscrit. Tous les essais ont donc les mêmes caractéristiques. Pour limiter les variations de température et d'humidité lors du lancement d'un essai, le porte-échantillon est refroidi 7.5 °C au-dessus de la température finale de 1 °C sous la température du point de rosée. L'essai débute quand l'environnement est stable. La température est alors de 30 °C, l'humidité relative est égale à sa valeur de consigne et le porte-échantillon est à 7.5 °C au-dessus de la température finale. L'essai commence quand la température du porte-échantillon entame sa descente pour atteindre 1 °C sous le point de rosée. Le prérefroidissement du porte-échantillon diminue l'écart entre la température finale et celle de stabilisation, ce qui améliore la stabilité. En effet, pour les trois valeurs d'humidité relative étudiée, la stabilité des différents paramètres est bonne sauf au moment de la diminution en température du porte-échantillon. En ayant raccourci ce moment, l'erreur de stabilité n'impacte pas les mesures de condensation, les premières gouttes apparaissent une fois que la température du porte-échantillon est stable. L'enceinte est donc stable durant l'observation des gouttes. Cependant, comme la régulation du refroidissement de la surface se fait au niveau du porte-échantillon, les variations de température au niveau de la surface de l'échantillon peuvent persister quelques secondes après l'apparition des premières gouttes. De plus, des inhomogénéités ponctuelles d'humidité peuvent

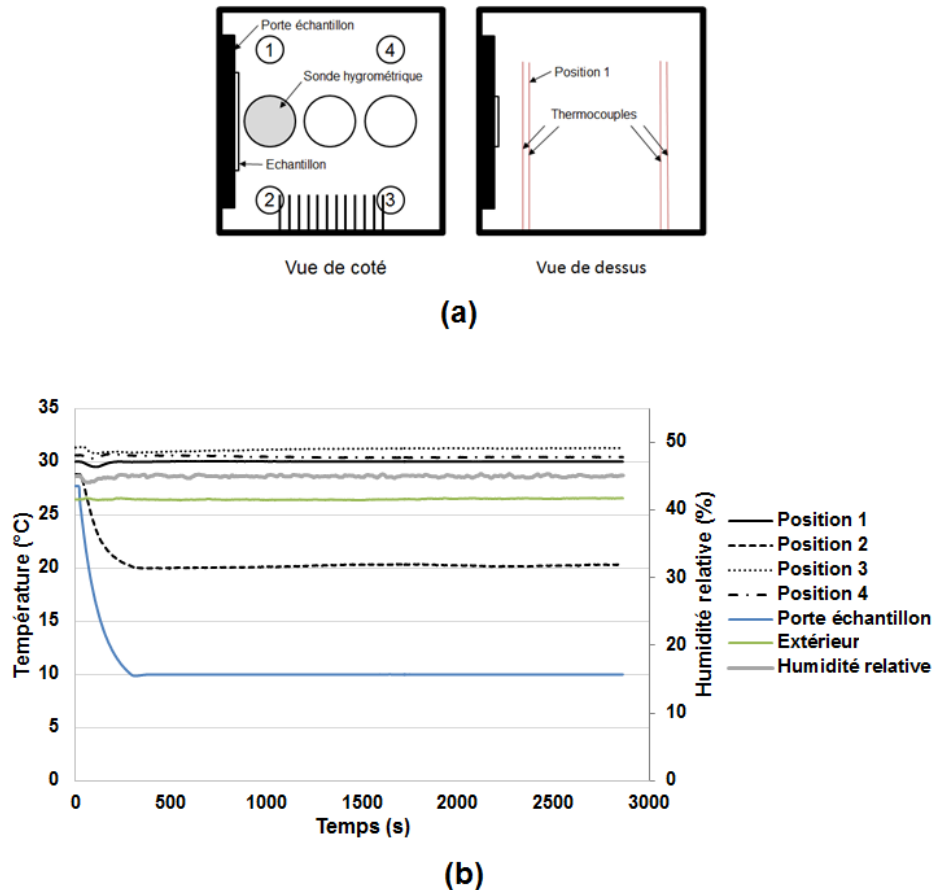


FIGURE 1.3 – (a) Schéma de la position des thermocouples et de la sonde hygrométrique utilisés pour mesurer les températures et l'humidité relative présentées en (b). (b) Graphique de la température et de l'humidité relative dans l'enceinte démontrant la stabilité des paramètres de l'enceinte lors du refroidissement de l'échantillon. La température extérieure est celle de la pièce au moment de l'essai.

exister à cause de la présence probable de flux d'air turbulents. Ces turbulences, si elles existent, peuvent provenir de la méthode d'injection de l'air humide dans l'enceinte et de la formation d'un flux de convection dû à la différence de température entre l'air de l'enceinte et le porte-échantillon. La présence de ces flux pourrait être vérifiée en injectant un filet de fumée dans l'enceinte.

La puissance fournie par les éléments Peltier dépend de la différence de température demandée. Ainsi pour obtenir une température de 1 °C sous celle du point de rosée, les éléments Peltier doivent fournir une différence de température entre 13 °C et 22 °C environ. Pour cette plage de température, la puissance correspondante est entre 14.7 W (pour 22 °C) et 18.3 W (pour 13 °C).

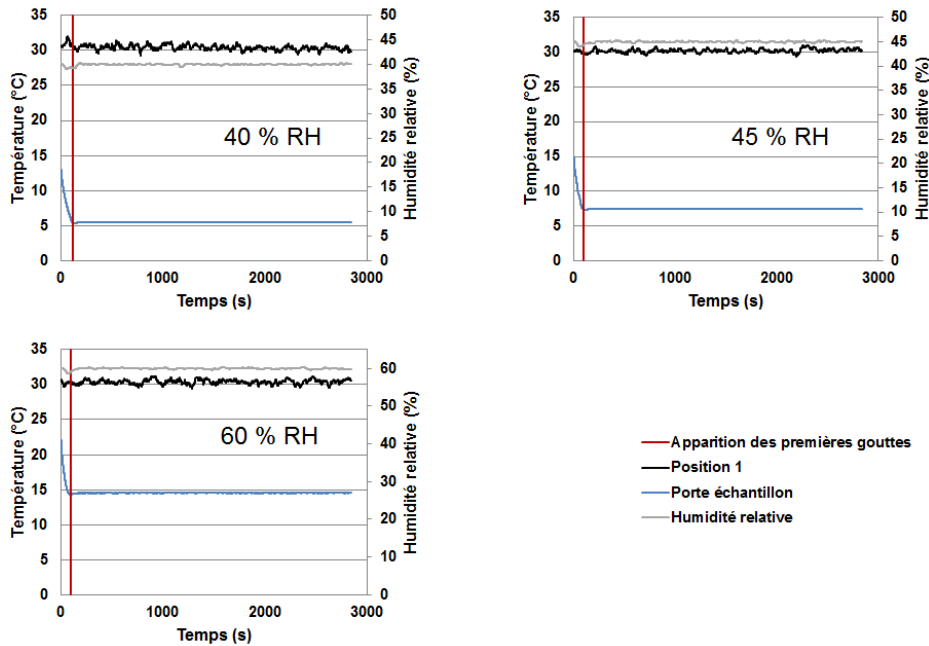


FIGURE 1.4 – Graphiques de la température et de l’humidité relative de l’enceinte ainsi que de la température du porte-échantillon pour 40 %, 45 % et 60 % RH. La température de consigne du porte-échantillon est choisie afin que la température de la surface de l’échantillon au niveau de la zone d’observation soit de 1 °C sous la température du point de rosée. Avant l’acquisition des données, la température de l’enceinte est stabilisée à 30 °C et l’humidité relative à la valeur souhaitée. La température du porte-échantillon est aussi stabilisée 7.5 °C au-dessus de la température finale à atteindre (1 °C sous la température du point de rosée). Le début de l’acquisition correspond au lancement de la consigne sur les éléments Peltier visant à obtenir les 1 °C sous la température du point de rosée.

1.2 Installation d'un système d'acquisition temporel de données

Le suivi de l'évolution de la buée sur la surface est obtenu en réalisant une séquence d'images. Cette section décrit les systèmes d'acquisition utilisés pour obtenir un suivi temporel à partir de ces images.

1.2.1 Installation d'un système d'observation de la surface des échantillons

L'enceinte a été conçue pour réaliser des observations de la surface de l'échantillon avec un système de visualisation externe. Les appareils électroniques comme les caméras vidéo supportent mal le contact prolongé avec un environnement humide. Ainsi, l'ensemble caméra/objectif et le système d'éclairage sont situés hors de l'enceinte. L'éclairage se fait par transmission à travers l'échantillon de polycarbonate transparent. Le porte-échantillon a dû être percé sur toute sa longueur. La zone d'observation correspondante au trou représente un cercle de 10 mm de diamètre (cette zone est montrée figure 1.2). De plus, pour des soucis d'homogénéité de refroidissement (les bords sont plus froids que le centre du trou), les images sont prises au centre du perçage et sont de tailles inférieures à celui-ci.

L'observation de la surface se fait à une incidence normale à l'aide d'une caméra vidéo 5 Mpx (MANTA G-504B de chez Allied Vision), prenant des images en nuance de gris, montée sur une lentille ajustable à longue distance focale (QIOPTIQ). Ce système permet d'avoir une gamme de résolution spatiale comprise entre 0.28 ± 0.03 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ et 2.60 ± 0.08 $\mu\text{m}/\text{pixel}$, avec une distance de travail proche de 110 mm. La lumière utilisée comme rétroéclairage provient d'un panneau de lumière blanche homogène de 50×50 mm^2 (SLLUB de chez PHLOX). L'homogénéité de l'éclairage est certifiée par le fabricant et a été mesurée comme étant égale à 97.04 %. Cet éclairage est aussi conçu pour la visualisation à haute vitesse. Cela permet d'observer, par exemple, des événements ponctuels et rapides comme la coalescence de plusieurs gouttes ou le déperlement d'une goutte [121, 88]. Avec ce système de visualisation, le fond de l'image est clair et les gouttes sont sombres.

Pour que la caméra et la source lumineuse soient correctement alignées avec la surface de l'échantillon et pour limiter les vibrations générant des oscillations d'une image à une autre, l'ensemble des éléments constituant le dispositif expérimental est placé sur une table optique (Vision IsoStation, Newport). De plus, la caméra vidéo et sa lentille sont montées sur une platine micrométrique XYZ pour avoir des déplacements précis de la zone d'observation et facilement faire la mise au point.

Les essais peuvent durer plusieurs heures, il est donc important d'isoler le système d'acquisition d'images des variations de lumières extérieures. En effet, ces variations peuvent modifier localement le contraste d'une image, ce qui va créer des disparités et compliquer leur traitement. Toutes les parois de la boîte sauf la paroi optique sont donc recouvertes de carton opaque (bleu) et l'ensemble du dispositif est cloisonné par une structure réalisée avec des plaques d'aluminium.

Toutes les séquences d'images étudiées et présentées dans ce manuscrit, ont été prises avec le même grossissement et les mêmes paramètres caméra. Cela a permis de comparer différentes études entre elles. Le grossissement choisi est de 0.75, ce qui correspond à une résolution spatiale de 1.34 ± 0.04 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ et une zone d'observation d'approximativement 3.3×2.7 mm^2 .

1.2.2 Acquisition des données environnementales de l'enceinte et des images prises par la caméra

Un programme LabVIEW a été développé afin de suivre en temps réel le bon déroulement d'un essai de condensation. Ce programme acquiert avec une fréquence de 1 Hz, les valeurs des régulateurs ainsi que les images prises par la caméra. Les données des régulateurs sont ensuite affichées au cours du temps sous forme d'un graphique. Cela permet d'identifier rapidement d'éventuelles anomalies, pouvant avoir lieu durant un essai. Les images de la caméra sont, quant à elles, affichées successivement sous forme d'une photographie se rafraîchissant toutes les secondes. Cette méthode de visualisation en temps réel est très utile pour savoir quand arrêter un essai, notamment si le but est d'observer un événement particulier.

Les données lues par les régulateurs et les images prises par la caméra sont aussi enregistrées à l'aide du programme développé sous LabVIEW. La fréquence d'enregistrement est la même que celle d'acquisition.

Les images obtenues sont des images brutes en nuance de gris. Pour analyser les données de toutes les gouttes d'une image, chacune d'elle doit être considérée comme un objet bien défini. Pour réaliser ceci, un traitement d'image est nécessaire et va être appliqué à toutes les images.

Chapitre 2

Traitement des données expérimentales pour le suivi de la formation de buée

Durant un essai de condensation, les données brutes recueillies avec le dispositif expérimental sont une séquence d'images en nuance de gris et les valeurs des différents régulateurs correspondantes à ces images. Les gouttes sont de couleur sombre sur fond clair. Il est nécessaire de traiter ces images, afin d'obtenir des informations sur ces gouttes. Dans ce chapitre, le traitement d'images réalisé va être décrit. La première section porte sur la détection des gouttes et la deuxième sur l'extraction des informations des gouttes préalablement détectées.

2.1 Création d'un programme de détection des gouttes par segmentation d'images

Pour détecter les gouttes, les images doivent être segmentées. Le but est de rassembler des pixels entre eux suivant des critères prédéfinis pour les regrouper en régions [72]. Dans notre cas, les régions en question sont les gouttes, qui doivent être séparées du fond. Le programme fait ressortir les gouttes en blanc sur un fond noir. L'image possède seulement deux couleurs, il est donc également possible de parler de binarisation.

La taille et le nombre des gouttes au cours d'un essai varient énormément, ce qui oblige l'utilisation de plusieurs programmes, chacun adapté à un moment précis de la formation/croissance des gouttes des figures de condensation étudiées. Trois programmes sont utilisés. Les transitions entre les programmes sont gérées par l'opérateur afin d'obtenir un résultat d'ensemble le plus pertinent possible.

Ces programmes sont conçus pour détecter un maximum de gouttes, de taille très variable. L'objectif est de détecter, en un temps raisonnable, les plus petites et les plus grosses gouttes possible. Le traitement doit être effectué sur un grand nombre d'images. Il doit donc être relativement rapide. La présence d'événements perturbateurs (coalescence, déperlement, ...), ayant lieu à des moments plus ou moins précis de la croissance des gouttes, a aussi dû être prise en compte. De plus, la texturation de surface va compliquer la détection, car elle génère des défauts supplémentaires. Ces programmes doivent être aussi bien adaptés aux surfaces non texturées qu'aux surfaces texturées, dont les motifs ne sont pas visibles sur les images. Les texturations visibles ne sont pas traitées dans ce chapitre, car la détection des gouttes y est trop complexe. Ce sujet est abordé dans le chapitre 5.

Ces trois programmes sont basés sur les mêmes techniques ; seules quelques modifications sont apportées d'un programme à un autre. La première sous section vise ainsi

à décrire les mécanismes communs, puis dans la sous section suivante les variations sont explicitées.

Avant de décrire les traitements réalisés, une brève description des images brutes est nécessaire pour comprendre la démarche utilisée. Les images brutes présentent généralement des variations de contraste. Les gouttes aperçues sont convexes, sauf en cas de fort blocage de la ligne triple. De plus, à partir d'une certaine taille de goutte, le reflet de la source lumineuse, de même couleur que le fond de l'image, est observé au centre des gouttes. Les gouttes ne se superposent jamais, car en se touchant elles coalescent. Cependant, elles peuvent être suffisamment proches pour créer une zone sombre entre elles et former des grappes de gouttes. Afin d'illustrer les programmes développés, la figure 2.1 donne une image brute obtenue avec le dispositif expérimental. Cette image sera suivie tout au long de cette section afin d'illustrer les différentes étapes des programmes.

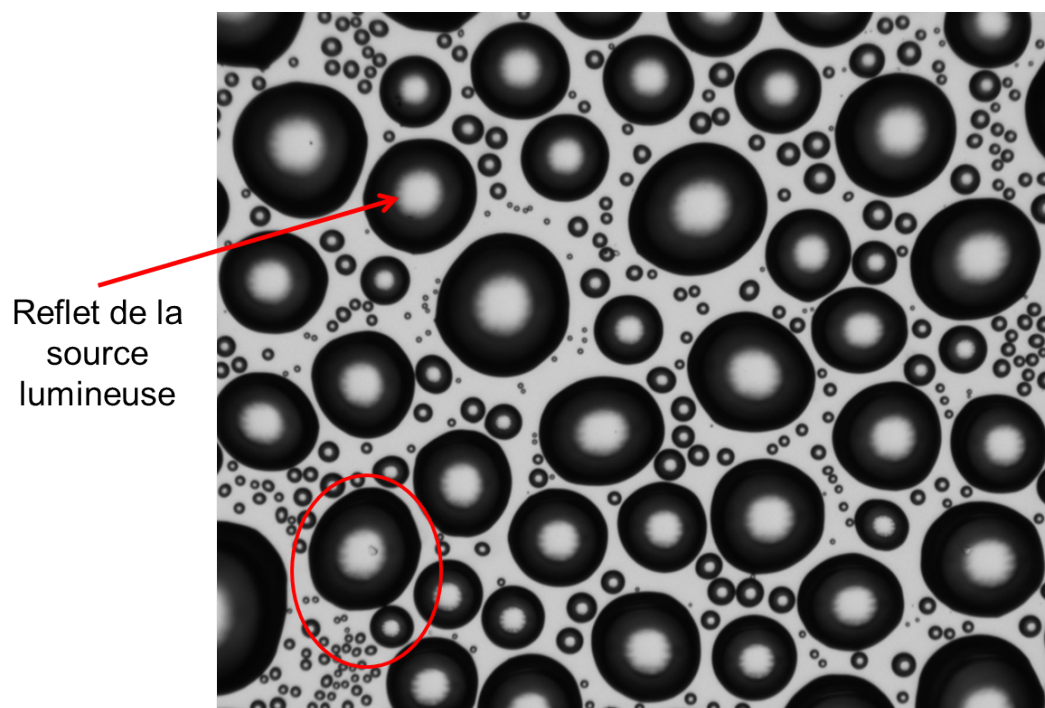


FIGURE 2.1 – Image brute obtenue avec le dispositif expérimental. Les gouttes encerclées en rouge forment une grappe.

2.1.1 Principes généraux des différents programmes

L'apparition de coalescences rend le traitement d'une séquence d'images dans son ensemble difficile par des techniques tenant compte du temps, comme le flot optique [5]. Ceci oblige à traiter les images de manière indépendante les unes des autres. La première étape consiste donc à binariser indépendamment chaque image pour détecter les contours des gouttes.

Détection des profils de gouttes

Le faible contraste des gouttes les plus petites ainsi que l'hétérogénéité du contraste au sein de l'image posent problème lors de la binarisation. Pour limiter les effets négatifs dus au contraste, un prétraitement doit être effectué. Ainsi, les trois

programmes appliquent un opérateur laplacien discret, connu pour être robuste face aux problèmes de contraste en accentuant les interfaces sombre/clair [115]. Cet opérateur détecte les contours des objets grâce au passage par zéro de la dérivée seconde d'une rupture d'intensité. Or, les contours des gouttes sont bien des ruptures d'intensité entre une goutte sombre et un fond clair [161]. Cependant, cet opérateur est très sensible au bruit en raison de la double dérivation. Pour limiter ce bruit, un filtre de rehaussement est appliqué afin d'accentuer le contraste des gouttes. De plus, lors de la segmentation un seuil va être défini de manière à ne prendre en compte que les passages par zéro d'amplitude relativement élevée correspondant à de vrais contours de gouttes.

Les erreurs de segmentation potentielles dues à un contraste hétérogène ayant été atténuées, il est possible d'appliquer une méthode de segmentation globale, c'est-à-dire sur l'ensemble de l'image. La méthode choisie est celle d'Otsu globale [125]. Elle n'est applicable que dans le cas de binarisation, cas où seulement deux familles d'objets doivent être détectées. Elle calcule la valeur frontière entre ces deux familles, même si leur niveau de gris se superpose. L'idée est de parcourir les différentes valeurs de niveau de gris en les considérant comme des seuils distinguant deux classes. Le seuil retenu est celui qui maximise la variance interclasse, ce qui revient à minimiser la variance intraclasse. Avec la segmentation, les contours ressortent en blanc sur fond noir. La figure 2.2, donne l'image figure 2.1 après application de l'opérateur laplacien puis après binarisation par la méthode d'Otsu globale.

Avec ces techniques de détection, le plus petit diamètre de gouttes détectables est de 5 pixels. Ce qui donne, compte tenu de la résolution spatiale fixée à 1.34 ± 0.04 $\mu\text{m}/\text{pixel}$, un diamètre minimal d'environ 6.7 ± 0.2 μm .

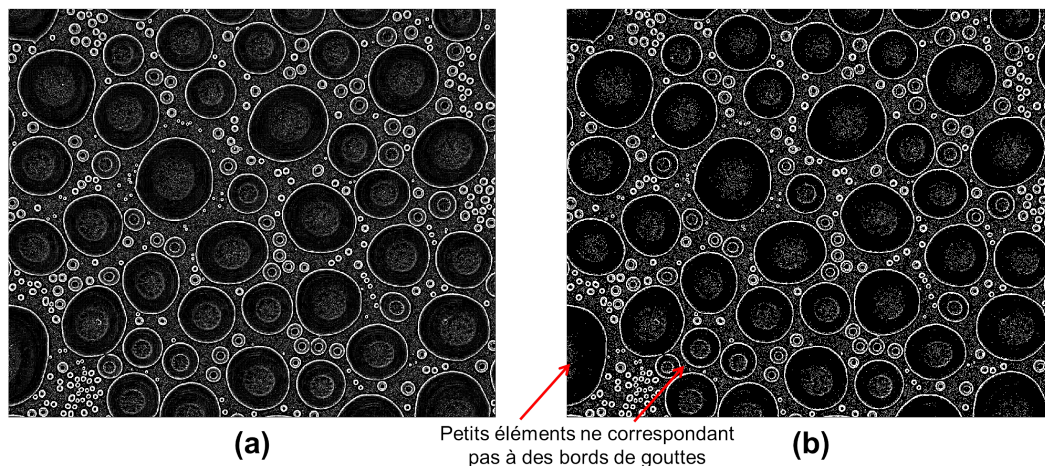


FIGURE 2.2 – (a) Application de l'opérateur laplacien sur l'image brute décrite figure 2.1. (b) Image obtenue après binarisation de l'image (a) par la méthode d'Otsu globale.

Remplissage des profils

Une fois les contours des gouttes obtenus et binarisés, les gouttes doivent être remplies. Pour cela, une première étape consiste à supprimer les petits éléments détectés ne correspondant pas à des bords de gouttes (voir figure 2.2(b)). En effet, l'hétérogénéité du fond et surtout des gouttes elles-mêmes vont générer des erreurs. Ces éléments étant petits, il est facile de les supprimer en supprimant tous les éléments

inférieurs à un nombre de pixels donnés (dans notre cas, 20 pixels). Les éléments de 19 pixels ou moins sont donc supprimés. Cette opération limite le seuil de détection des gouttes. La plus petite goutte détectée possède un diamètre de 5 pixels. Ce qui donne une surface légèrement supérieure à 19 pixels, la limite de suppression des éléments. Si cette limite diminue, la présence de défauts augmente.

Ensuite, afin de fermer certains contours de gouttes qui ne le sont pas, une succession de modifications morphologiques est effectuée [62, 42]. Chaque pixel blanc est soumis à une dilatation par un élément circulaire de rayon 1 pixel. Cette opération consiste à remplacer chaque pixel par un cercle de rayon 1 pixel, ce qui va faire croître de manière contrôlée un ensemble de pixels. Les ensembles ainsi formés se recoupant fusionnent pour créer un nouvel ensemble et donc une nouvelle région. Suite à la dilatation, l'image est soumise à une érosion par le même élément structurant. Cette fois, seuls les pixels, dont l'élément structurant est compris dans l'ensemble de pixels, sont conservés. Cela permet de retrouver les contours avant la dilatation tout en conservant les régions nouvellement créées [137]. La succession d'une dilatation et d'une érosion par le même élément morphologique est aussi appelée fermeture. L'image après fermeture est donnée figure 2.3.

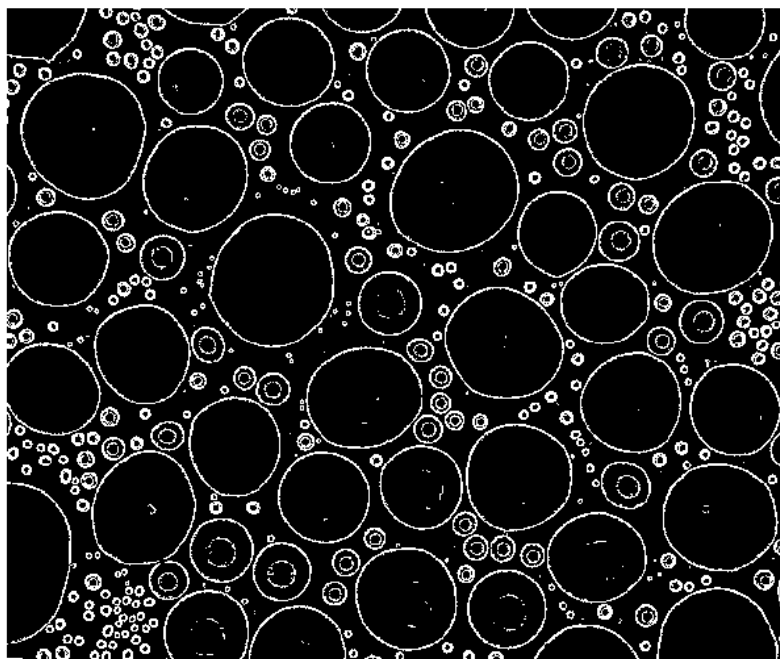


FIGURE 2.3 – Fermeture des contours de gouttes seillées. Les éléments de moins de 20 pixels ont été supprimés.

Les contours étant pour la plupart fermés, les gouttes peuvent maintenant être remplies. Pour ce faire, une fonction de remplissage est appliquée. Elle change la couleur des pixels noirs en blanc si ces pixels ne sont pas atteignables à partir d'un point aléatoire du bord de l'image. Les pixels blancs font office de frontières et sont infranchissables. Ainsi, l'intérieur des gouttes dont le contour est fermé se remplit.

Les gouttes partiellement visibles c'est-à-dire celles tronquées aux bords de l'image n'ont pas de contours fermés et ne peuvent donc pas être remplies. En effet, ces gouttes ne présentent pas de rupture d'intensité avec le bord de l'image et donc l'opérateur laplacien ne détecte aucun contour. Afin de fermer ces gouttes, un système de bordures a été mis en place. Les huit premiers pixels aux bords des images sont transformés

en pixels blancs. Les images ont ainsi un rebord permettant de fermer les contours des gouttes tronquées. Il est évident que si l'image est entièrement encadrée, elle sera considérée comme une seule surface fermée et sera entièrement remplie par la fonction de remplissage. Pour éviter cela et récupérer le maximum de gouttes partiellement visibles, douze images avec chacune un fragment de rebords bien défini subissent l'étape de remplissage puis sont additionnées. La forme et la position des douze rebords est donnée figure 2.4(a). L'ensemble des gouttes détectées de chaque image se retrouve ainsi sur l'image finale (voir figure 2.4(b)). Si une image est entièrement blanche, celle-ci ne sera pas additionnée.

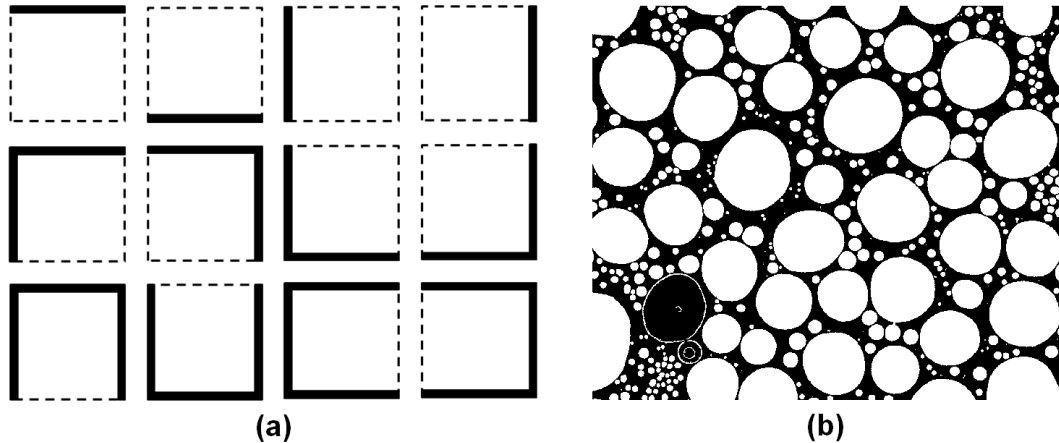


FIGURE 2.4 – (a) Schéma des douze rebords utilisés pour remplir les gouttes partiellement visibles. (b) Fermeture des contours des gouttes seuilées. Les éléments de moins de 20 pixels ont été supprimés.

Après le remplissage, les gouttes sont représentées par des surfaces blanches sur un fond noir. Cette étape a aussi supprimé les reflets du système d'éclairage, formant une zone claire au centre des gouttes ayant atteint une certaine taille. Le remplissage des gouttes tronquées peut aussi ne pas être effectué afin d'obtenir uniquement des gouttes entières. Cela va être utile lors de l'étude géométrique des gouttes.

Séparation des grappes de gouttes

De la même manière que sur les images brutes, les gouttes trop proches de leurs voisines sont connectées et forment des grappes. L'application de l'opération de fermeture a aussi pu aggraver ce phénomène. Pour dissocier les gouttes appartenant à une grappe, un algorithme de construction de la ligne de partage des eaux (watershed) est utilisé. Ce type d'algorithme se divise en trois catégories. Celle utilisée pour ces travaux est la méthode par inondation.

La technique de la ligne de partage des eaux est une méthode de segmentation morphologique pour les images à niveau de gris [55]. Elle considère ces images comme un relief topographique et partitionne les images en régions appelées bassins versants. Ces bassins correspondent à la zone d'influence d'un minimum local. La méthode par inondation consiste à immerger la surface topographique dans de l'eau. Le remplissage se fait au niveau des minima locaux considérés comme des cavités. L'eau va ainsi progressivement monter dans chaque cavité. Lorsque l'eau de deux minima locaux se rencontre, une digue est créée. L'ensemble des digues constitue le résultat de cet algorithme.

Avant d'utiliser le watershed, les images doivent être converties en nuance de gris. Pour cela, les pixels des objets des images binaires, c'est-à-dire des gouttes, se voient attribuer une valeur égale à leur distance euclidienne par rapport au pixel de fond (en noir dans l'image binaire) le plus proche. L'image produite possède ainsi de faibles valeurs dans les zones correspondant aux connexions entre les gouttes. De plus, les maximums locaux vont être situés au centre des gouttes, ce qui va permettre de les définir comme zones de début de remplissage. Pour que les centres des gouttes soient le fond des cavités, l'algorithme de ligne de partage des eaux est utilisé sur le complément des images en nuances de gris obtenues. Les différentes étapes constituant l'élaboration du watershed sont décrites figure 2.5.

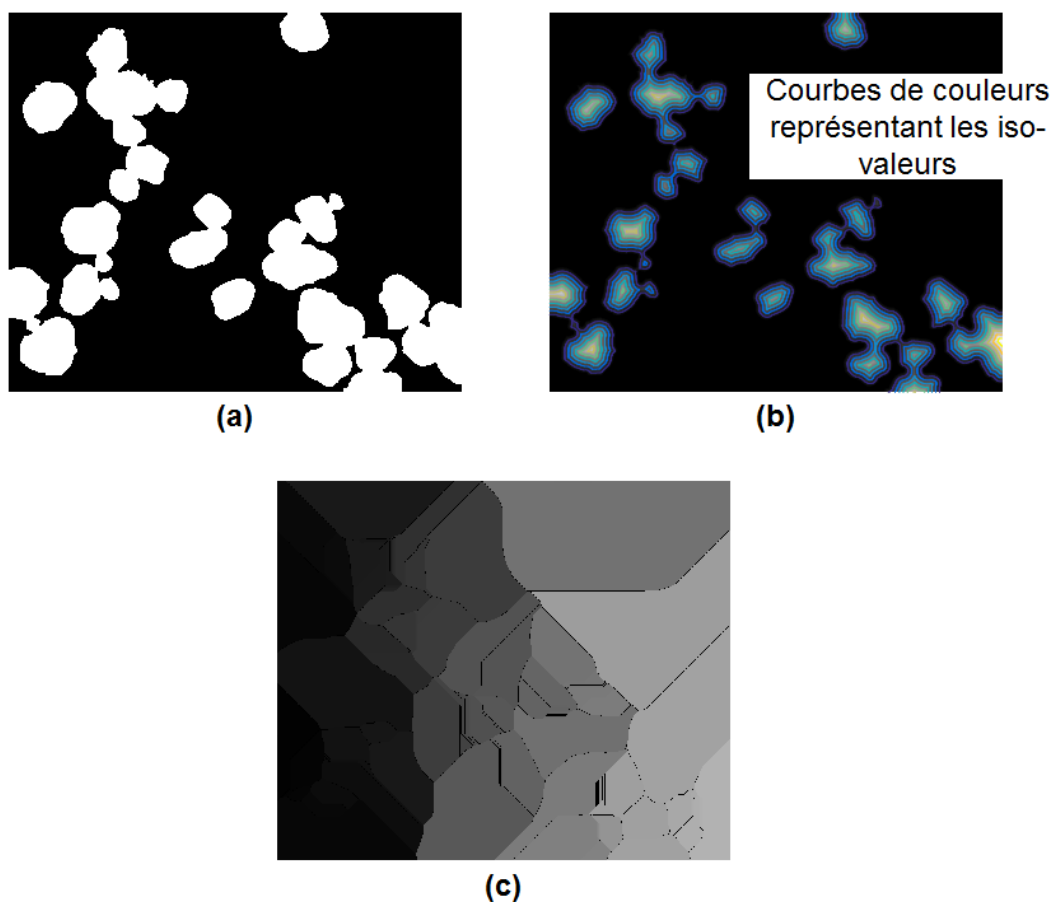


FIGURE 2.5 – (a) Image des gouttes non détectées et isolées traitées lors de la correction des erreurs de détection avant l'utilisation du watershed. (b) Image illustrant le calcul des distances euclidiennes. Les courbes de couleurs sont les courbes d'iso-valeurs. Le bleu foncé représentant la valeur la plus faible et le jaune la valeur la plus importante. (c) Résultat du watershed. Les différents bassins sont illustrés en nuance de gris et les digues formées sont représentées par des traits noirs.

Cette étape de séparation des grappes de gouttes corrige un nombre limité de défauts de détection. Ainsi, afin de bien illustrer le principe du watershed, les images données figure 2.5 et 2.6 correspondent à une étude réalisée sur surface texturée. La texturation a été obtenue par répllication de structures formées par laser femtoseconde appelées « ripples » ou LIPSS (Laser Induced Periodic Surface Structure). Ces structures forment des vaguelettes orientées dans une direction préférentielle, possédant

une période d'environ 800 nm et une hauteur de 150 nm. Elles sont davantage décrites dans le chapitre 6.

Ces texturations déforment les gouttes ce qui crée de nombreuses grappes que le programme a du mal à détecter. Les images, en figures 2.5 et 2.6, correspondent ainsi aux gouttes non détectées et isolées traitées lors de la correction des erreurs de détection, vue dans la section « Correction des erreurs de détection ». Le watershed décrit est le deuxième effectué lors de cette correction des erreurs.

Les digues du watershed se superposant aux gouttes sont utilisées comme séparateur. La figure 2.6 montre la nouvelle image binaire obtenue après séparation des grappes de gouttes. Cependant, la figure 2.6 montre aussi des gouttes coupées en deux par le watershed. Ce phénomène a lieu quand les gouttes ne sont pas parfaitement convexes, ce qui génère plusieurs minima locaux à l'intérieur d'une même goutte et donc crée plusieurs (en général deux) bassins lors de l'application de la méthode de la ligne de partage des eaux.

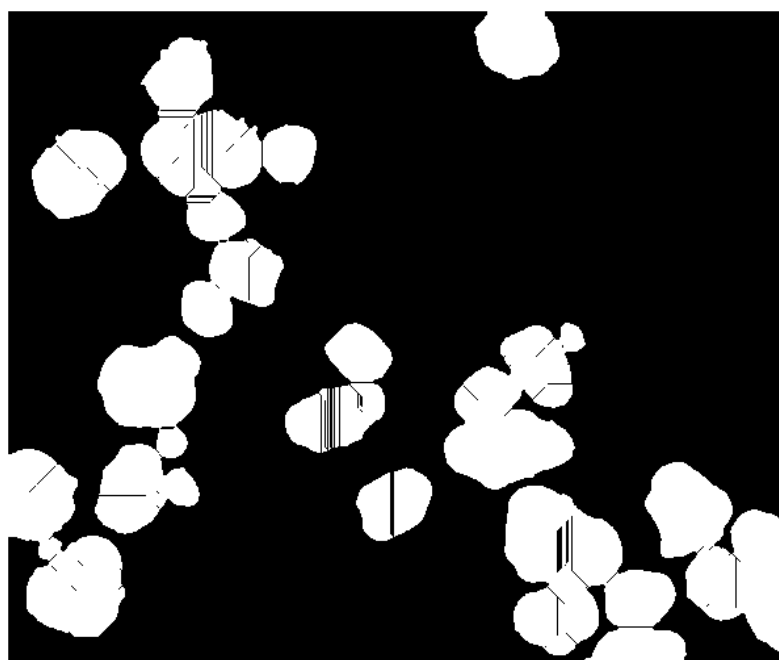


FIGURE 2.6 – Image donnant le résultat de la technique de la ligne de partage des eaux.

Correction des erreurs de détection

Cette étape permet de recoller les gouttes qui ont été découpées de manière non désirée par le watershed et de supprimer une partie des structures détectées ne correspondant pas à des gouttes. Elle permet aussi de récupérer d'éventuelles gouttes dont les contours n'ont pas été fermés avant l'étape de remplissage.

Pour recoller les gouttes coupées par le watershed, l'image obtenue après remplissage (figure 2.4(b)) est soustraite à celle donnant les contours des gouttes (figure 2.3). Le résultat est une image dont les gouttes détectées sont tronquées. En effet, ces gouttes ont perdu ce qui correspondait à leur contour. En ajoutant cette dernière image à l'image obtenue après le watershed, les coupures passant par le centre des gouttes sont comblées, mais pas celles séparant les gouttes, ces dernières étant situées au niveau des contours de gouttes soustraits. L'image obtenue est donnée figure 2.7.

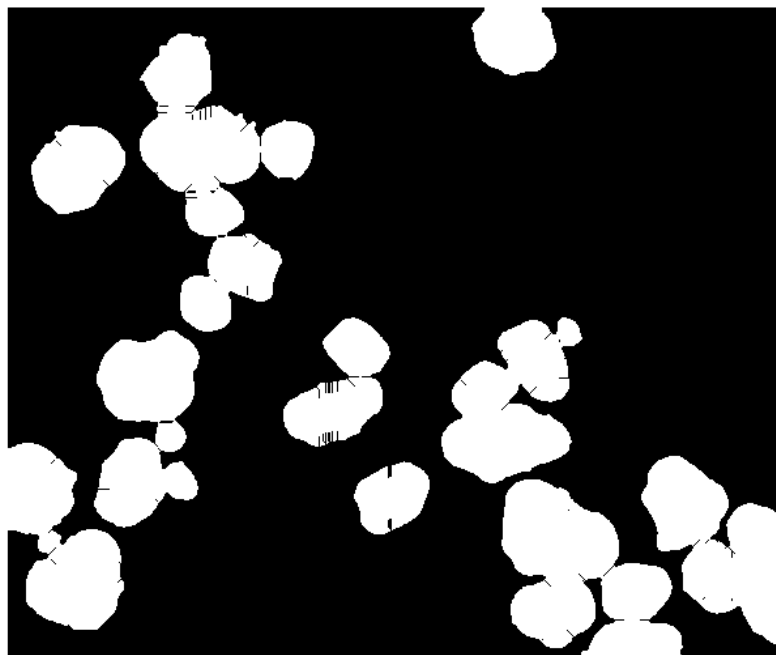


FIGURE 2.7 – Image illustrant la correction des erreurs générées par la technique de la ligne de partage des eaux.

Les structures détectées n'étant pas des gouttes doivent être supprimées. Grâce à la reconstruction géodésique, il est possible de différencier les gouttes des autres objets. La reconstruction géodésique est un outil mathématique de morphologie basé sur la dilatation géodésique contrainte. Ce principe nécessite deux images : la première est celle dont les objets vont être dilatés et la deuxième est un masque que l'on applique à la première afin de ne conserver que les pixels présents sur les deux images [164]. Dans notre cas, la dilatation géodésique est utilisée jusqu'à idempotence, c'est-à-dire jusqu'à ce que la dilatation n'ait plus d'effet sur l'image. Ce principe est utilisé avec l'image des gouttes tronquées (aussi utilisé après le watershed pour résoudre le problème des gouttes découpées) comme première image et avec l'image figure 2.7 comme masque. Ainsi, les éléments de contours non fermés et les petits éléments éventuellement séparés d'une goutte par le watershed vont être supprimés tout en conservant la totalité des gouttes remplies. En revanche, cela supprime les petites gouttes dont le remplissage n'est pas nécessaire, l'épaisseur de leur contour les remplissant déjà. L'image obtenue à ce stade est donnée figure 2.8.

A ce stade du programme, les contours des gouttes non fermées et les petites gouttes ont été isolés et supprimés. Ceci permet de les utiliser sans les gouttes parfaitement détectées pour tenter de fermer les derniers contours. A partir de l'image contenant uniquement les contours non fermés et les petites gouttes, une étape de fermeture est réalisée avec un disque de rayon 8 pixels. La méthode des douze rebords est appliquée pour remplir un maximum de contours. Suite à la fermeture, une érosion avec le même élément structurant est appliquée. Cette dernière étape permet de bien séparer les gouttes entre elles. Cela facilite l'utilisation de l'algorithme de la ligne de partage des eaux. En effet, cet algorithme est maintenant appliqué de la même manière que précédemment sauf que l'image ajoutée pour recoller les gouttes n'est plus une soustraction des images figures 2.3 et 2.4(b) mais plutôt une forte érosion de l'image remplie. Il sépare les grappes de gouttes et fragmente les contours toujours

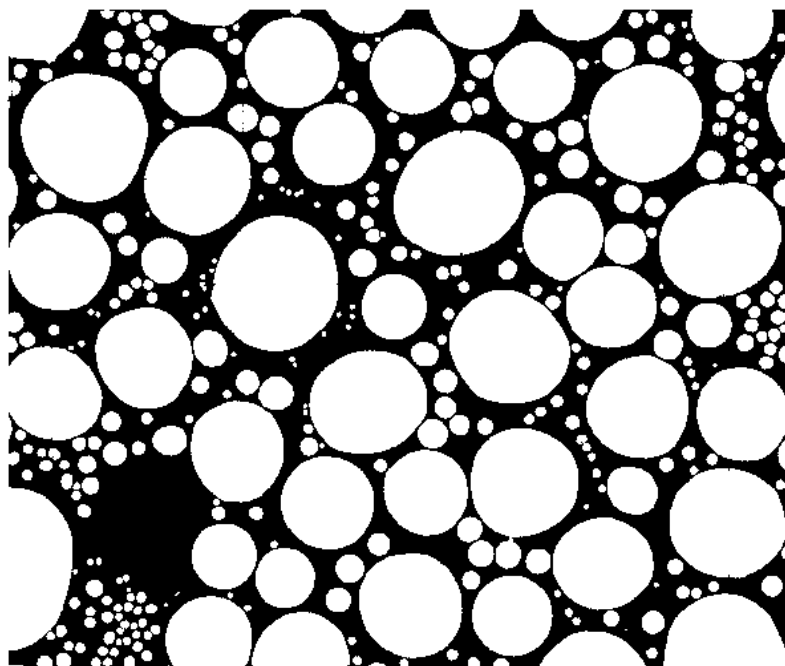


FIGURE 2.8 – Image avant la correction sur la fermeture des derniers contours.

pas fermés, ce qui les rend plus faciles à éliminer. Tous les éléments de taille inférieure à 800 pixels sont supprimés. Cela permet de conserver la majorité des gouttes nouvellement obtenues tout en supprimant les derniers défauts. Les gouttes restantes sont à conserver et pour qu'elles retrouvent leur taille d'origine, une dilatation avec un disque de 8 pixels est effectuée. Pour finir, un nouveau watershed de l'image remplie et érodée correspondante, suivi d'un recollage est appliqué pour séparer d'éventuelles grappes que la dilatation aurait pu créer. Une dernière suppression des éléments de taille inférieure à 200 pixels supprime les éventuels petits éléments créés par le watershed. Les gouttes ainsi obtenues sont ajoutées à l'image finale par reconstruction géodésique (voir figure 2.9).

Ce programme est très efficace pour la détection de gouttes de toutes tailles. Cependant, la correction de fermeture des gouttes peut générer des images non exploitables (images blanches ou possédant de trop grosses grappes de gouttes) si un trop grand nombre de petites gouttes a été supprimé par la reconstruction géodésique. La dilatation effectuée pour refermer les gouttes crée des amas de gouttes en liant ces petites gouttes très proches les unes des autres. Pour pouvoir détecter ces petites gouttes, un programme sans reconstruction géodésique et avec une version modifiée de la correction sur la fermeture des contours a aussi été développé.

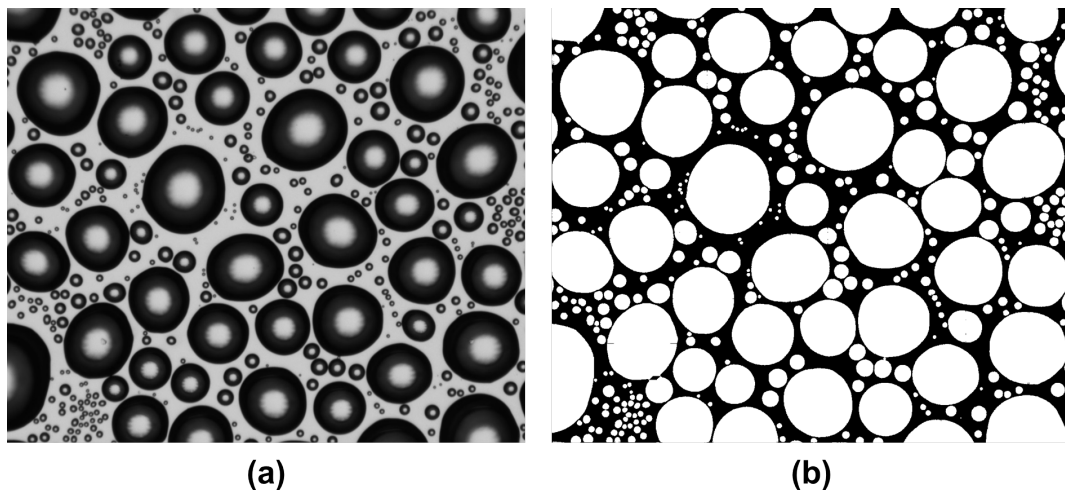


FIGURE 2.9 – (a) Image brute obtenue avec le dispositif expérimental. (b) Image finale obtenue par les programmes développés durant ce doctorat. Dans cet exemple, toutes les gouttes ont été parfaitement détectées. Seule une très légère perte d'informations s'est produite au niveau de la séparation des gouttes par le watershed.

2.1.2 Variations du programme de base

Détection des petites gouttes

Les petites gouttes sont supprimées lors de la reconstruction géodésique, car elles ne reflètent pas la lumière de la source lumineuse. Pour conserver ces gouttes, cette étape doit être supprimée. Elle est cependant nécessaire à la suppression des contours des gouttes non fermés et des objets détectés n'étant pas des gouttes, comme les défauts de surface ou les poussières.

Les petites gouttes sont majoritairement présentes au début d'un test de condensation ou dans les zones libérées par la coalescence ou par le déperlement de grosses gouttes. Au début d'un essai, les gouttes se détectent bien, leur petite taille favorisant la fermeture des contours. Les erreurs de détection sont quasi-inexistantes. Il est alors possible de supprimer la reconstruction géodésique sur les premiers instants d'un test de condensation. Les petites gouttes vont être détectées, mais avec elles les défauts de surfaces et les poussières le seront aussi. Ces défauts ont été intentionnellement conservés. En effet, ils peuvent être assimilés à des sites de nucléation préférentiels et les gouttes les chevauchent rapidement. Leur suppression risque donc de supprimer des gouttes. De plus, ces défauts sont peu nombreux par rapport au nombre de gouttes détectées.

La correction des contours non fermés est identique à celle du programme de base, mis à part que les petites gouttes de l'image contenant les contours non fermés et les gouttes supprimées par la reconstruction géodésique sont supprimées. Dans le cas contraire, ces petites gouttes formeraient des grappes à la première dilatation. Les gouttes détectées par cette méthode sont ajoutées à l'image sans reconstruction géodésique.

La non-suppression des contours non fermés n'est pas un souci au début d'un essai, mais cela pose problème quand une partie de l'image est balayée par une grosse goutte générant la présence conjointe de petites et de grosses gouttes.

Détection sans correction sur la fermeture de profils

Une dernière variation du programme a été créée afin d'optimiser au mieux les images présentant simultanément des petites et des grosses gouttes. Ce programme est le même que celui de base, sauf que la correction pour les contours non fermés a été supprimée. Les gouttes détectées sont donc moins nombreuses, mais les gouttes proches les unes des autres ne forment pas de grappes. Si le nombre de gouttes est trop important, ces grappes ne sont pas séparables, la forme obtenue ne ressemblant plus à des disques accolés.

En utilisant ces trois programmes, toutes les étapes de la formation/croissance des gouttes peuvent être analysées en un temps acceptable (quelques heures). La détection des gouttes se fait sur une large plage de taille de gouttes. La plus petite goutte qu'il est possible de détecter a un diamètre de 5 pixels. Ce qui donne, compte tenu de la résolution spatiale de $1.34 \pm 0.04 \mu\text{m}/\text{pixel}$, un diamètre réel de $6.7 \pm 0.2 \mu\text{m}$. De plus, les erreurs dues à la non-détection des gouttes sont faibles et sont nuancées par le nombre important d'images acquises au cours d'un essai de condensation. Ainsi, une goutte peut ne pas être détectée sur une image, mais peut l'être sur l'image suivante.

La texturation de surface non visible et les événements perturbateurs sont pris en charge par les programmes et génèrent peu ou pas d'erreurs supplémentaires.

2.2 Extraction des caractéristiques des gouttes détectées

Une fois les gouttes détectées, il est possible de les compter et d'extraire leurs caractéristiques géométriques. Les informations récupérables sont diverses et variées, mais seulement trois d'entre elles sont décrites dans ce chapitre. Ces trois informations sont le nombre de gouttes, la taille des gouttes et leur déformation. Ces trois types de données vont être régulièrement utilisés pour décrire les phénomènes de condensation étudiés dans ce manuscrit.

2.2.1 Le nombre de gouttes

Sur chaque image traitée, les régions connexes sont comptées. Toutes ces régions sont considérées comme des gouttes, ce qui n'est pas forcément le cas. Or, au vu du nombre important de gouttes, cette approximation est considérée comme acceptable. Le nombre de gouttes est toujours calculé à partir d'images comprenant les gouttes tronquées par les bords de l'image.

Les transitions entre les différents programmes peuvent créer des écarts sur le nombre de gouttes. Ainsi pour une meilleure compréhension, l'opérateur doit faire en sorte que les résultats des différents programmes se chevauchent afin d'atténuer les sauts de valeurs.

2.2.2 La taille des gouttes

L'étude de la taille des gouttes permet d'avoir des renseignements sur les rayons de gouttes et sur la surface de recouvrement. Ces informations sont très importantes. En effet, dans la littérature, le suivi de la dynamique de condensation passe par l'étude du rayon moyen $\langle R \rangle$ des gouttes d'une zone définie [10, 108, 67]. Dans ce manuscrit, cette zone correspond à la taille de l'image.

Le rayon des gouttes R est calculé à partir du nombre de pixels N_p des structures connexes. Il est défini comme le rayon d'un cercle de même dimension que la structure connexe étudiée. Le rayon R est donné par l'équation 2.1 :

$$R = \sqrt{\frac{N_p}{\pi}} \quad (2.1)$$

Ce rayon en pixels est ensuite multiplié par la taille d'un pixel de l'image, permettant d'avoir un rayon R dans une unité métrique. Pour avoir le rayon moyen $\langle R \rangle$, il ne reste plus qu'à faire la moyenne de tous les rayons de gouttes d'une image.

L'étude de la surface de recouvrement ε est aussi fréquemment retrouvée dans la littérature [10, 99]. Pour l'obtenir, la somme du nombre de pixels de chaque structure connexe de l'image étudiée est effectuée. Ensuite, cette somme est divisée par la taille totale de l'image afin d'avoir un pourcentage de recouvrement.

Cette méthode d'obtention du rayon des gouttes et de la surface de recouvrement est précise et permet de comparer différentes surfaces, car les angles de contact des surfaces étudiées sont proches de 90° . Ainsi, l'aire et le rayon des gouttes sont directement observables. L'aire des gouttes observée est équivalente à celle du plus gros disque d'une boule, représentant une goutte sphérique. Dans ce cas, la surface totale recouverte par les gouttes S_c est similaire de la surface de recouvrement ε mesurée.

Comme pour le nombre de gouttes, les études sur la taille des gouttes sont effectuées à partir des images comprenant les gouttes tronquées par les bords. Cela induit des erreurs, mais elles peuvent être considérées comme négligeables. L'erreur relative est comprise entre $10^{-2}\%$ et 8% . De plus, l'opérateur va devoir faire chevaucher les résultats des différents programmes pour une meilleure lisibilité sur les graphiques.

2.2.3 L'orientation et la circularité des gouttes

Dans la littérature, il est fréquent que les gouttes observées soient circulaires, ce qui permet de les assimiler à des calottes sphériques [82]. La texturation ou un faible angle de contact peuvent néanmoins déformer les gouttes en piégeant leur ligne triple ou en les étalant [117, 187]. De plus, si les texturations sont orientées dans une direction préférentielle, il est possible que les gouttes suivent cette orientation.

Pour caractériser la déformation des gouttes, leur circularité est mesurée. Pour cela, l'aire et le périmètre des gouttes sont extraits, puis la circularité est calculée avec la formule 2.2 :

$$\frac{4\pi \cdot \text{aire de la goutte}}{(\text{périmètre de la goutte})^2} \quad (2.2)$$

La circularité est comprise entre 0 et 1 : une valeur de 1 correspond à un cercle parfait et 0 représente une droite. L'orientation, quant à elle, est mesurée en assimilant une goutte avec une ellipse de même moment quadratique. L'angle que fait le grand axe de cette ellipse avec l'horizontal est ensuite mesuré. Cet angle représente l'orientation de la goutte. Durant ces travaux, il est donné entre -90° (270°) et 90° . A titre d'exemple, des gouttes détectées et leur ellipse respective sont données figure 2.10.

Pour cette étude morphologique, seules les gouttes entièrement détectées sont traitées. En effet, étudier une goutte tronquée n'a pas d'intérêt, sa forme et son orientation ne pouvant être récupérées avec exactitude (voir figure 2.10 (a)). Dans ce cas, la détection des gouttes au niveau des bords de l'image n'est donc pas effectuée.

Avec ces informations, l'impact des texturations sur les caractéristiques de la buée a pu être étudié en détail. Cela a notamment permis de comparer différentes texturations et d'évaluer l'importance de certaines variations morphologiques sur la forme des gouttes.

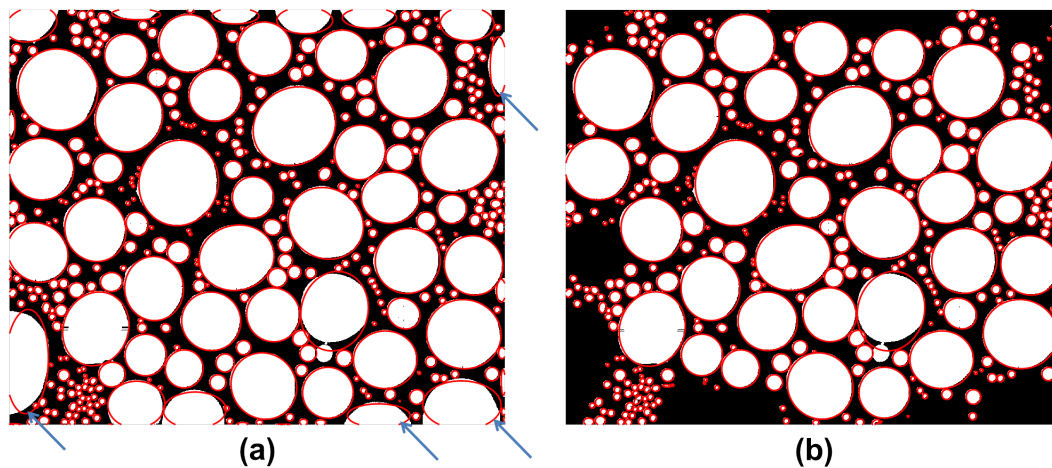


FIGURE 2.10 – Mise en évidence de l’orientation des gouttes détectées par les programmes développés durant ce doctorat. Les cercles rouges correspondent aux ellipses approximant la forme des gouttes afin d’obtenir leur orientation. (a) Tracés des ellipses en rouge superposés à l’image finale figure 2.9. Les flèches bleues indiquent des erreurs dues aux gouttes tronquées. (b) Tracés des ellipses en rouge superposés à l’image finale figure 2.9 dans laquelle les gouttes partiellement visibles n’ont pas été détectées.

Chapitre 3

Etude sur surface de référence de l'impact de l'environnement sur la dynamique de condensation

Introduction

La surface de référence est une surface de polycarbonate non texturée dont la rugosité et l'angle de contact sont équivalents à ceux des phares de voitures (les mesures de rugosités et d'angles de contact sont données dans la section 3.1.1). L'utilisation d'une telle surface permet de caractériser le comportement de la buée avant texturation et ainsi de déterminer quel serait le meilleur agencement de motifs à appliquer pour résoudre la problématique de ce doctorat.

Les phares de voitures subissent différentes conditions climatiques au cours de leur utilisation, dont certaines pouvant grandement influencer la formation de buée. Les principaux paramètres impactant la buée sont la température de surface, la température de l'air et l'humidité relative (HR). En les modifiant, il est possible de changer la densité et la croissance d'un ensemble de gouttes.

Dans ce chapitre, l'accent a été mis sur l'influence de l'humidité relative sur la condensation. Cette étude s'inscrit dans une volonté de définir le comportement de la buée sur un polycarbonate soumis à différents environnements extérieurs, comme pourrait l'être un phare de voiture.

Pour réaliser cette étude, le dispositif expérimental et les logiciels de traitement d'images décrits en détail dans les deux chapitres précédents ont été utilisés. Ce chapitre a donc aussi vocation à valider le dispositif et les programmes développés, en comparant nos résultats avec ceux de la littérature.

Pour rappel, la cinétique de condensation peut être observée en suivant l'évolution du rayon des gouttes R dans le temps, aussi appelée taux de croissance. Deux cas particuliers peuvent être soulignés : la présence de gouttes isolées croissant par incorporation directe de vapeur d'eau présente dans le milieu ambiant et suivant la loi de croissance $R \sim t^{1/2}$ et la présence d'un ensemble de gouttes, dans lequel les gouttes interagissent entre elles [151, 163, 99, 10, 108, 67]. Dans ce dernier cas, les gouttes sont proches et leur profil de concentration de vapeur d'eau se chevauche, diminuant l'apport en eau de chaque goutte. La nucléation et la croissance des gouttes se divisent alors en quatre étapes.

La première correspond à l'apparition des gouttes. Le nombre de gouttes observées augmente fortement. Cette courte étape est pilotée par la capacité d'une goutte déjà

en place à inhiber la nucléation de ces voisines. C'est ce phénomène qui contrôle le nombre de gouttes maximum observable.

La deuxième étape est la croissance sans coalescence des gouttes apparues. Le nombre de gouttes s'est stabilisé. Les gouttes grossissent par apport direct du milieu ambiant. La loi de croissance est $\langle R \rangle \sim t^{1/3}$ ($\langle R \rangle$ est le rayon moyen des gouttes détectées). Avec l'humidité relative, le coefficient $1/3$ peut varier légèrement [29]. En effet, l'apport du milieu ambiant va être plus riche si l'humidité est plus élevée.

En grossissant, les gouttes vont commencer à entrer en contact et coalescer. L'apparition de coalescences marque le début de la troisième étape, caractérisée par une diminution du nombre de gouttes et une augmentation de la vitesse de croissance ($\langle R \rangle \sim t$).

La dernière étape n'existe que si la surface est refroidie [99]. Les calories apportées par les gouttes doivent être compensées par le refroidissement de la surface. Ce qui est le cas sur notre banc d'essai expérimental. La présence de gouttes ne réchauffe pas la surface, ce qui arrêterait la réaction de condensation avant cette dernière étape. Durant cette étape, les coalescences créent des espaces libres entre les gouttes, où de nouvelles gouttes peuvent nucléer et croître comme les autres avant elles. En effet, le régime est autosimilaire. Les propriétés des gouttes d'une taille donnée n'évoluent pas dans le temps. Cette mixité de tailles entre les petites et les grosses gouttes forme un équilibre pour donner un rayon moyen $\langle R \rangle$ constant. Ce rayon moyen subit néanmoins des variations brusques lors d'importants événements de coalescence.

Pour plus de détails concernant les aspects théoriques de la croissance des gouttes de buée, on se reportera à la partie bibliographique I.

Pour valider le travail décrit dans les chapitres 1 et 2 et comprendre le comportement d'une figure de condensation face à différents environnements, des essais de condensation à différentes humidités relatives (40 %, 45 % et 60 %) ont été effectués. Les objectifs de ces essais étaient de retrouver expérimentalement les quatre étapes de la croissance d'un ensemble de gouttes décrites dans la littérature et d'étudier la cinétique de condensation en fonction de l'humidité relative.

Castillo et al. [29]. ont déjà travaillé sur les variations de la croissance d'un ensemble de gouttes avec l'humidité relative. Dans ce chapitre, un complément d'information sur le rôle de l'humidité relative sur la croissance va être donné grâce au suivi du nombre de gouttes. Mais avant de s'intéresser aux figures de condensation, les surfaces de polycarbonate utilisées vont être caractérisées et la procédure expérimentale décrite.

3.1 Caractérisation de la surface de référence et description de la procédure expérimentale

3.1.1 Caractérisation de la surface de référence

Les surfaces de polycarbonate de référence sont obtenues à partir de la réplique par injection plastique d'un insert poli miroir. Cette méthode offre, de manière répétable, un très bon état de surface, avec des rugosités de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Les topographies ont été analysées par microscope à force atomique (AFM). Quatre profils 3D de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ont été mesurés de manière aléatoire sur quatre échantillons différents. Les topographies obtenues ont ensuite été analysées à l'aide du logiciel Altimap de la société DigitalSurf. Les paramètres de rugosité S_q et S_a moyens de ces surfaces de polycarbonate sont respectivement $S_q=10.4 \pm 4.0$ nm et $S_a=8.3 \pm 3.3$ nm.

Afin de quantifier la qualité de la réplique, l'insert poli miroir a aussi été analysé par microscope à force atomique. Les paramètres S_q et S_a moyens, obtenus à partir de quatre profils de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, sont $S_q=7.8 \pm 1.3 \text{ nm}$ et $S_a=5.8 \pm 1.1 \text{ nm}$. La pièce en polycarbonate présente une rugosité un peu plus élevée que celle du moule. Mais ce faible écart peut être négligé. La réplique est d'excellente qualité.

Ces surfaces de référence doivent se rapprocher au maximum des surfaces utilisées dans les phares automobile, dont la topographie est caractérisée par $S_q=16.2 \pm 4.6 \text{ nm}$ et $S_a=12.4 \pm 4.5 \text{ nm}$ (mesuré à partir de quatre profils AFM de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$).

Pour mesurer l'angle de contact ϑ et l'hystérèse de mouillage $\Delta\vartheta$, dix gouttes de $1 \mu\text{l}$ ont été déposées. Ce volume de goutte a été choisi, car il se rapproche de celui des gouttes de buée condensées. Pour mesurer l'hystérèse, la méthode retenue est l'ajout de liquide dans une goutte déposée pour obtenir l'angle d'avancée et l'évaporation d'une goutte pour remonter à l'angle de reculée [183]. Les résultats obtenus pour les surfaces de référence et pour celles des phares automobile sont respectivement : $\vartheta=87 \pm 2^\circ$, $\vartheta_a=90 \pm 3^\circ$, $\vartheta_r=48 \pm 6^\circ$ et $\Delta\vartheta=42 \pm 9^\circ$ (pour les surfaces de référence) et $\vartheta=89 \pm 1^\circ$, $\vartheta_a=104 \pm 2^\circ$, $\vartheta_r=80 \pm 4^\circ$ et $\Delta\vartheta=33 \pm 6^\circ$ (pour les surfaces des phares automobile). La faible valeur de ϑ_r observée peut s'expliquer par la méthode de mesure utilisée. L'angle de reculée est obtenu par évaporation. La goutte subit alors une forte diminution de volume, ce qui contribue à réduire ϑ_r .

La rugosité des phares est un peu supérieure à celle de nos échantillons. Mais ces rugosités sont du même ordre de grandeur. Les angles de contact sont similaires. Seuls les angles d'avancée et de reculée varient, mais cela reste acceptable, car les deux hystérèses sont proches. Les deux surfaces peuvent être considérées comme équivalentes.

3.1.2 Nettoyage des échantillons de polycarbonate

Avant un test de condensation, les échantillons doivent être nettoyés et l'eau absorbée par le polycarbonate doit être évacuée. La présence de poussières peut créer des sites de nucléation préférentiels, favorisant la formation d'eau. De plus, l'eau absorbée modifie les propriétés de mouillage du polymère [82, 167]. Lors du nettoyage, il est nécessaire que les propriétés chimiques du polycarbonate soient préservées. Les produits chimiques utilisés doivent donc être choisis avec précaution. D'après la table de compatibilité chimique du polycarbonate, ce dernier résiste bien à l'eau distillée et à l'éthanol dilué à 96 % en volume [126]. Pour éviter toutes dégradations, l'éthanol utilisé a été dilué à 70 % et son contact avec le polycarbonate a été réduit au minimum. Le nettoyage des échantillons se déroule en trois étapes :

1. les échantillons sont aspergés d'éthanol à 70 % afin d'enlever les graisses présentes à sa surface,
2. puis, pour décrocher les poussières de la surface, les échantillons sont nettoyés à l'eau distillée et immergés 15 minutes dans un bain à ultrasons rempli d'eau distillée,
3. pour finir, les échantillons sont étuvés pendant 6 heures à 120°C pour retirer l'eau adsorbée et absorbée par le polymère. Cette eau modifie les propriétés de mouillage du polymère, et doit être évacuée pour garantir une bonne répétabilité des essais.

3.1.3 Détail de la procédure de condensation

Une expérience de condensation est définie par son humidité relative, sa température dans l'enceinte et sa température de refroidissement de l'échantillon. Une

fois l'échantillon placé sur son support et l'enceinte fermée, l'humidité et la température peuvent être réglées à la valeur souhaitée. Environ deux heures sont requises pour stabiliser l'enceinte. Ensuite, les éléments Peltier sont activés pour atteindre une température de 7.5 °C au-dessus de la température de refroidissement finale. A cette température, la condensation n'a pas encore lieu, mais le refroidissement pour atteindre la température de condensation sera plus rapide.

Pour ces expériences, la température de l'air présent dans l'enceinte a été régulée à 30±2.5 °C et la température finale de refroidissement de la surface des échantillons a été descendue à environ 1 °C sous la température du point de rosée. L'humidité relative, quant à elle, a été fixée à 40±1.6 %, 45±1.6 % et 60±1.6 %. La température de la pièce a été régulée à 23 °C afin d'avoir, entre les différents essais, un refroidissement homogène des éléments Peltier, grâce aux ventilateurs situés à l'extérieur de l'enceinte. Les faibles niveaux d'humidité relative et la faible température de refroidissement vont mettre en évidence des étapes de croissance intermédiaires, rarement évoquées dans la littérature.

Le point de rosée correspond à la température pour laquelle la pression partielle de vapeur d'eau est égale à la pression de saturation $p_g^{(eq)}(p, T)$. Il peut s'obtenir à l'aide de la formule de Dupré (équation 3.1) [76, 81]. Pour utiliser cette équation, deux hypothèses doivent être respectées. Pour la première, la vapeur d'eau doit être considérée comme un gaz parfait, ce qui est toujours le cas dans ce manuscrit. La deuxième concerne l'approximation faite sur la linéarité de l'enthalpie de vaporisation avec la température. Cette approximation est tout à fait valable sur la plage de température étudiée. Davantage de précisions sur le calcul de la température du point de rosée sont données dans le chapitre 1, section 1.1.4.

$$p_g^{(eq)} = p \cdot \exp \left(\frac{M_{\text{eau}} \cdot L_v}{R_m} \left(\frac{1}{T_{\text{eb}}} - \frac{1}{T} \right) - \frac{u}{R_m} \ln \left(\frac{T}{T_{\text{eb}}} \right) \right) \quad (3.1)$$

Avec T_{eb} la température d'ébullition de l'eau à une pression p donnée, M_{eau} la masse molaire de l'eau, L_v la chaleur latente de vaporisation, T la température de la vapeur, u le facteur de linéarité de la variation d'enthalpie et R_m la constante des gaz parfaits (8,314 J · mol⁻¹ · K⁻¹). En linéarisant l'enthalpie de vaporisation, on pose : $L_v^{\text{initial}} - L_v = u \cdot T$. L_v^{initial} correspond à la chaleur latente de vaporisation pour la température T .

Ce protocole d'essai permet d'avoir une atmosphère dans l'enceinte et une température des éléments Peltier stables au moment où les gouttes sont détectées par la caméra (voir partie III, chapitre 1). Cependant, rien ne certifie que la température de la surface de l'échantillon soit parfaitement stable, ce qui peut entraîner des inhomogénéités au sein de la figure de condensation.

Les données expérimentales (les températures, l'humidité relative et les images de condensation) sont acquises et enregistrées avec une fréquence de 1 Hz. Les images obtenues font approximativement 3.3×2.7 mm² et possèdent une résolution spatiale de 1.34±0.04 µm/pixel. Les images sont ensuite traitées pour détecter les gouttes. Cette étape est décrite dans le chapitre 2. Le plus petit diamètre de goutte détecté est de 5 pixels (=6.7±0.2 µm).

3.2 Validation du dispositif expérimental par l'étude d'une figure de condensation

Le nombre de gouttes et leur rayon moyen $\langle R \rangle$ vont être analysés en fonction du temps pour une humidité relative de 45 ± 1.6 %. L'objectif est de retrouver les quatre étapes décrivant la croissance d'un ensemble de gouttes. Une première sous-section va s'intéresser au nombre de gouttes obtenu expérimentalement puis une deuxième va étudier le taux de croissance correspondant. Pour finir, la surface de recouvrement obtenue va être explicitée et comparée à la bibliographie.

3.2.1 Suivi du nombre de gouttes

Le nombre de gouttes obtenu, en fonction du temps, pour 45 % d'humidité relative est donné figure 3.1. Les quatre étapes sont correctement définies.

[0 s - 22 s] Etape 1 : L'apparition des gouttes. Durant cette courte étape, les gouttes, qui ont nucléé et grossi par incorporation de vapeur d'eau et par de petits événements de coalescence, dépassent le seuil expérimental de détection. L'apparition des gouttes commence progressivement au niveau des zones les plus froides (les bords de la zone d'observation) et occupe toute la zone d'observation quand la température du polycarbonate descend sous la température du point de rosée. Cette apparition progressive montre que la stabilisation de la température de surface est légèrement décalée par rapport à celle du porte-échantillon. Durant cette courte étape transitoire, le nombre de gouttes détectées augmente avec la diminution de la température de surface et un certain nombre d'événements d'évaporation et de recondensation successifs peuvent être observés. Un exemple de ce type d'événements est donné figure 3.1, images a,b et c. La présence d'une étape transitoire d'apparition des gouttes n'est pas un problème, car c'est une étape représentative d'un processus de condensation naturel. De plus, observer une telle étape peut permettre une meilleure compréhension des phénomènes qui vont suivre. En fin d'étape, une multitude de gouttes de tailles similaires est visible. Les gouttes de la figure de condensation sont désormais en place grâce à la diminution, sous le point de rosée, de la température.

[22 s - 63 s] Etape 2 : La croissance des gouttes sans coalescence. Cette étape correspond à la stabilisation du nombre de gouttes. Ces gouttes croissent par incorporation directe de vapeur d'eau.

[63 s - 43 min] Etape 3 : La croissance des gouttes par coalescence. Avec l'apparition de coalescences, le nombre de gouttes diminue. Une fois que les gouttes ont atteint une taille suffisamment importante, de nouvelles gouttes vont apparaître dans les espaces libérés par les gouttes coalescées. La croissance étant autosimilaire, ces nouvelles gouttes devraient évoluer de la même manière que les plus grosses avant elles [10]. Tant que le nombre de coalescences est supérieur à celui des nouvelles gouttes, le nombre total de gouttes décroît. Ce qui caractérise cette étape 3. Une étude plus approfondie de l'autosimilarité va être réalisée dans le chapitre 4, traitant de l'évolution dans le temps des figures de condensation observées.

[43 min - fin] Etape 4 : La stagnation du nombre de gouttes. Le nombre de gouttes atteint un plateau, car le nombre de coalescences et le nombre de gouttes apparues dans les espaces libérés s'équilibrent. Cette étape continue après la fin de l'acquisition des données jusqu'au déperlement d'une grosse goutte entraînant avec elle toutes les gouttes de la zone étudiée et faisant recommencer le processus à l'étape 1.

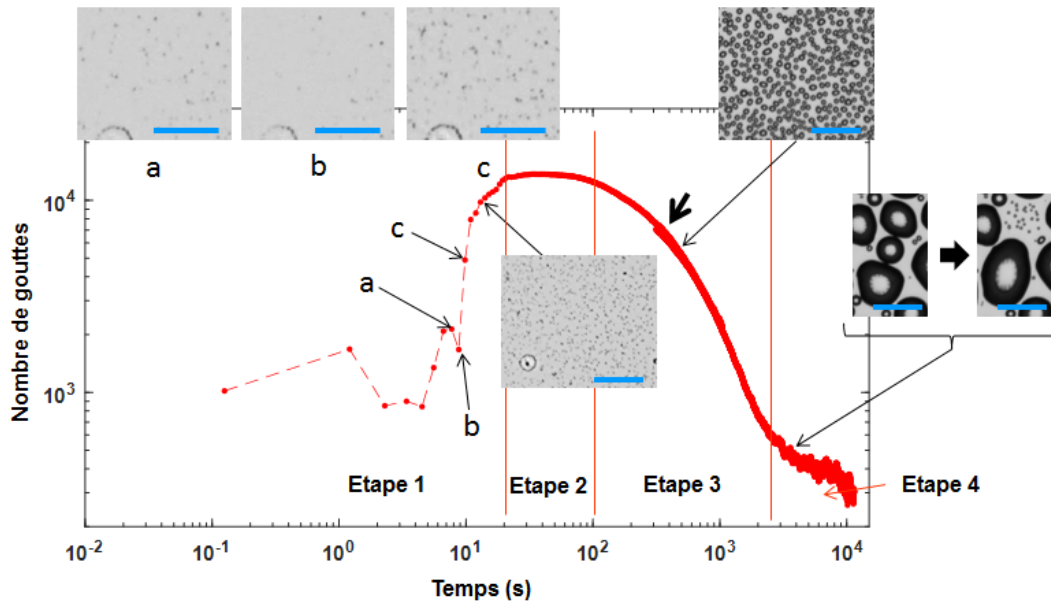


FIGURE 3.1 – Nombre de gouttes en fonction du temps pour une humidité relative de 45 %. Le plus petit diamètre de goutte détectée est de 5 pixels ($6.7 \pm 0.2 \mu\text{m}$). Les images correspondent à des régions d'images brutes. La barre d'échelle fait $160 \mu\text{m}$. Les images a, b et c représentent un événement d'évaporation suivi d'une recondensation.

La transition entre les différents programmes de détection de gouttes a créé une erreur, représentée par la flèche noire de la figure 3.1. Cette erreur, présente sur toutes les courbes expérimentales, est due à la différence du seuil de détection entre les programmes. Un chevauchement des résultats des différents programmes a été effectué au niveau des transitions afin de simplifier la lecture des graphiques.

L'évolution du nombre de gouttes présentée figure 3.1 correspond à la littérature [29, 10] et notamment aux travaux de Macner et al.[99] illustrés dans la figure 15 de la partie I : « Etat de l'art ».

3.2.2 Suivi du taux de croissance des gouttes

La deuxième méthode de description d'une figure de condensation est le suivi du taux de croissance, représenté par le rayon moyen $\langle R \rangle$ en fonction du temps. Les différentes phases observées lors de ce genre d'étude sont définies par l'exposant χ de la relation $\langle R \rangle \sim t^\chi$. Les variations du taux de croissance de l'essai à 45 % d'humidité relative, données figure 3.2, ont été analysées.

D'après la littérature, la croissance des gouttes peut être décrite en trois phases [10, 108, 67]. La première, correspondant à la croissance par apport direct de vapeur d'eau, suit la loi $\langle R \rangle \sim t^{1/3}$. Ensuite, avec l'apparition de la coalescence, le coefficient χ passe à 1. Quand la coalescence et l'apparition de nouvelles gouttes s'équilibrent, le rayon moyen des gouttes $\langle R \rangle$ devient constant et ainsi χ tend vers 0. Cette phase d'équilibre correspond à l'étape 4, représentée par un nombre de gouttes constant (voir figure 3.1).

La figure 3.2 montre les trois phases prédites par la théorie. Elles sont représentées par les phases nommées I, II et III. L'exposant mesuré χ_I , correspondant à la première phase décrite dans la théorie et à l'étape 2 figure 3.1, est égal à 0.29 ± 0.01 . Cette valeur est semblable à celles obtenues dans la littérature, proches de $1/3$ [156, 14, 109]. Pour

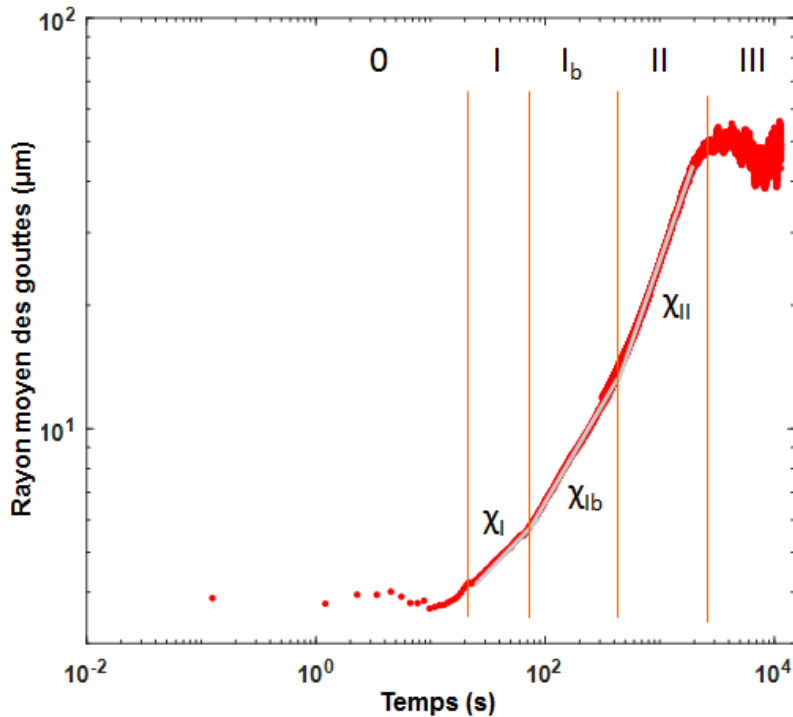


FIGURE 3.2 – Rayon moyen des gouttes en fonction du temps pour une humidité relative de 45 %. 0, I, I_b , II et III décrivent les différentes phases.

la seconde phase de la littérature, correspondant à la phase II figure 3.2, le coefficient mesuré est de 0.81 ± 0.01 . Cette valeur est compatible avec celles de la littérature, comprises entre 0.75 et 1.03 [29, 156, 151, 14, 184]. La phase III est la dernière phase décrite par la théorie. Durant cette dernière, $\langle R \rangle$ stagne.

Sur la figure 3.2, deux autres phases sont visibles. La phase 0 représentant l'apparition des gouttes et donc l'étape 1 de la figure 3.1 et la phase I_b , qui est une phase de transition entre les phases sans coalescence (0 et I) et les phases avec coalescences (II et III). Durant la phase I_b , les premières coalescences apparaissent, mais ne sont pas assez nombreuses et/ou importantes pour que l'exposant χ soit égal à 1. L'exposant mesuré est $\chi_{I_b} = 0.48 \pm 0.01$. Ainsi, χ_{I_b} tend vers χ_{II} avec l'augmentation du nombre et de l'intensité des événements de coalescence.

L'évolution de l'exposant χ à travers les différentes phases de croissance successives est donc définie par le type d'interactions entre les gouttes :

- 0 : apparition des gouttes,
- I : pas de coalescence entre les gouttes (théorie : $\chi_I \rightarrow 1/3$; expérience : $\chi_I = 0.29 \pm 0.01$),
- I_b : début de la coalescence (théorie : χ_{I_b} recherche à atteindre 1; $\chi_{I_b} = 0.48 \pm 0.01$),
- II : nombreux/importants événements de coalescence (théorie : $\chi_{II} \rightarrow 1$; $\chi_{II} = 0.81 \pm 0.01$ (cette mesure correspond à la littérature)),
- III : stabilisation ($\chi_{III} \rightarrow 0$).

L'évolution du taux de croissance mesuré représente bien la théorie. Nos résultats sont cohérents. Un dernier point va être examiné avant de s'intéresser à l'impact de l'humidité relative : l'évolution de la surface de recouvrement ε .

3.2.3 Suivi de la surface de recouvrement

La surface de recouvrement ε en fonction du temps pour une humidité relative de 45 % est donnée figure 3.3. Comme prévu par la théorie, la surface de recouvrement se stabilise. Cependant, l'angle de contact des gouttes est proche de 90° , les gouttes devraient donc être hémisphériques et la surface de recouvrement devrait se stabiliser autour de 55 % [10]. Or, elles se stabilisent autour des 70 % de recouvrement. Cet écart est dû à l'hystérèse de mouillage. Après une coalescence, la relaxation ne donne pas une goutte parfaitement hémisphérique à cause de la forte hystérèse. Ainsi, les gouttes s'étalent et la surface de recouvrement augmente [14].

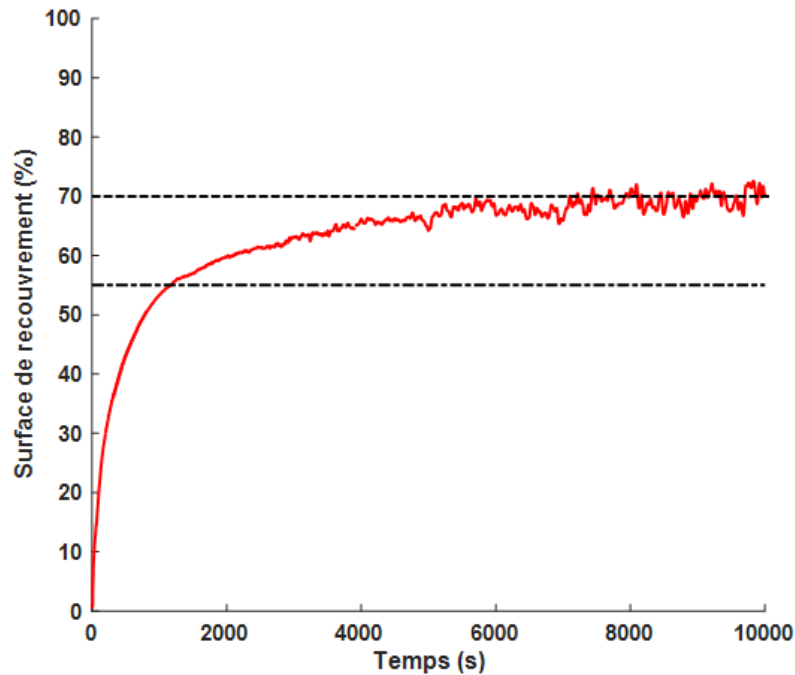


FIGURE 3.3 – Surface de recouvrement d'une figure de condensation en fonction du temps pour une humidité relative de 45 %.

Encore une fois, ces résultats concordent avec la littérature. L'impact de l'humidité relative va maintenant être étudié.

3.3 Evolution de la dynamique de condensation avec l'humidité relative

L'évolution des taux de croissance avec l'humidité relative va être traitée en premier afin de comparer ces résultats avec ceux de Castillo et al. [29]. Ensuite, ces résultats seront approfondis par le suivi des nombres de gouttes correspondants. Pour finir, une étude sur la modification de la surface de recouvrement avec l'humidité relative sera effectuée.

Castillo et al. ont montré que l'exposant théorique $\chi=1/3$, correspondant au régime de croissance sans coalescence d'un ensemble de gouttes, augmente avec l'humidité relative. En revanche, l'exposant $\chi=1$, apparaissant avec la coalescence des gouttes, n'est pas impacté par l'humidité relative. En effet, la croissance par apport de vapeur d'eau, dépendant de HR, est négligeable devant la croissance due aux événements de coalescences, qui elle, ne dépend pas de HR.

3.3.1 Caractérisation du taux de croissance des gouttes en fonction de l'humidité relative

La figure 3.4 montre les taux de croissance en fonction de l'humidité relative (40 %, 45 % et 60 %). Pour décrire cette figure, la même nomenclature que pour la figure 3.2 est utilisée. Les exposants χ des différentes phases sont donnés dans le tableau 3.1.

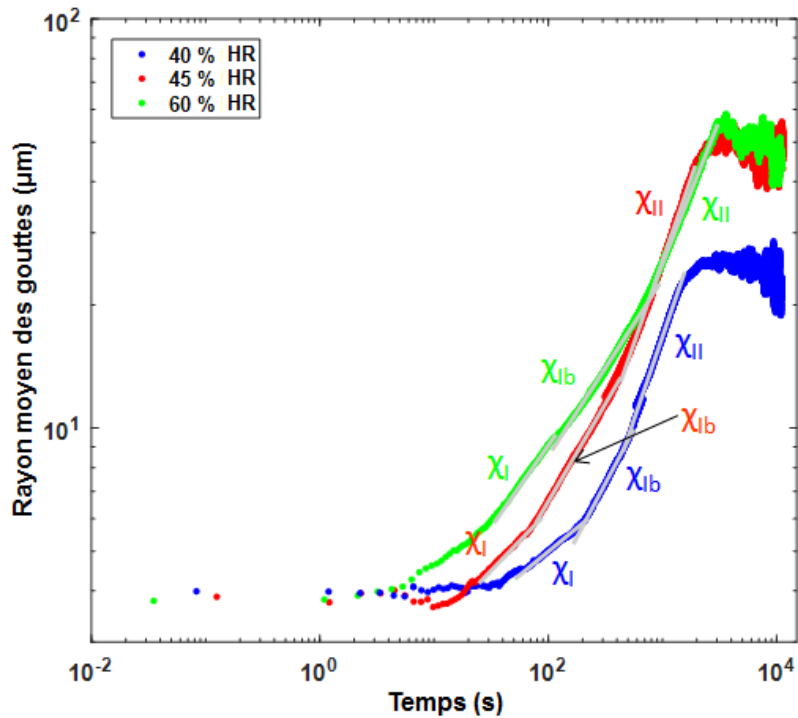


FIGURE 3.4 – Rayon moyen des gouttes en fonction du temps pour des humidités relatives de 40 %, 45 % et 60 %. 0, I, I_b, II et III décrivent les différentes phases.

TABLE 3.1 – Exposants χ des phases I, I_b et II des taux de croissance en fonction de l'humidité relative.

Humidité relative	χ_I	χ_{I_b}	χ_{II}
40 %	0.23 ± 0.01	0.53 ± 0.01	0.81 ± 0.01
45 %	0.29 ± 0.01	0.48 ± 0.01	0.81 ± 0.01
60 %	0.40 ± 0.01	0.43 ± 0.01	0.71 ± 0.01

Le tableau 3.1 montre que l'humidité relative influence la phase I, dont l'exposant χ_I augmente avec l'humidité relative. Ce constat avait aussi été fait par Castillo et al. [29], qui expliquent cette variation de croissance par l'augmentation de la quantité d'eau dans l'air avec l'humidité relative. Les gouttes sont dans un environnement plus riche en eau, ce qui favorise leur croissance. Cet effet ne s'observe que durant la phase I, car c'est dans cette phase que la croissance est majoritairement dirigée par l'addition de vapeur d'eau.

Le coefficient de la phase I_b varie aussi avec l'humidité relative. Dans cette phase, la coalescence débute et la croissance dépend surtout du nombre de gouttes.

Les taux de croissance des trois autres phases (0, II et III) ne sont pas influencés par l'humidité relative. La phase 0 représente l'apparition des gouttes. La taille des gouttes détectées dépend de la sensibilité de la caméra. Toutes les gouttes qui apparaissent ont la même taille, la plus petite taille détectable. Durant les phases II et III, les fortes coalescences suppriment les effets de l'humidité relative sur la croissance.

En comparant nos résultats avec ceux de Castillo et al. [29], la fiabilité du dispositif expérimental et des programmes de traitement d'images peut être certifiée.

3.3.2 Explication de l'évolution du taux de croissance avec l'humidité relative par le suivi du nombre de gouttes

Etude du nombre de gouttes

Afin d'expliquer certains points vus précédemment, une étude du nombre de gouttes et de la distance entre les gouttes a été réalisée. En variant l'humidité relative (40 %, 45 % et 60 %) et en fixant les températures, le nombre de gouttes peut être modifié (voir figure 3.5). Les quatre étapes décrites précédemment sont toujours présentes et bien définies. La figure 3.5 montre que le nombre de gouttes maximum diminue avec l'humidité relative. Il passe de 24450 gouttes pour 40 % à 4963 gouttes pour 60 %. Le nombre de gouttes est donc plus élevé à faible humidité. De plus, sur la figure 3.5, le nombre maximum de gouttes apparaît plus tôt avec l'humidité relative, diminuant la durée de l'étape d'apparition (étape 1). Selon Castillo et al., le taux de croissance des petites gouttes augmente avec l'humidité relative. Les gouttes grossissent plus vite, ce qui diminue la durée de leur apparition et donc de l'étape transitoire 1. Durant cette étape, les petites gouttes peuvent facilement s'évaporer soit à cause des variations de la température, pas encore stabilisée, de la surface du polycarbonate, soit à cause des possibles flux d'air dans l'enceinte provoquant une inhomogénéité de l'humidité autour du substrat. A partir d'une certaine taille, les gouttes sont plus stables et ne peuvent plus s'évaporer aussi facilement. Leur présence est donc assurée et l'étape 2 débute. Les événements d'évaporation suivis de recondensation présents durant l'étape d'apparition sont à l'origine de l'augmentation du nombre de gouttes. En effet, le phénomène de condensation suivant l'évaporation génère toujours plus de gouttes qu'il y en avait initialement. Un exemple est donné figure 3.5, images a, b et c.

Sans évaporation, les premières gouttes détectées semblent inhiber l'apparition de nouvelles gouttes, empêchant l'augmentation du nombre total de gouttes. Une région d'inhibition est définie comme une zone où la sursaturation n'est pas assez élevée pour permettre la nucléation. La nucléation ne peut pas avoir lieu si la région d'inhibition autour d'une goutte possède une taille supérieure à la moitié de la distance entre deux gouttes [67, 160, 21]. Il est alors possible de définir un critère de nucléation de nouvelles gouttes dans un ensemble de gouttes déjà existant :

$$2 \cdot \delta < \langle d \rangle \iff \frac{2 \cdot \delta}{\langle R \rangle} < \frac{\langle d \rangle}{\langle R \rangle} \iff 2 \cdot \frac{p_\infty - p_s}{p_\infty - p_0} < \frac{\langle d \rangle}{\langle R \rangle} \quad (3.2)$$

δ est le rayon de la région d'inhibition autour d'une goutte et $\langle d \rangle$ est la moyenne des distances entre le centre des gouttes et celui de leur plus proche voisine. p_∞ , p_s et p_0 représentent respectivement la pression de saturation de l'eau à une distance éloignée du substrat, la pression de saturation de l'eau à la surface du substrat et la pression de saturation de l'eau en prenant en compte la sursaturation. Dans le cas des essais réalisés, pour des humidités relatives de 40 %, 45 % et 60 %, $\delta / \langle R \rangle$ est

compris entre 1.04 pour 40 % HR et 1.09 pour 60 % HR alors que $\langle d \rangle / \langle R \rangle$, mesuré à la fin de l'étape 1, est compris entre 3.2 pour 40 % et 5.2 pour 60 %.

D'après l'inéquation 3.2, de nouvelles gouttes peuvent nucléer entre celles existantes. Cependant, cela ne semble pas être le cas dans nos travaux. Aucune nouvelle goutte n'apparaît spontanément au sein des figures de condensation. Il est possible que ces gouttes nucléées ne soient pas détectées par notre dispositif expérimental. Pour valider cette hypothèse, la mesure des distances entre les gouttes doit être introduite.

La distance moyenne entre le bord de chaque goutte et celui de leur voisine la plus proche $\langle d_b \rangle$ en fonction du temps est donnée figure 3.6. Cette distance moyenne varie avec l'humidité relative. D'après la figure 3.6, à faible humidité relative, les gouttes sont plus proches les unes des autres et la figure de condensation est plus dense. Cela est tout à fait compréhensible, car le nombre de gouttes augmente quand HR diminue.

A la fin de l'étape 1, $\langle d_b \rangle$ est d'environ 5.3 μm pour 40 % HR, 7.1 μm pour 45 % HR et 15.7 μm pour 60 % HR (voir figure 3.6). Pour 40 % et 45 % HR, l'espace entre le bord des gouttes est inférieur, voire quasiment identique, au plus petit diamètre de gouttes détectable ($=6.7 \pm 0.2 \mu\text{m}$). Les gouttes nucléées sont donc incorporées par les gouttes visibles avant qu'elles puissent être observées. Pour 60 % HR, la distance de 15.7 μm n'est pas très élevée face au seuil de détection, il est donc aussi probable que des gouttes se fassent incorporer avant leur détection.

Ainsi, la distance entre les gouttes existantes doit diminuer pour que de nouvelles gouttes apparaissent. Ceci doit être le cas durant les événements d'évaporation et de recondensation, car après la recondensation un nombre plus important de gouttes est observé. En augmentant le taux de croissance avec l'humidité relative, les gouttes s'avèrent moins sujettes à l'évaporation à cause de leur taille plus importante. Ceci limite fortement le nombre de nouvelles gouttes apparaissant entre celles déjà présentes ainsi la durée de l'étape d'apparition diminue.

Lien entre le nombre de gouttes et le taux de croissance

A l'aide du suivi du nombre de gouttes, l'évolution du taux de croissance avec l'humidité relative peut être davantage expliquée. Lors de la phase de croissance I, la croissance augmente avec HR, qui modifie la richesse du milieu en eau. Or, le nombre de gouttes diminue avec HR. Ainsi, plus l'humidité augmente, plus le milieu est riche et moins il y a de gouttes. La vapeur d'eau est alors moins répartie entre les gouttes du système. Dans un ensemble de gouttes, les gouttes sont liées entre elles par leur profil de concentration de vapeur. Elles ne sont pas indépendantes et partagent la vapeur ambiante. L'augmentation de la croissance dans la phase I ne dépend donc pas uniquement de l'augmentation du taux de vapeur d'eau dans l'air, mais aussi du nombre de gouttes partageant cette quantité d'eau.

La variation de l'exposant χ_{I_b} s'explique par le nombre de gouttes et surtout par l'espacement entre ces gouttes. En diminuant le nombre de gouttes avec HR croissant, la distance entre les gouttes augmente, ce qui diminue la probabilité de coalescence. La diminution de χ_{I_b} avec l'augmentation de l'humidité relative s'explique donc par l'augmentation de la distance entre les gouttes, limitant la coalescence et donc la croissance. La figure 3.6 montre la diminution de l'espacement entre les gouttes durant la phase I_b .

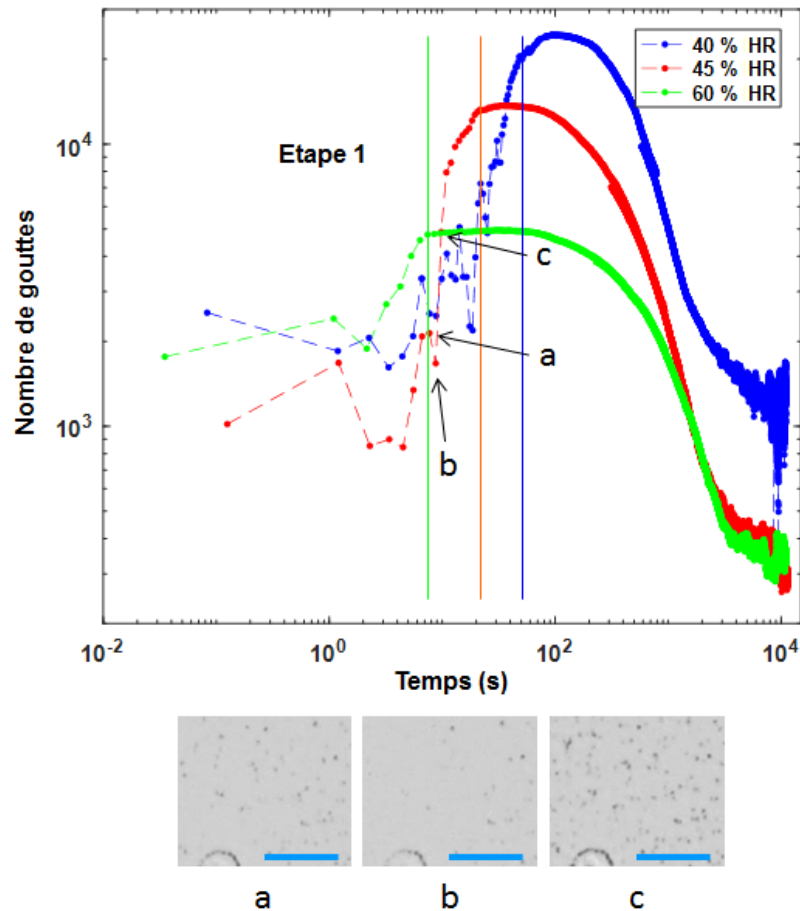


FIGURE 3.5 – Nombre de gouttes en fonction du temps pour des humidités relatives de 40 %, 45 % et 60 %. Les images a,b et c représentent un événement d'évaporation suivi d'une recondensation ayant lieu durant l'étape d'apparition des gouttes (étape 1) pour une humidité relative de 45 %. La barre d'échelle fait $160 \mu\text{m}$.

3.3.3 Evolution de la surface de recouvrement avec l'humidité relative

La surface de recouvrement ϵ en fonction du temps pour les humidités relatives 40 %, 45 % et 60 % est donnée figure 3.7. Comme pour 45 % HR, la surface de recouvrement des deux autres niveaux d'humidité se stabilise au-dessus de 55 %, à cause de l'hystérèse de mouillage. Leur stabilisation a lieu entre 65 % et 80 % de recouvrement. La surface de recouvrement diminue avec l'augmentation de l'humidité relative, ce qui s'explique simplement par la diminution du nombre de gouttes avec HR croissant.

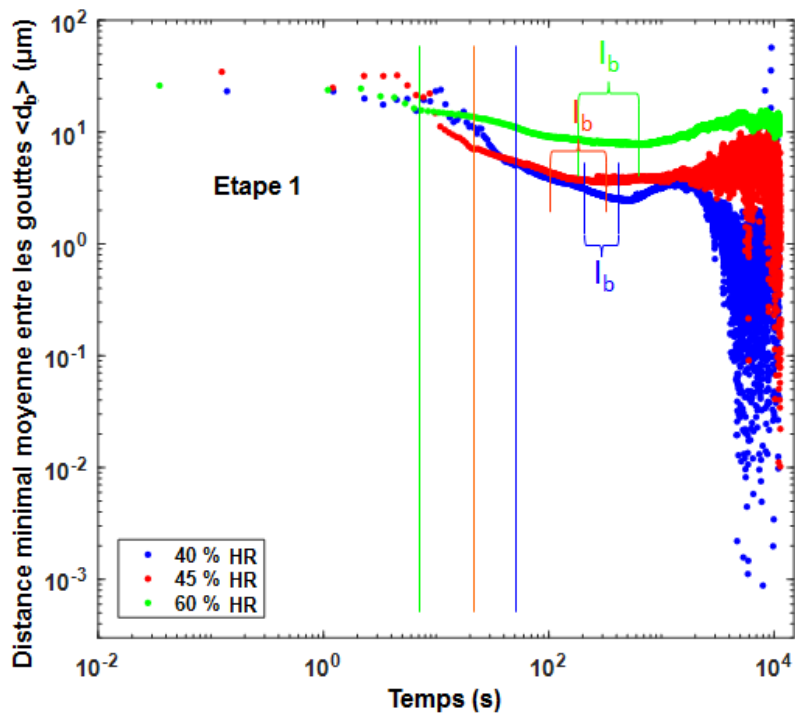


FIGURE 3.6 – Distance minimale moyenne entre les gouttes en fonction du temps pour des humidités relatives de 40 %, 45 % et 60 %. Les distances sont mesurées de bord à bord. I_b décrit la phase I_b .

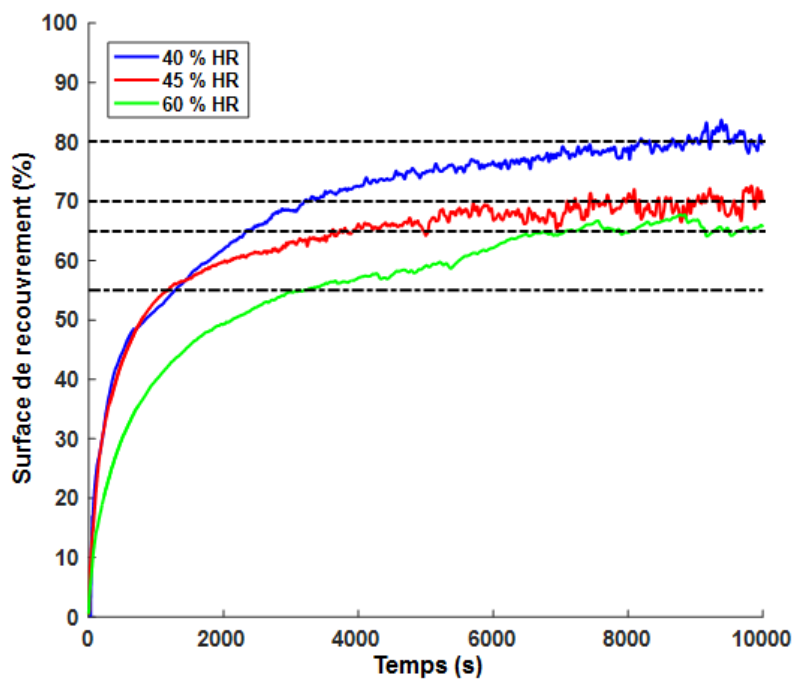


FIGURE 3.7 – Surface de recouvrement d'une figure de condensation en fonction du temps pour des humidités relatives de 40 %, 45 % et 60 %.

Conclusion

Le dispositif expérimental et les programmes d'analyse d'images ont permis de retrouver les résultats de la littérature, ce qui valide notre système. Un effort particulier a été fait pour valider et enrichir les résultats de Castillo et al. [29], en apportant une analyse du nombre de gouttes. En effet, la connaissance de l'impact du milieu extérieur sur la formation de buée est un atout majeur lors de la conception d'une texturation visant à limiter la présence des gouttes.

En plus de simplement reproduire des résultats existants en appliquant de faibles niveaux d'humidité relative et de refroidissement, il a été possible d'observer l'apparition des gouttes et la présence de phases de transition.

Pour nos conditions expérimentales, le nombre de gouttes dépend de la durée de l'étape d'apparition (étape 1) et notamment du nombre d'événements d'évaporation suivis de recondensation. Cette étape dépend du temps que met une goutte à atteindre une taille interdisant son évaporation. Plus l'humidité relative est importante, plus les gouttes grossissent vite, ce qui diminue leur probabilité de s'évaporer et donc la durée de l'étape 1.

Plus le nombre de gouttes est faible à la fin de l'étape 1, plus la croissance sans coalescence est importante, grâce à un meilleur apport en vapeur d'eau. En effet, en diminuant le nombre de gouttes, la quantité de vapeur d'eau, augmentant avec HR, est répartie entre un nombre moins important de gouttes, augmentant ainsi la quantité de vapeur fournie à chaque goutte.

Le nombre de gouttes a un impact sur la phase intermédiaire située entre les phases sans coalescence et celles avec coalescence. Durant cette phase intermédiaire, la coalescence débute, mais n'est pas assez importante pour faire tendre le coefficient χ vers 1. Ainsi, plus il y a de gouttes, plus l'espacement entre elles va diminuer et donc plus la croissance durant cette phase va être importante.

Cette étude permettant de valider notre dispositif expérimental et de mieux comprendre l'impact de l'environnement sur la formation de buée est le premier pas vers l'obtention d'un traitement de surface limitant l'impact optique des gouttes de buée. Le milieu extérieur, dont notamment l'humidité relative, modifie grandement le nombre de gouttes et leur croissance. Ainsi, les texturations à réaliser vont devoir agir sur une large plage de figure de condensation, pouvant comporter des tailles et un nombre de gouttes variés.

Chapitre 4

Détermination sur polycarbonate de référence de l'évolution des propriétés de condensation due à la présence d'eau

Introduction

Une variation dans le temps de la dynamique de condensation a été observée en réalisant les expériences présentées dans le chapitre 3. Il en ressort qu'une exposition prolongée du polycarbonate à la buée engendre des variations des propriétés de condensation. Ce chapitre vise à identifier les modifications de la surface de polycarbonate pouvant apparaître lorsqu'elle est en contact avec des gouttes de buée et ainsi identifier les causes des changements de dynamique observés.

Ces types de modifications peuvent être rencontrés au quotidien dans nos maisons. Le déperlement d'une goutte de buée sur la vitre d'une fenêtre entraîne avec elle les autres gouttes sur son passage et laisse une trainée derrière elle. L'espace libéré au niveau de cette trainée permet la nucléation de nouvelles gouttes ayant de nouveaux comportements. Ces phénomènes s'expliquent, en partie, de la même manière que les changements de dynamique observés au cours de nos expérimentations. Or, dans le cas des vitres de phares automobile, le substrat est en polycarbonate.

Le polycarbonate (PC) est un polymère modérément hydrophile [167]. Il peut absorber une certaine quantité d'eau. L'eau pénètre dans le matériau lorsqu'il est soumis à un environnement humide, comme l'air humide ou l'eau liquide. L'eau modifie la composition du polymère et produit certaines réactions conduisant à la modification de ces monomères. Ainsi, au contact de la buée, la surface du polycarbonate peut être modifiée chimiquement et physiquement, ce qui va impacter la dynamique de condensation.

Comme sur les carreaux de nos fenêtres, la formation de gouttes d'eau sur une surface en polycarbonate provoque aussi des trainées qui augmentent le nombre de sites de nucléation après le passage des gouttes. Ce mécanisme, décrit en détail dans ce chapitre, ne change ni la chimie ni la topographie du polycarbonate.

L'étude de la dynamique de condensation passe par le suivi du nombre de gouttes et de leur rayon R en fonction du temps. Les gouttes condensées sur les surfaces de polycarbonate forment des ensembles relativement denses, appelés figures de condensation. La croissance des gouttes de ces ensembles peut être décrite par quatre étapes

[10, 99]. Dans le chapitre 3, ces quatre étapes sont détaillées dans le cas des études réalisées avec nos moyens expérimentaux. Ces quatre étapes expérimentales sont listées ci-dessous :

Etape 1 : L'apparition des gouttes.

Etape 2 : La croissance des gouttes sans coalescence.

Etape 3 : La croissance des gouttes par coalescence.

Etape 4 : La stagnation du nombre de gouttes.

Les deux mécanismes décrits précédemment – l'augmentation du nombre de sites de nucléation sans modification du polycarbonate après le passage d'une goutte et l'absorption d'eau par ce dernier - vont être étudiés dans ce chapitre 4. Ce chapitre se divise en trois parties. Dans la première, les surfaces utilisées et les procédures expérimentales sont décrites. Dans la deuxième, l'évolution des propriétés de condensation non induite par le PC est étudiée. Pour finir, les effets de l'absorption d'eau sont analysés.

4.1 Caractérisation des surfaces et description de la procédure expérimentale

Des surfaces de références similaires à celles du chapitre 3 sont utilisées. Cependant, entre ce chapitre et le précédent, deux lots de surfaces ont été utilisés. Le lot correspondant à ce chapitre a été analysé de la même manière que pour celui du chapitre 3. Pour plus d'informations concernant leur caractérisation, on consultera la section 3.1.1 du chapitre 3. Les paramètres de rugosité S_q et S_a sont égaux à $S_q=8.9\pm 3.3$ nm et $S_a=7.0\pm 2.7$ nm. Les divers angles mesurés (ϑ , ϑ_a , ϑ_r et $\Delta\vartheta$) sont $\vartheta=87\pm 3$ °, $\vartheta_a=92\pm 4$ °, $\vartheta_r=45\pm 3$ ° et $\Delta\vartheta=47\pm 7$ °.

La dynamique de condensation est observée de la même manière que dans le chapitre 3. Une séquence d'images prise à 1 Hz est réalisée à l'aide du dispositif expérimental décrit dans le chapitre 1. Ces images font approximativement 3.3×2.7 mm² et leur résolution spatiale est de 1.34 ± 0.04 µm/pixel. Les images sont traitées pour détecter les gouttes. La description des programmes de détection utilisés est donnée dans le chapitre 2. Le plus petit diamètre des gouttes détectées est de 5 pixels (=6.7±0.2 µm). Dans ce chapitre, seule la moitié des images est analysée. La résolution spatiale et la taille minimale des gouttes détectées restent les mêmes, mais les images ne font plus que 1.65×2.7 mm². Ce rétrécissement a dû être réalisé, car, dans certains cas, seule la moitié de l'image est exploitable. En effet, l'étude des gouttes au niveau d'une traînée nécessite d'enregistrer le déperlement d'une goutte. Or, ce phénomène est difficile à localiser et s'observe rarement sur toute une image. Ainsi, nous avons choisi de travailler avec les déperlements ayant eu lieu sur au moins une moitié d'image. Par souci d'homogénéité, nous avons donc réduit toutes les images de moitié, en supprimant les zones non étudiées.

La température dans l'enceinte est fixée à 30 ± 2.5 °C et la température de la surface des échantillons est fixée à environ 1 °C sous la température du point de rosée. Comme pour le chapitre 3, trois valeurs d'humidité relative (HR) sont étudiées - 40 ± 1.6 %, 45 ± 1.6 % et 60 ± 1.6 % - afin d'observer les effets combinés de la variation de l'environnement et de la surface de polycarbonate.

Des essais de condensation ont aussi été effectués avec une caméra haute vitesse. La procédure ne change pas, seule la caméra MANTA G-504B a été remplacée par la caméra Phantom M310, adaptée pour être utilisée avec la lentille ajustable à longue distance focale du dispositif expérimental. Les images prises avec la caméra rapide

ont une résolution spatiale de $3.5 \pm 0.3 \mu\text{m}/\text{pixel}$ pour des images d'environ $4.5 \times 2.8 \text{ mm}^2$.

4.2 Evolution de la dynamique de condensation non induite par le polycarbonate

Après nettoyage, les échantillons sont étuvés pour faire désorber l'eau qu'ils contiennent (le protocole complet est décrit dans la sous-section 3.1.2 du chapitre 3). Après l'étuvage, les échantillons sont considérés comme secs. En suivant ces étapes de nettoyage et de séchage, on observe, au cours d'un essai condensation, un changement de la dynamique de formation et de croissance des gouttes. Ces essais durent environ onze heures, trop peu pour que la présence de vapeur d'eau ou de gouttes d'eau puisse modifier la surface. L'intégrité du PC a été vérifiée en comparant par XPS la composition chimique de la surface d'un polycarbonate sec avec celle d'un polycarbonate immergé dans l'eau distillée pendant onze heures. Cette étude est donnée dans la section « Modification chimique du polycarbonate » de ce chapitre.

Cette étude ne permet pas de connaître la teneur en eau absorbée par le polycarbonate, car elle se passe sous vide. L'eau est alors désorbée. Pour vérifier si l'eau absorbée n'a pas d'impact, des essais de mouillage ont été effectués après quinze et trente heures d'immersion dans l'eau distillée. Pour ces deux temps d'immersion, trois échantillons ont été nettoyés et étuvés. A la sortie de l'étuve, ces échantillons ont été immergés puis ils ont été sortis quinze et trente heures plus tard pour être séchés à l'azote et analysés. Cinq gouttes de $3 \mu\text{l}$ ont été déposées sur ces surfaces. Ce volume a été choisi afin de valoriser la chimie de la surface et non sa rugosité. En effet, les gouttes de faible volume sont plus sujettes à la rugosité, car les forces au niveau de la ligne triple sont moins négligeables [56, 122, 23, 150]. L'ancrage de la ligne triple a donc plus d'impact lorsque le volume de la goutte est faible. Ces résultats ont été comparés avec ceux obtenus sur un échantillon sec (cinq gouttes de $3 \mu\text{l}$ ont été déposées). Pour l'échantillon sec, les mesures donnent $\theta = 87 \pm 1^\circ$. Pour les échantillons immergés quinze et trente heures, la moyenne des cinq gouttes des trois échantillons donne respectivement $\theta = 86 \pm 1^\circ$ et $\theta = 87 \pm 3^\circ$. Cette simple comparaison montre qu'au cours d'un essai de condensation, le polycarbonate n'absorbe pas suffisamment d'eau pour modifier le comportement des gouttes.

4.2.1 Observation et analyse de la cause de l'évolution de la dynamique de condensation

Le déperlement d'une goutte libère des espaces, où de nouvelles gouttes vont nucléer. Lorsqu'une goutte se décroche, elle se déplace le long de la surface, entraînant avec elle les autres gouttes sur son passage. Ces zones sans goutte sont alors propices à la nucléation. Le nombre de gouttes nucléées dans ces espaces est plus important que le nombre de gouttes observé durant l'apparition des premières gouttes. Cette augmentation du nombre de gouttes est illustrée par les images de la figure 4.1.

En regardant la figure 4.1, il semble que les gouttes nucléées après un déperlement soient affectées par les anciennes gouttes présentes avant le déperlement. Sur les images figure 4.1, les contours des gouttes encerclées en rouge sont toujours visibles après leur disparition. Une délimitation se forme au niveau de l'ancienne ligne triple des gouttes évacuées.

Ce phénomène n'est pas dû à une modification de la surface. Il a été vu que la surface du polycarbonate conserve ses propriétés physico-chimiques durant ces tests.

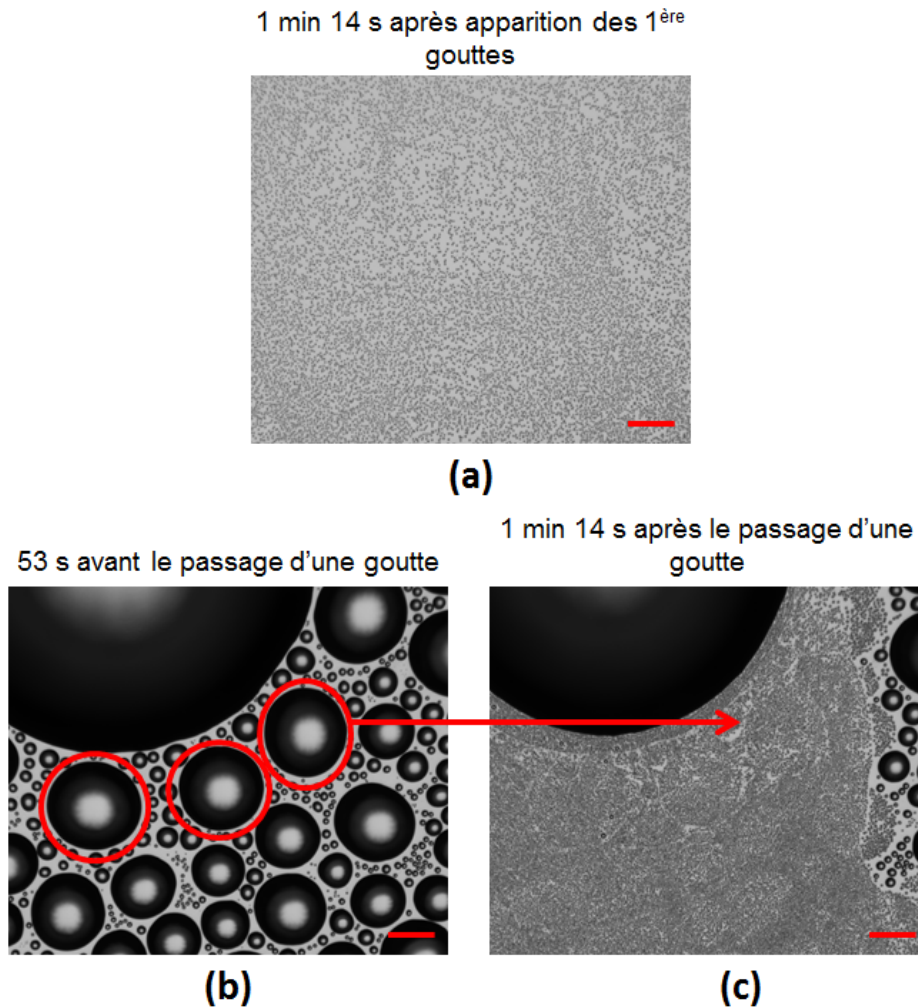


FIGURE 4.1 – Photographies illustrant une figure de condensation avant et après déperlement. L'image (a) a été prise 1 minute et 14 secondes après la première apparition de gouttes. L'image (c) a été prise, avec le même intervalle, après le déperlement. Après déperlement, de nouvelles gouttes apparaissent instantanément. La barre d'échelle est de 350 μm .

Cette augmentation du nombre de gouttes pourrait s'expliquer par le dépôt d'une fine pellicule d'eau après le passage de la goutte déperlante, augmentant l'hydrophilie de la surface et donc le nombre de gouttes nucléées [88]. Pour vérifier cette hypothèse, un déperlement a été filmé avec la caméra rapide Phantom M310. Une séquence d'images prises à une fréquence de 1000 Hz a été réalisée et est présentée figure 4.2. Sur cette figure, la goutte déperlante ne laisse aucun film derrière elle. En effet, des gouttes (localisées par des flèches rouges sur les images de la figure 4.2) sont observées derrière la goutte déperlante. S'il y avait un film, de telles gouttes ne pourraient pas exister. L'hypothèse de la présence d'un film d'eau sur la surface est à exclure.

Cet accroissement du nombre de gouttes peut aussi s'expliquer par un dépôt de particules sur la surface, dues aux anciennes gouttes en place avant le déperlement. Cette théorie explique aussi l'impact des anciennes lignes triples sur les nouvelles gouttes. Le dépôt de particules (ou poussières) sur un substrat a déjà été étudié pour l'évaporation des gouttes d'eau [39, 172, 37, 123]. Dans ce cas, la présence de poussières est importante au niveau de la ligne triple des gouttes. Cette accumulation

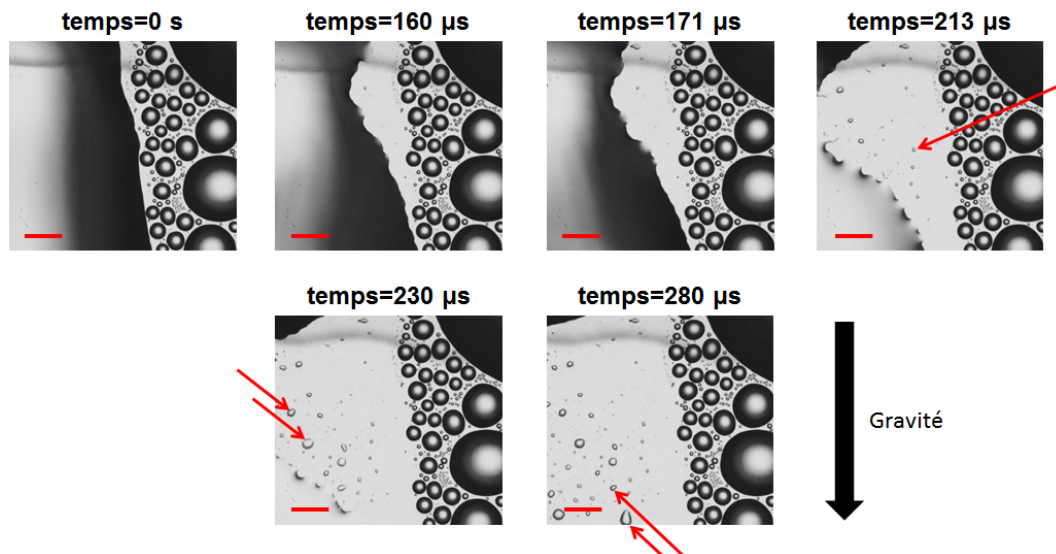


FIGURE 4.2 – Séquence de photographies illustrant le déperlement d’une goutte sur une surface de polycarbonate lisse. Ces images ont été prises à une fréquence de 1000 Hz, à l’aide d’une caméra rapide. La barre d’échelle est de 500 μm .

de poussières est due à l’ancrage de la ligne triple durant l’évaporation. Pour éviter le rétrécissement de la goutte et donc le déplacement de la ligne triple, un flux interne doit se mettre en place, partant du centre de la goutte vers ses bords. Ce flux est dû à la différence du taux d’évaporation le long de l’interface liquide/gaz de la goutte. Pour maintenir sa forme sphérique, dictée par la tension superficielle, la goutte doit conserver sa hauteur, en créant un gradient d’évaporation le long de son interface liquide/gaz. Le taux d’évaporation au sommet de la goutte est donc inférieur à celui sur ses bords [39].

L’évaporation des gouttes n’est pas notre sujet, seule leur condensation nous intéresse. Cependant, des similitudes peuvent être observées. Les gouttes condensées sont aussi soumises à un ancrage de leur ligne triple. Ainsi, afin de conserver au maximum la sphéricité des gouttes, le profil d’incorporation en vapeur d’eau ne peut pas être uniforme le long de leur interface liquide/gaz. Un flux interne partant du centre des gouttes vers leurs extrémités doit avoir lieu. De plus, le contact des gouttes avec une surface froide va créer un gradient thermique interne et donc un flux tendant à homogénéiser la température [67]. Ces deux phénomènes peuvent causer, comme pour l’évaporation d’une goutte, l’accumulation de poussières au niveau de la ligne triple. Cette théorie concorde parfaitement avec les observations. Ainsi, quand une goutte déperle, cette dernière évacue les gouttes présentes sur son passage, mais pas les particules qu’elles ont déposées.

Pour évaluer le dépôt de particules sur la surface en fonction du temps, des déperlements successifs ont été réalisés à une humidité relative de $45 \pm 1.6\%$. La durée totale de ce test est d’environ vingt-deux heures. L’hydrophobie du PC n’est pas impactée par l’absorption d’eau et l’on suppose que la surface n’a pas encore subi de modification chimique, car dans le cas contraire, l’angle de contact aurait diminué. Or, après trente heures d’immersion, il est égal à $\theta = 87 \pm 3^\circ$. Logiquement, la quantité de particules déposées sur la surface doit augmenter avec le temps. Ainsi, chaque nouveau déperlement doit permettre la nucléation et donc la détection d’un nombre plus important de gouttes. Les nombres de gouttes en fonction du temps,

pour les 3500 premières secondes après l'apparition des premières gouttes au début du test ou après un déperlement, sont donnés figure 4.3. Sur cette figure, la durée relative, par rapport à l'apparition des premières gouttes, de chaque début de courbes est donnée dans la légende. Dans cette légende, le temps 0 s correspond donc à l'apparition des premières gouttes de l'essai. Sur le graphique, le début de chaque courbe est artificiellement placé à 0 s, afin de pouvoir les comparer.

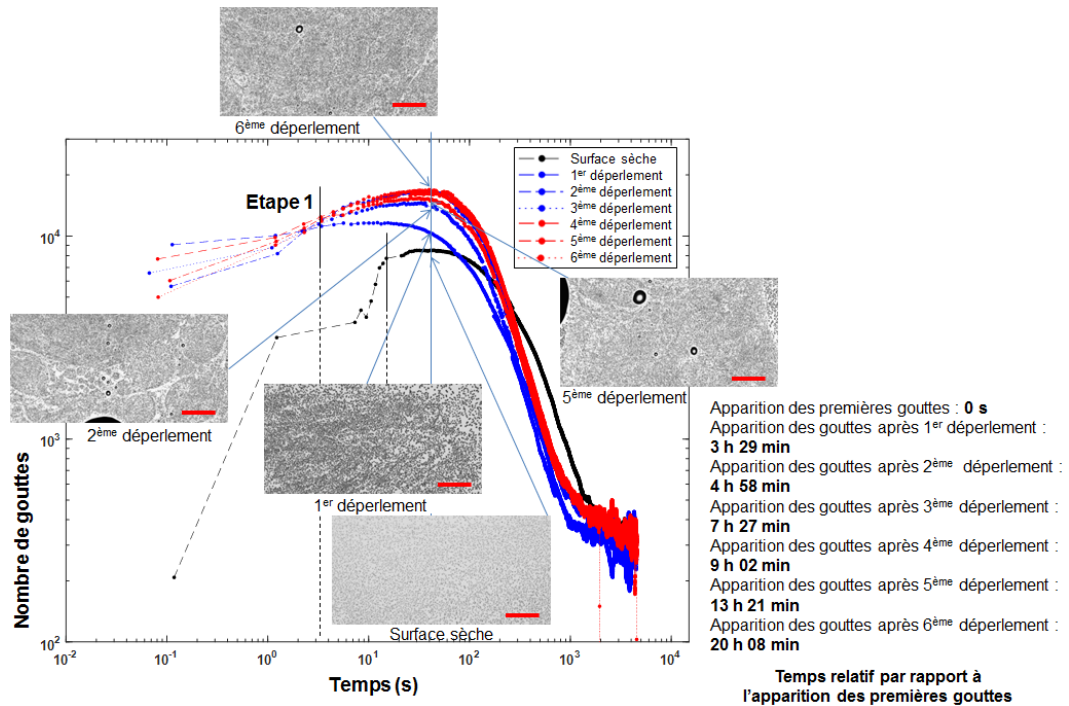


FIGURE 4.3 – Nombre de gouttes mesuré après plusieurs déperlements successifs. L'humidité relative est fixée à 45 ± 1.6 %. La courbe noire correspond à la première apparition des gouttes, avant le premier déperlement. Les photographies sont les images brutes, obtenues avant analyse. La barre d'échelle est de 500 μm .

Le nombre de gouttes mesurées figure 4.3 stagne à partir du deuxième déperlement, ce qui ne correspond pas à une augmentation continue du nombre de particules déposées. En réalité, à partir de ce deuxième déperlement, les limites de détection des programmes sont atteintes. Un grand nombre de gouttes ne sont pas détectées, car elles sont trop petites ou trop proches d'une goutte voisine et les programmes n'arrivent pas à les différencier.

Après un déperlement, l'étape d'apparition (étape 1) est différente de celle correspondant à la première apparition des gouttes. Le nombre de gouttes initiales est plus important et augmente de manière moins importante. Les gouttes apparaissent rapidement et occupent toute l'image dès les premiers instants, ce qui n'est pas le cas au début de l'essai. Au début d'un essai, la température de surface n'est pas totalement stabilisée, ce qui crée des inhomogénéités de température et donc une apparition des gouttes inégale. Or, après un déperlement, la température de la surface a depuis longtemps atteint sa valeur définitive, l'apparition se fait donc de manière homogène sur toute la surface observée. Cette différence explique l'augmentation du nombre de gouttes entre les premières gouttes et celles obtenues après un déperlement, mais elle n'explique pas l'augmentation de leur nombre entre les différents déperlements.

Ces résultats sont limités par la méthode de détection des gouttes, mais ils confirment

néanmoins l'augmentation du nombre de gouttes avec le nombre de déperlements et la quantité de poussières déposée.

4.2.2 Evolution du nombre de gouttes après déperlement en fonction de l'humidité relative

Le dépôt de particules provoque une augmentation du nombre maximum de gouttes observées. Nous avons montré dans le chapitre 3 que le nombre de gouttes augmente lorsque l'humidité relative diminue. Nous allons maintenant vérifier si cette tendance se confirme après un déperlement. La figure 4.4 présente le nombre de gouttes en fonction du temps pour différentes humidités relatives (40 %, 45 % et 60 %). Deux types de courbes y sont tracées : celles après l'apparition des premières gouttes et celles après le premier déperlement. Pour chaque humidité, les deux types de courbes proviennent du même essai. Après le déperlement, les plus petites gouttes ne sont pas détectées, ce qui induit une erreur sur les courbes présentées figure 4.4. Les tendances sont néanmoins respectées.

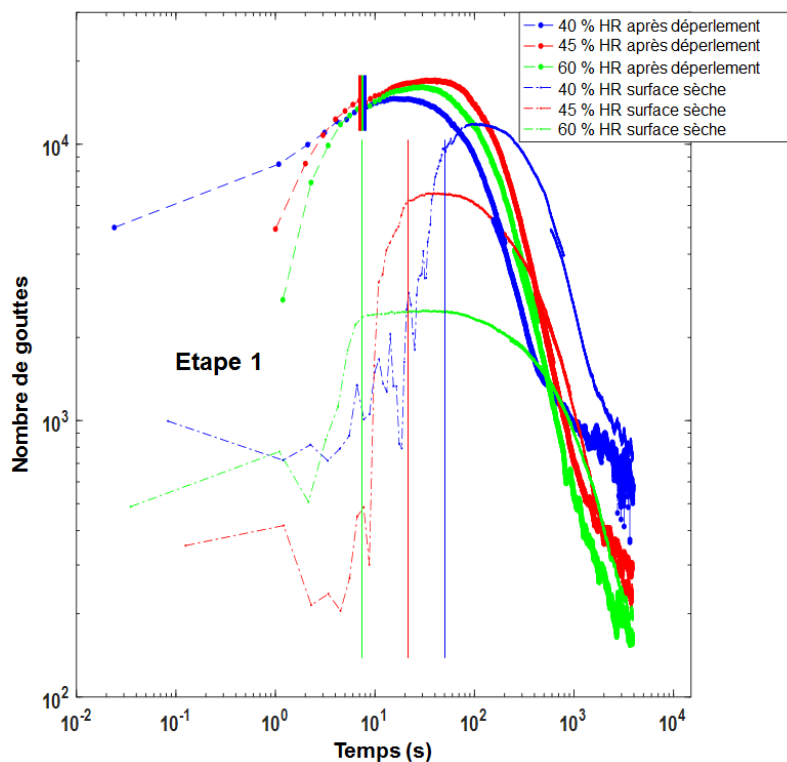


FIGURE 4.4 – Nombre de gouttes mesuré avant et après déperlements pour plusieurs humidités relatives (40 %, 45 % et 60 %).

Après le déperlement, l'humidité relative n'impacte plus le nombre de gouttes. De plus, comme pour la figure 4.3, l'étape d'apparition (étape 1) des gouttes au début de l'essai et après le déperlement est différente. Les premières gouttes apparaissent progressivement avec des événements d'évaporation et de recondensation, car la température de surface n'est pas encore stabilisée. En revanche, au moment du déperlement, tous les paramètres sont stables, ce qui provoque une apparition rapide et totale des gouttes. L'humidité relative influence uniquement l'étape transitoire d'apparition des premières gouttes (étape 1). Ainsi, si le caractère transitoire de cette étape est perdu, l'influence de l'humidité relative sur le nombre de gouttes l'est aussi.

De plus, cette apparition massive, raccourcissant l'étape 1, accélère l'obtention du maximum de gouttes par rapport aux courbes avant déperlement (voir figure 4.4).

Dans la nature, l'apparition de la buée sur une paroi froide est souvent progressive, comme l'est l'apparition des premières gouttes d'un essai. Le chapitre 3 décrit bien les mécanismes mis en jeu durant la formation initiale de buée. En revanche, ces mécanismes ne sont plus valables une fois le système stabilisé.

Le nombre maximum de gouttes après déperlement est plus important qu'au début de l'essai. Cela est dû à la présence de poussières et la stabilisation de la température de surface de l'échantillon. Les particules sur la surface augmentent le nombre de sites de nucléation, augmentant ainsi le nombre de gouttes détectées [83]. L'ensemble des gouttes apparaissant après le passage d'une goutte devrait avoir les mêmes propriétés que les gouttes apparues avant elles. C'est le principe d'autosimilarité [10]. Or, à cause de ces changements de propriétés de surface (stabilisation de la température et dépôt de particules), les nouveaux ensembles de gouttes ont un comportement différent de celui des premières gouttes. L'autosimilarité n'est plus respectée, car les paramètres de condensation ont changé.

4.2.3 Etude du taux de croissance des gouttes après déperlement en fonction de l'humidité relative

La dynamique de condensation d'un ensemble de gouttes peut aussi être caractérisée par le taux de croissance des gouttes. Ce dernier correspond à l'évolution du rayon moyen des gouttes en fonction du temps. Les figures 4.5 et 4.6 donnent, pour différentes humidités relatives (40 %, 45 % et 60 %), les taux de croissance et les distances minimales moyennes intergouttes $\langle d_b \rangle$ (moyennes pour toutes les gouttes détectées des distances bord à bord entre une goutte et sa voisine la plus proche) mesurés sur surface sèche et après le passage d'une goutte. Après déperlement, les plus petites gouttes ne sont pas détectées, ce qui induit une erreur sur les graphiques correspondants. Les tendances restent, néanmoins, valides. Ces courbes expérimentales peuvent être décrites par cinq phases :

- 0 : apparition des gouttes,
- I : aucune coalescence entre les gouttes ($\chi_I \rightarrow 1/3$),
- I_b : début de la coalescence (χ_{I_b} tend vers 1),
- II : nombreux/importants événements de coalescence ($\chi_{II} \rightarrow 1$),
- III : stabilisation du rayon moyen ($\chi_{III} \rightarrow 0$).

Sur surface sèche, l'humidité relative influence le taux de croissance. Les figures 4.5(a) et 4.6(a) montrent, pour les humidités relatives 40 %, 45 % et 60 %, le taux de croissance et la distance minimale moyenne intergouttes $\langle d_b \rangle$ sur surface sèche. Les différents exposants χ de la figure 4.5(a) sont donnés dans le tableau 4.1(a). Ces résultats sont tirés du chapitre 3. La phase sans coalescence I présente un accroissement dû à l'augmentation de l'exposant χ_I avec HR. Cependant, avec l'arrivée de la coalescence (durant la phase I_b), cet effet est négligé par la forte croissance due à cette dernière. L'augmentation de χ_I s'explique par un apport plus important en vapeur d'eau, dont la quantité augmente avec l'humidité relative. De plus, la réduction du nombre de gouttes limite le partage de la vapeur, augmentant l'approvisionnement des gouttes. La phase I_b croît avec le nombre de gouttes. Plus il y a de gouttes, moins elles sont espacées et donc plus les chances de coalescence sont importantes.

Après le passage d'une goutte, l'humidité relative n'a plus d'effet. Les figures 4.5(b) et 4.6(b) présentent le taux de croissance et la distance intergouttes après

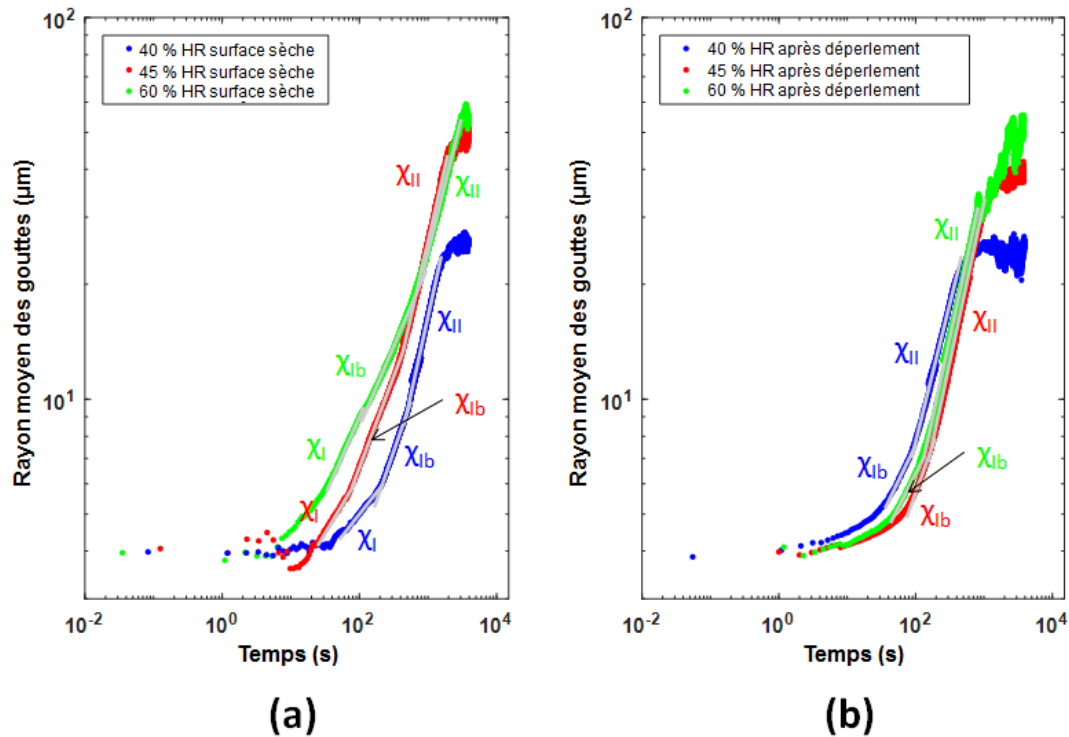


FIGURE 4.5 – Rayon moyen des gouttes mesuré avant et après déperlements pour plusieurs humidités relatives (40 %, 45 % et 60 %).

	Humidité relative	χ_I	χ_{Ib}	χ_{II}
(a)	40 %	0.23±0.01	0.53±0.01	0.81±0.01
	45 %	0.29±0.01	0.48±0.01	0.81±0.01
	60 %	0.40±0.01	0.43±0.01	0.71±0.01

	Humidité relative	χ_{Ib}	χ_{II}
(b)	40 %	0.37±0.01	0.72±0.01
	45 %	0.49±0.01	0.84±0.01
	60 %	0.35±0.01	0.83±0.01

	Humidité relative	χ_I	χ_{Ib}	χ_{II}
(c)	40 %	0.26±0.01	0.47±0.01	0.98±0.01
	45 %	0.23±0.01	0.46±0.01	0.97±0.01
	60 %	0.26±0.01	0.43±0.01	0.85±0.01

TABLE 4.1 – Tableau des exposants χ des différentes lois de croissance d'un ensemble de gouttes pour des surfaces de polycarbonate sèches (a), après déperlement (b) et immergées (c).

un déperlement. Le tableau 4.1(b) donne les exposants mesurés pour chaque humidité relative. L'établissement de la température de surface a accéléré l'apparition des premières gouttes et supprimé la phase I, affectée par l'humidité relative. La disparition de cette phase I provoque une accélération générale de la croissance, alors que

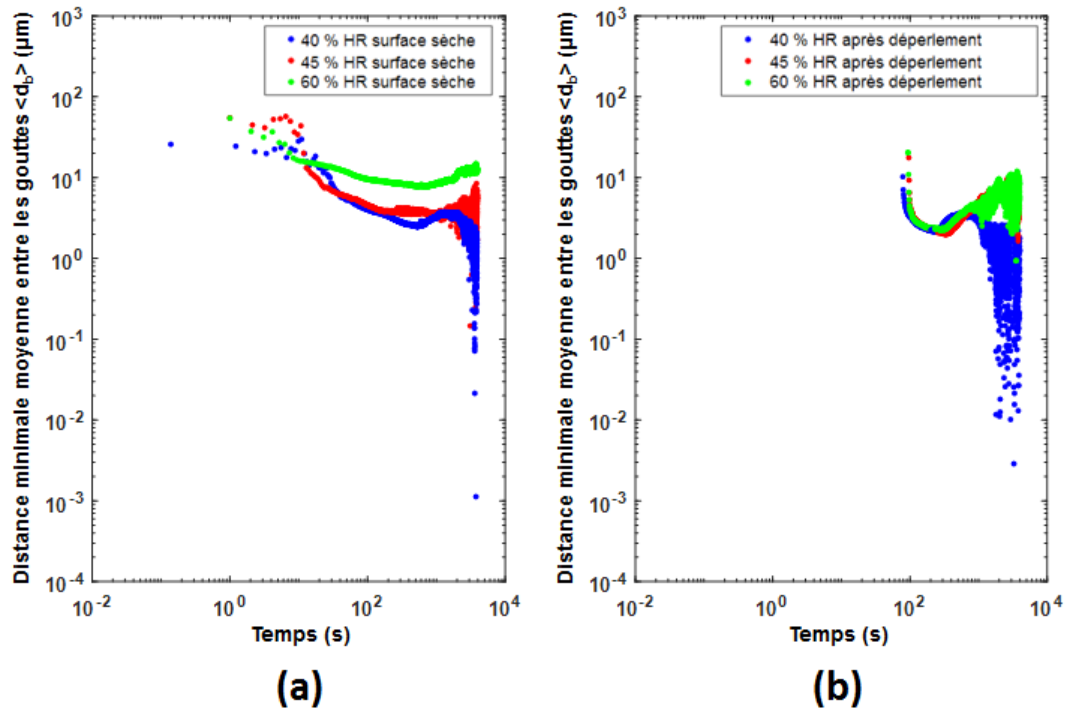


FIGURE 4.6 – Distance minimale moyenne intergoutte mesurée avant et après déperlements pour plusieurs humidités relatives (40 %, 45 % et 60 %).

la présence de particules n'a pas d'impact. En effet, les déperlements étudiés n'ont pas eu lieu au même moment. La quantité de particules sur chaque surface est donc différente, mais la croissance ne varie pas. Le nombre plus important de gouttes et donc la présence plus rapide de coalescences (voir section 4.2.2) provoquent l'arrivée précipitée de la phase II. La phase de transition I_b existe toujours, mais ne présente plus un taux de croissance bien établi. Elle reste néanmoins gouvernée par le nombre de gouttes. Plus le nombre de gouttes est important, plus la croissance de la phase I_b augmente. Encore une fois, l'autosimilarité n'est pas respectée, car les paramètres de condensation ont changé.

Avant d'étudier le deuxième phénomène évoqué dans l'introduction, synthétisons cette section. Après un déperlement, les nouvelles gouttes détectées sont plus nombreuses et croissent plus vite qu'au début d'un essai de condensation. L'accélération de la croissance est due à l'homogénéité de la température du substrat et au nombre de gouttes plus important. Ce nombre de gouttes est plus élevé après le passage d'une goutte, à cause de la stabilisation de la température. Mais pas seulement, les particules déposées sur la surface par les gouttes évacuées créent de nouveaux sites de nucléation, participant aussi à l'accroissement du nombre de gouttes. Ces changements conduisent à la perte de l'autosimilarité.

4.3 Transition d'une condensation sous forme de gouttes à une condensation en film par la présence d'eau sur la surface du polycarbonate

Dans cette section, les échantillons de polycarbonate sont immergés avant les tests de condensation. Cette méthode permet de simuler une exposition prolongée à l'eau liquide puis d'observer les effets de cette exposition sur les propriétés de condensation. Deux temps d'immersion ont été testés : une semaine et deux semaines.

4.3.1 Description du comportement du polycarbonate en contact avec de l'eau

L'absorption d'eau du polycarbonate

Selon les fournisseurs, l'absorption d'eau à 23 °C du polycarbonate utilisé (le MAKROLON 24588) peut atteindre 0.30 % et celle du polycarbonate constituant les phares automobile avant de notre partenaire industriel peut atteindre 0.35 % [6]. Pour ces deux polymères, l'absorption d'eau a été mesurée expérimentalement par gravimétrie [167]. Trois échantillons ont été nettoyés et séchés à l'étuve avant d'être immergés dans une eau distillée dont la température était comprise entre 23 °C et 27 °C. Ils ont été sortis périodiquement pour être pesés. Avant la pesée, l'eau sur les échantillons a été enlevée avec un jet d'azote. Les masses obtenues ont été comparées avec celles mesurées en sortie d'étuve. Les trois échantillons ont été immergés cinq semaines. Les valeurs obtenues pour les deux polycarbonates sont données dans les figures 4.7 et 4.8. Les résultats présentés sont cohérents avec d'autres études de la littérature [75, 107]. La figure 4.7 montre que l'absorption d'eau du MAKROLON 24588 augmente durant les trois premiers jours, puis qu'elle atteint un plateau autour de 0.35 %, ce qui est proche de la valeur de saturation donnée par le fournisseur. La figure 4.8, illustrant l'absorption d'eau du deuxième PC, montre que la saturation en eau n'est atteinte qu'à partir d'une semaine. Cette différence peut être due à la variation d'épaisseur entre les échantillons des deux types de polycarbonate. En effet, ceux du MAKROLON 24588 font 2 mm d'épaisseur alors que les autres en font 3 mm. Les autres dimensions sont similaires. Le plateau de saturation se situe autour de 0.37 %, ce qui est cohérent avec la valeur de 0.35 %, communiquée par le fournisseur.

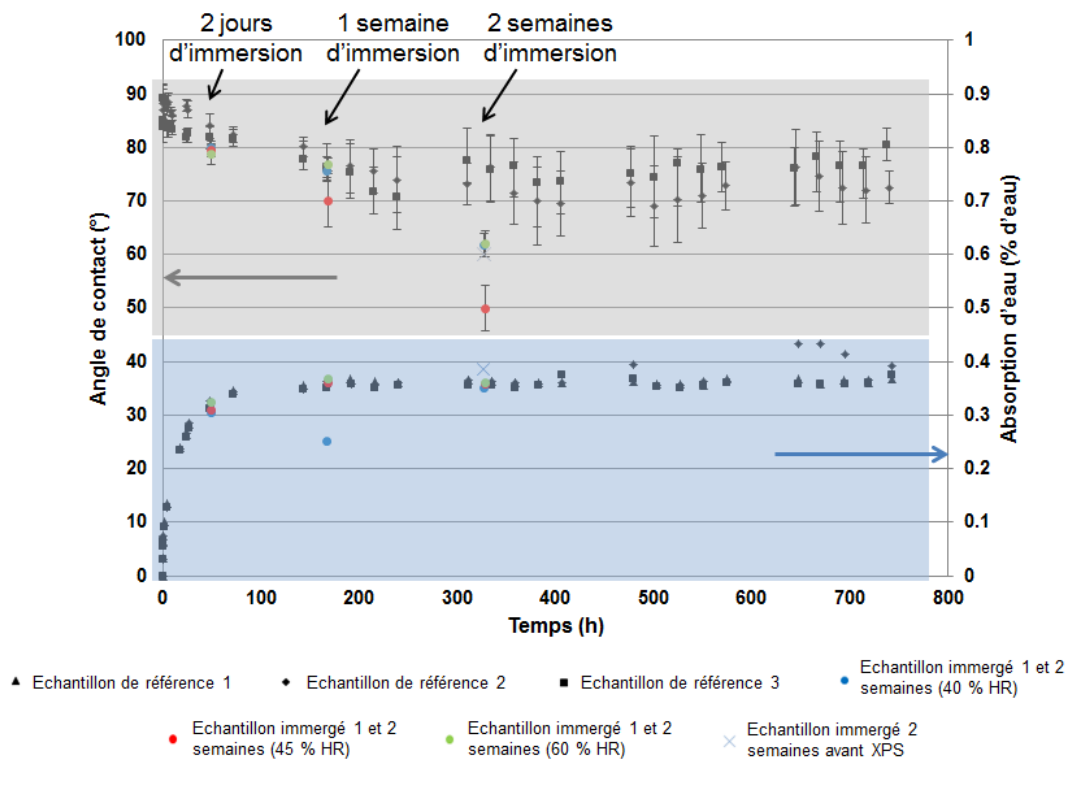


FIGURE 4.7 – Evolution de l'angle de contact et de l'absorption en eau en fonction du temps d'immersion pour le polycarbonate étudié (MAKROLON 24588). L'immersion dure approximativement cinq semaines. La température de l'eau durant cette période est comprise entre 23 °C et 27 °C.

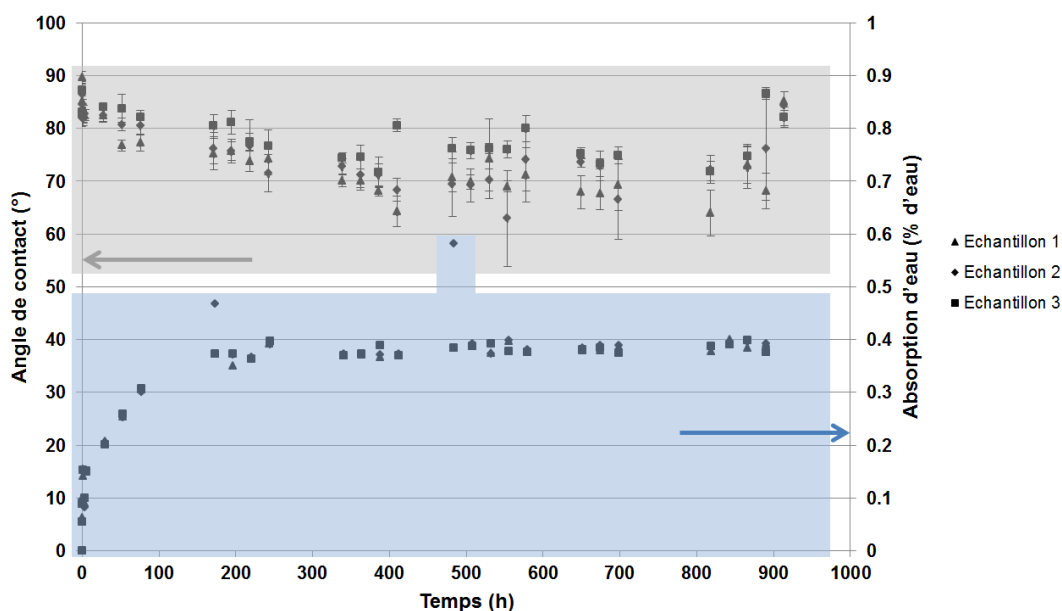


FIGURE 4.8 – Evolution de l'angle de contact et de l'absorption en eau en fonction du temps d'immersion pour le polycarbonate utilisé par notre partenaire industriel. L'immersion dure approximativement cinq semaines. La température de l'eau durant cette période est comprise entre 23 °C et 27 °C.

Modification chimique du polycarbonate

Au contact de l'eau, le vieillissement du polycarbonate est accéléré. Par exemple, la matière peut subir une plastification par l'eau, une perte d'adjuvants (présence d'eau liquide nécessaire) et/ou une réaction d'hydrolyse [131, 167]. Ces processus de détérioration sont lents. C'est pour cela qu'ils n'impactent pas la surface durant un test de condensation. Cependant, ils peuvent modifier les propriétés des surfaces de polycarbonate immergées durant une longue période.

Des analyses réalisées par spectrométrie photoélectronique X (XPS pour « X-ray photoelectron spectrometry ») ont été effectuées sur des échantillons secs et immergés du polycarbonate MAKROLON 24588 pour déterminer à quel point la présence d'eau liquide catalyse les transformations chimiques dues aux vieillissements. Comme les gouttes condensées ne sont affectées que par la surface des échantillons, la profondeur des analyses est fixée à approximativement 8 nm. Pour les échantillons immergés, deux temps d'immersion ont été testés : onze heures, qui est la durée classique d'un test de condensation, et deux semaines, qui est la plus longue immersion réalisée avant un test de condensation. Ces analyses se font sous vide, ainsi toute l'eau non liée aux chaînes du polymère est évacuée. Seule la composition des chaînes est analysée.

Les analyses XPS détectent majoritairement du carbone C1s et de l'oxygène O1s, les constituants du polycarbonate (voir sa formule figure 4.9(a)) [168]. Les spectres XPS des composants des polycarbonates sec et immergé deux semaines sont donnés figure 4.10. La hauteur des pics est donnée de manière relative, en fonction de la hauteur du pic le plus élevée. Après immersion, l'intensité du pic O1s augmente. L'addition de groupes oxygène provient de la migration des adjuvants vers la surface. L'immersion provoque une perte d'adjuvants, qui passent dans l'eau. Or, avant de passer en solution, ils doivent atteindre la surface et donc être détectés. La plupart des adjuvants utilisés pour le polycarbonate contiennent des groupes oxygène (voir figure 36 de la partie II) [61]. Cette hypothèse de migration des adjuvants est confirmée par l'apparition de N1s après deux semaines d'immersion. En effet, certains adjuvants contiennent également des groupes nitrogène [61].

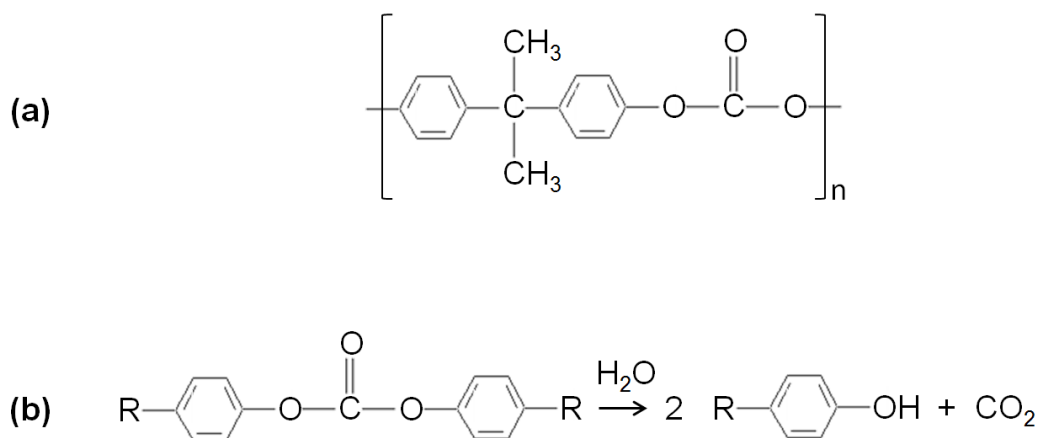


FIGURE 4.9 – (a) Formule chimique d'un monomère de polycarbonate. (b) Réaction d'hydrolyse d'un monomère de polycarbonate.

Les compositions des trois polycarbonates – sec, immergé onze heures et immergé deux semaines – sont données dans le tableau 4.2 [87]. Dans ce tableau 4.2, les proportions des liaisons détectées sont comparées avec le nombre théorique de liaisons que

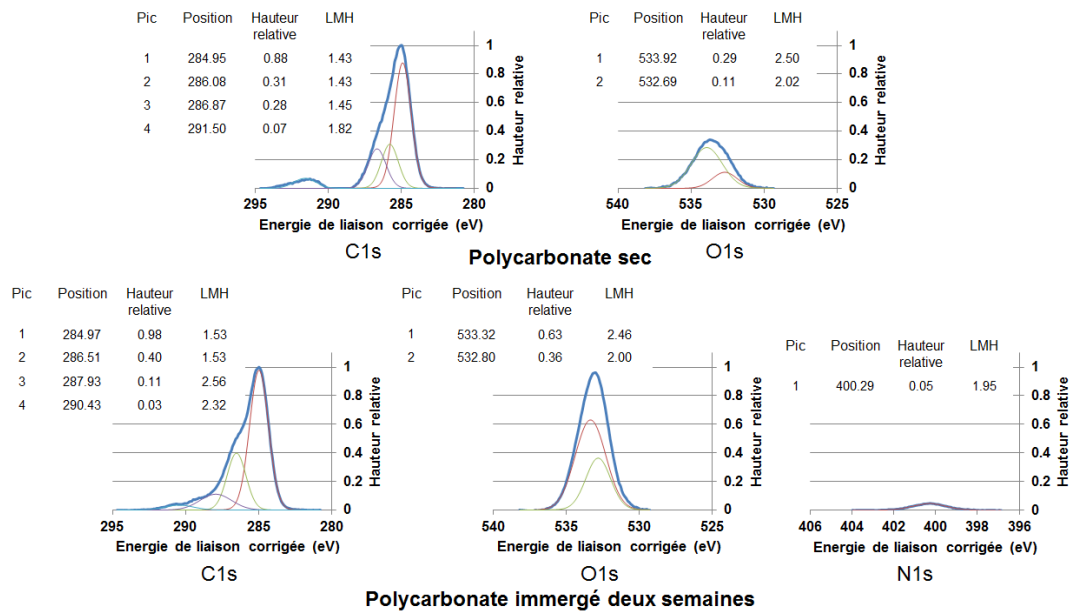


FIGURE 4.10 – Spectres XPS des composants du polycarbonate sec et immergé deux semaines. LMH signifie largeur à mi-hauteur.

doit contenir un monomère de polycarbonate (voir figure 4.9(a)). Pour cela, chaque proportion de liaisons est comparée avec la proportion de liaisons C-C aromatiques, la liaison la plus nombreuse. Ainsi, si la proportion des différentes liaisons en fonction de la liaison C-C aromatique est égale à 1, cela signifie que la proportion de la liaison étudiée est la même que celle de la C-C aromatique. D'après le tableau 4.2, après onze heures d'immersion la composition du polycarbonate n'a pas vraiment changé. En revanche, une transformation est observée après deux semaines d'immersion. La proportion de C=O augmente alors que celle de CO₃ diminue. Ceci s'explique en partie par la réaction d'hydrolyse présentée figure 4.9(b). Avec cette réaction, le nombre de C aromatiques liés à O est conservé, mais la liaison CO₃ disparaît. L'augmentation de la quantité de C=O est, quant à elle, expliquée par la perte d'adjuvants, dont les plus couramment utilisés pour le polycarbonate contiennent des liaisons C=O.

Ces analyses XPS montrent que le polycarbonate immergé onze heures n'est pas modifié chimiquement. Or, ce n'est plus le cas pour des temps d'immersion plus longs.

Type de liaisons	Nombre de liaisons d'un monomère de PC	Proportion en fonction de la liaison C-C aromatique	Proportion expérimentale pour l'échantillon sec	Proportion expérimentale après 11 h d'immersion	Proportion expérimentale après 2 semaines d'immersion
C-C aromatique	12				
C-C aliphatique	4	3	2.89	2.48	2.46
C aromatique lié à O	3	4	5.83	4.45	5.25
CO ₃	1	12	9.90	9.89	18.59
C=O	1	12	15.78	9.60	2.62
(C aromatique)-O-C	2	6	5.04	4.75	5.48

TABLE 4.2 – Tableau comparant les proportions des liaisons détectées par XPS avec le nombre théorique de liaisons du polycarbonate.

Modification topographique du polycarbonate

En plus des analyses chimiques, une analyse topographique est réalisée sur les échantillons de MAKROLON 24588 immergés. Après deux jours d'immersion, aucune modification topographique de la surface n'est observée. En revanche, la surface des échantillons immergés une et deux semaines a évolué. Des analyses moins poussées ont aussi été effectuées sur le PC industriel et montrent, après un certain temps d'immersion, des structures similaires à celles qui vont être présentées.

Des observations MEB des surfaces du MAKROLON 24588 combinées à des mesures par AFM révèlent la présence de cloques à la surface du matériau immergé une et deux semaines (voir figures 4.11 et 4.12). Ces cloques ou gonflements sont de forme allongée et leur quantité augmente avec le temps d'immersion. La figure 4.11(a) montre qu'elles sont plus nombreuses après deux semaines d'immersion. A cette durée, elles commencent aussi à former des amas (voir figure 4.11). Leur hauteur maximale h_{\max} ne varie pas vraiment entre une et deux semaines d'immersion. Elle est en moyenne de 288 ± 142 nm (moyenne réalisée sur treize motifs mesurés aléatoirement sur les surfaces immergées une et deux semaines).

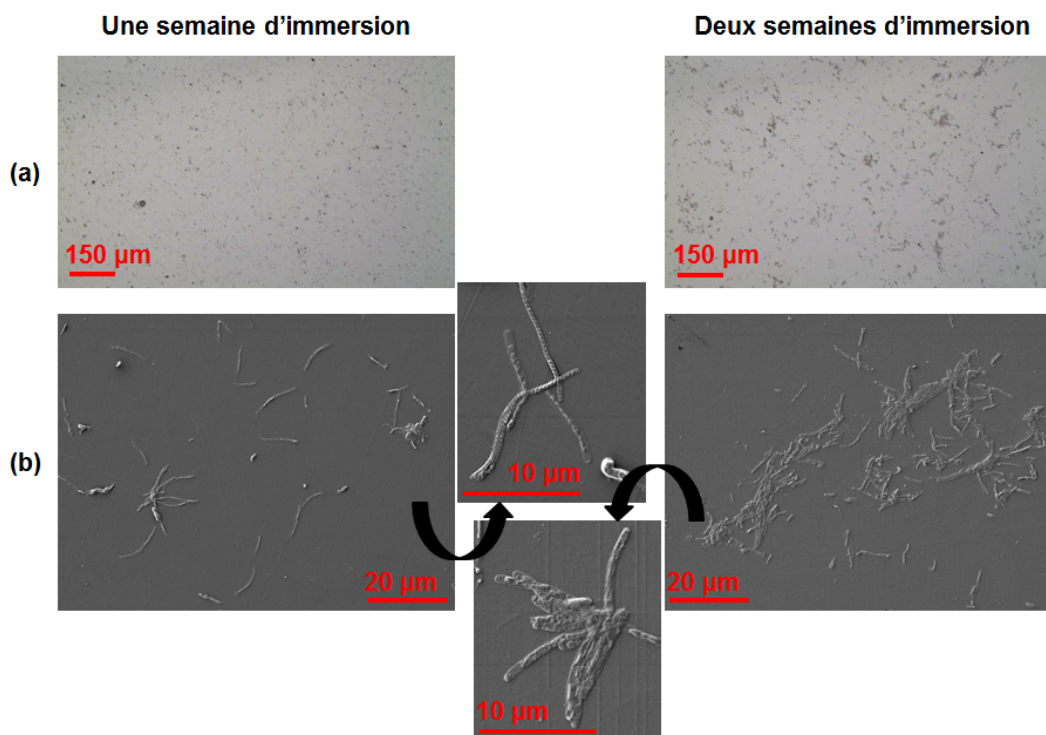


FIGURE 4.11 – Images des cloques formées à la surface du polycarbonate immergé dans l'eau distillée. (a) Images prises au microscope optique (échelle 150 µm). (b) Images prises au MEB (échelle 20 µm et 10 µm).

Ces gonflements sont aussi un signe de vieillissement du polymère. Ils sont dus à la présence d'eau et de petites molécules organiques dans le réseau macromoléculaire du polymère [167, 4]. Toutes ces molécules se regroupent pour former des régions de haute concentration. La forte pression interne au niveau de ces régions provoque une succession d'événements pouvant conduire à la création d'une microcavité. Si cette dernière est située sous la surface du matériau, cela engendre une déformation, provoquant un bourrelet à la surface. La réaction d'hydrolyse favorise ce phénomène,

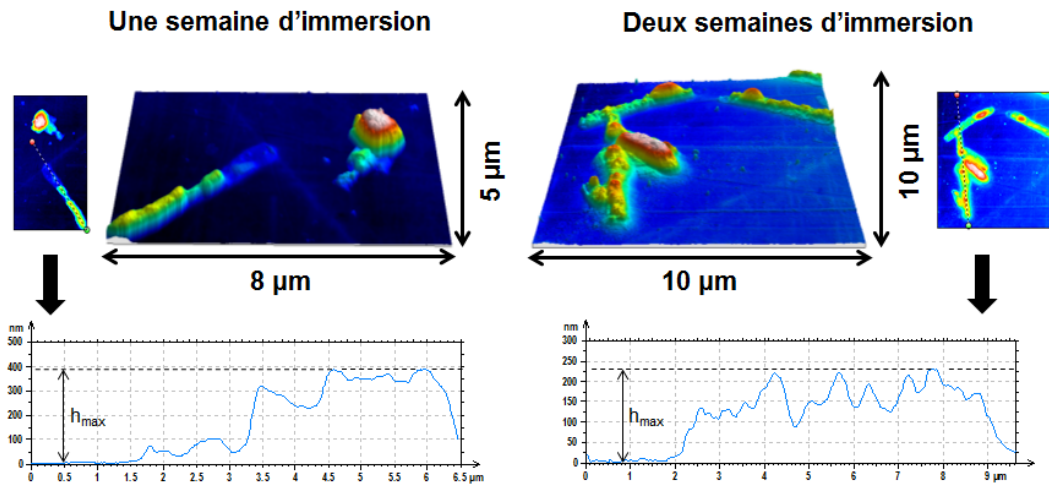


FIGURE 4.12 – Profils 3D et 2D des cloques formées à la surface du polycarbonate immergé dans l'eau distillée. Mesures faites par AFM. h_{max} est la hauteur maximale d'une cloque.

en créant des groupements alcool très hydrophiles, considérés comme des sites préférentiels de concentration d'eau [131, 60]. La réaction d'hydrolyse diminue aussi les propriétés mécaniques du polymère, en sectionnant ses chaînes. Cette réaction diminue la résistance de ce dernier face à la pression exercée par l'accumulation locale de molécules.

Les cloques formées vont créer des sites de nucléations préférentiels et des points d'ancrage. Elles vont donc probablement augmenter le nombre de gouttes et leur étalement.

Conséquences sur la mouillabilité du polycarbonate

L'absorption d'eau et ses effets sur la chimie et la topographie du polycarbonate vont avoir un impact sur la mouillabilité de la surface. Pour évaluer cet impact, les deux types de polycarbonate - le MAKROLON 24588 et celui fourni par notre partenaire industriel - ont été testés. L'angle de contact ϑ a été mesuré périodiquement sur trois échantillons immergés pendant cinq semaines. Pour chaque mesure, cinq gouttes de 3 μl ont été déposées. Les résultats sont donnés dans les figures 4.7 et 4.8. Ce volume de goutte (3 μl) a été choisi pour favoriser les effets de la chimie de surface. Pour ces essais, le MAKROLON 24588 sec possède un angle de contact moyen entre les trois échantillons de $89 \pm 2^\circ$. En l'immergeant, l'angle de contact diminue pour atteindre un plateau autour de 80° et 70° . Ce plateau est atteint en trois jours, ce qui correspond à la durée pour laquelle la saturation en eau du polymère est atteinte. A ce moment, l'angle de contact moyen est de $80 \pm 4^\circ$. Le deuxième polycarbonate présente le même comportement. L'angle de contact moyen à sec est de $88 \pm 2^\circ$. Puis, il atteint un plateau entre 77° et 65° au bout d'une semaine et demie.

Ces deux polymères ont un comportement (angle de contact et absorption d'eau) similaire face à la présence d'eau liquide, même si le PC de notre partenaire est un peu plus long à atteindre sa saturation en eau et que cette dernière est légèrement plus élevée. Cette différence est sûrement à l'origine de la baisse plus importante de ϑ , accompagnant la saturation. Bien que les analyses XPS et les observations topographiques n'aient été effectuées que sur le MAKROLON 24588, en se basant sur l'absorption d'eau et l'angle de contact (qui est aussi bien impacté par la chimie que

la topographie de surface), les deux polycarbonates peuvent être considérés comme réagissant de manière identique face à la présence d'eau. Ainsi, l'étude du comportement de la buée va être uniquement réalisée sur le MAKROLON 24588.

4.3.2 Formation d'un film liquide due à la modification du polycarbonate

La présence d'eau liquide en contact avec les surfaces du polycarbonate accélère le vieillissement du polymère, modifiant sa chimie et sa topographie. L'absorption d'eau et l'augmentation du nombre de groupements oxygène dus au vieillissement diminuent l'angle de contact et rendent les surfaces plus hydrophiles. De plus, la proportion plus élevée de groupement alcool (-OH), due à l'hydrolyse et à la migration des adjuvants, augmente la quantité de zones gonflées sur la surface, ce qui accroît le nombre de sites de nucléation et de points d'ancrage [131, 60]. Pour déterminer l'impact du vieillissement et de l'absorption d'eau sur la formation et la croissance des gouttes de buée, des échantillons de polycarbonate ont été immergés avant un test de condensation.

La diminution de l'angle de contact et la présence de cloques accroissent la surface de recouvrement, en augmentant le taux de nucléation et l'étalement des gouttes [14, 10, 88]. La dynamique de condensation devrait en être modifiée. Pour le vérifier, différents temps d'immersion représentant une diminution progressive de l'angle de contact ont été traités : $79 \pm 1^\circ$, $74 \pm 4^\circ$ et $58 \pm 6^\circ$ correspondant respectivement à deux jours, une semaine et deux semaines d'immersion. Les valeurs de ϑ données sont les moyennes des différents échantillons immergés. Les valeurs obtenues pour chaque échantillon sont répertoriées dans la figure 4.7 avec les prises de masses correspondantes. Ces mesures ont été effectuées juste avant les tests de condensation. Les échantillons immergés ont été sortis de l'eau. L'eau restante a été évacuée par un jet d'azote puis cinq gouttes de 3 μl ont été déposées. Les tests de condensation ont ensuite été effectués sur une zone différente de celle où les gouttes ont été déposées. Pour chaque temps d'immersion, trois humidités relatives (40 %, 45 % et 60 %) ont été testées.

Pour les échantillons immergés une et deux semaines, la coalescence déforme et étale rapidement les gouttes. A tel point, qu'elles ne peuvent plus être détectées. Seuls les premiers instants de la formation des figures de condensation ont pu être quantifiés par analyse d'images. Les études faites sur ces surfaces sont donc majoritairement qualitatives (voir figure 4.13). En revanche, le traitement des images pour les échantillons d'angle de contact $79 \pm 1^\circ$ a été réalisé sans encombre. La dynamique de condensation peut être correctement décrite, comme on peut le voir sur les figures 4.14 et 4.15.

Les figures 4.14 et 4.15 montrent les graphiques du nombre de gouttes, du rayon moyen et de la distance minimale moyenne intergouttes $\langle d_b \rangle$ en fonction du temps pour les échantillons immergés deux jours. Trois humidités relatives (40 %, 45 % et 60 %) y sont représentées. Les graphiques du nombre de gouttes figure 4.14(a) présentent aussi, à titre de comparaison, les nombres de gouttes mesurés sur surfaces sèches. Ces valeurs sont tirées du chapitre 3. Le nombre de gouttes augmente avec l'immersion à cause de la diminution de l'angle de contact ϑ . En diminuant ϑ , de nouveaux sites de nucléation sont activés et le taux de nucléation J_{het} augmente (voir le paragraphe « La fréquence de nucléation hétérogène » de la partie I) [88]. Ce phénomène augmente le nombre de gouttes nucléées et donc celui des gouttes détectées. Ce nombre de gouttes nucléées plus important explique l'augmentation de la durée de l'étape d'apparition (étape 1) entre surfaces sèches et immergées.

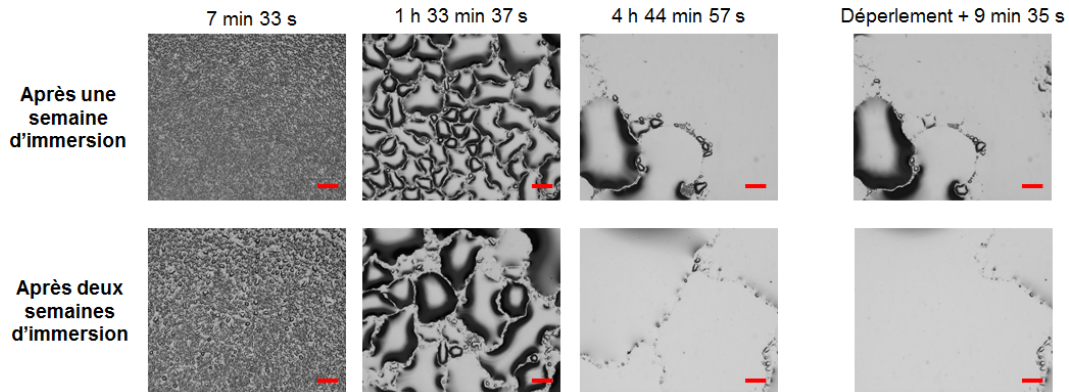


FIGURE 4.13 – Séquence de photographies illustrant l'évolution d'une figure de condensation dans le temps pour des surfaces de polycarbonate lisses immergées une et deux semaines. Le déperlement est dû au dépôt d'une goutte sur la surface. La barre d'échelle fait 350 μm .

Aucun gonflement de la surface n'est observé pour cette durée d'immersion. Comme les gouttes étudiées sont les premières observées, la température de surface n'est pas encore totalement stabilisée. Par conséquent, la variation d'humidité relative présente les mêmes effets que dans le chapitre 3, mais dans une moindre mesure. Le nombre de gouttes maximum augmente lorsque HR diminue. On compte 14670 gouttes pour 40 % HR et 45 % HR et 10980 gouttes pour 60 % HR. La valeur la plus faible correspond à 60 % HR, comme sur surface sèche. L'effet de l'humidité est moins important, car les durées des trois étapes d'apparition sont quasiment identiques. Aucune surface ne bénéficie de plus de temps que les autres pour que les gouttes apparaissent grâce aux événements d'évaporation suivis de recondensation, décrits dans le chapitre 3. Le nombre de gouttes élevé des surfaces immergées explique les faibles distances entre les gouttes (voir figure 4.14(b)). Les effets de l'humidité relative sur la distance entre les gouttes sont aussi très limités, à cause du faible écart de durée des étapes d'apparition.

Les taux de croissance mesurés (figure 4.15) suivent les mêmes phases que sur surfaces sèches. Les valeurs des exposants sont données dans le tableau 4.1(c), situé dans la section 4.2.3 de ce chapitre. Cependant, avec le nombre de gouttes élevé et peu dépendant de HR, l'influence de l'humidité relative est limitée. Les cinétiques des phases I et I_b sont toujours gouvernées par l'humidité relative. Cependant, les amplitudes de variation des pentes correspondantes sont amoindries. Cela souligne l'importance du nombre de gouttes, modifiant la quantité de vapeur d'eau que se partagent les gouttes en place. Les nombres maximums de gouttes avec HR sont très proches les uns des autres. Ainsi, la vapeur d'eau de l'air est partagée entre des nombres similaires de gouttes, ce qui ne change pas la quantité de vapeur d'eau reçue par goutte. Néanmoins, comme sur surface sèche, la pente la plus faible est obtenue pour 60 % HR, ce qui correspond aussi au nombre de gouttes le plus faible.

Les nombres maximums de gouttes pour les surfaces immergées une et deux semaines ont pu être calculés. Ils sont donnés dans le tableau 4.3. La diminution de l'angle de contact ϑ avec l'immersion (une et deux semaines) ne provoque pas forcément l'accroissement du nombre de gouttes, comme le prévoit l'augmentation de J_{het} avec l'angle de contact [88]. En effet, les valeurs du tableau 4.3 sont globalement moins élevées que celles obtenues pour les échantillons immergés deux jours. Pour une et deux semaines d'immersion, la coalescence étale fortement les gouttes, elles occupent ainsi une large zone, diminuant l'espace libre pour la formation de nouvelles

4.3. Transition d'une condensation sous forme de gouttes à une condensation en film par la présence d'eau sur la surface du polycarbonate

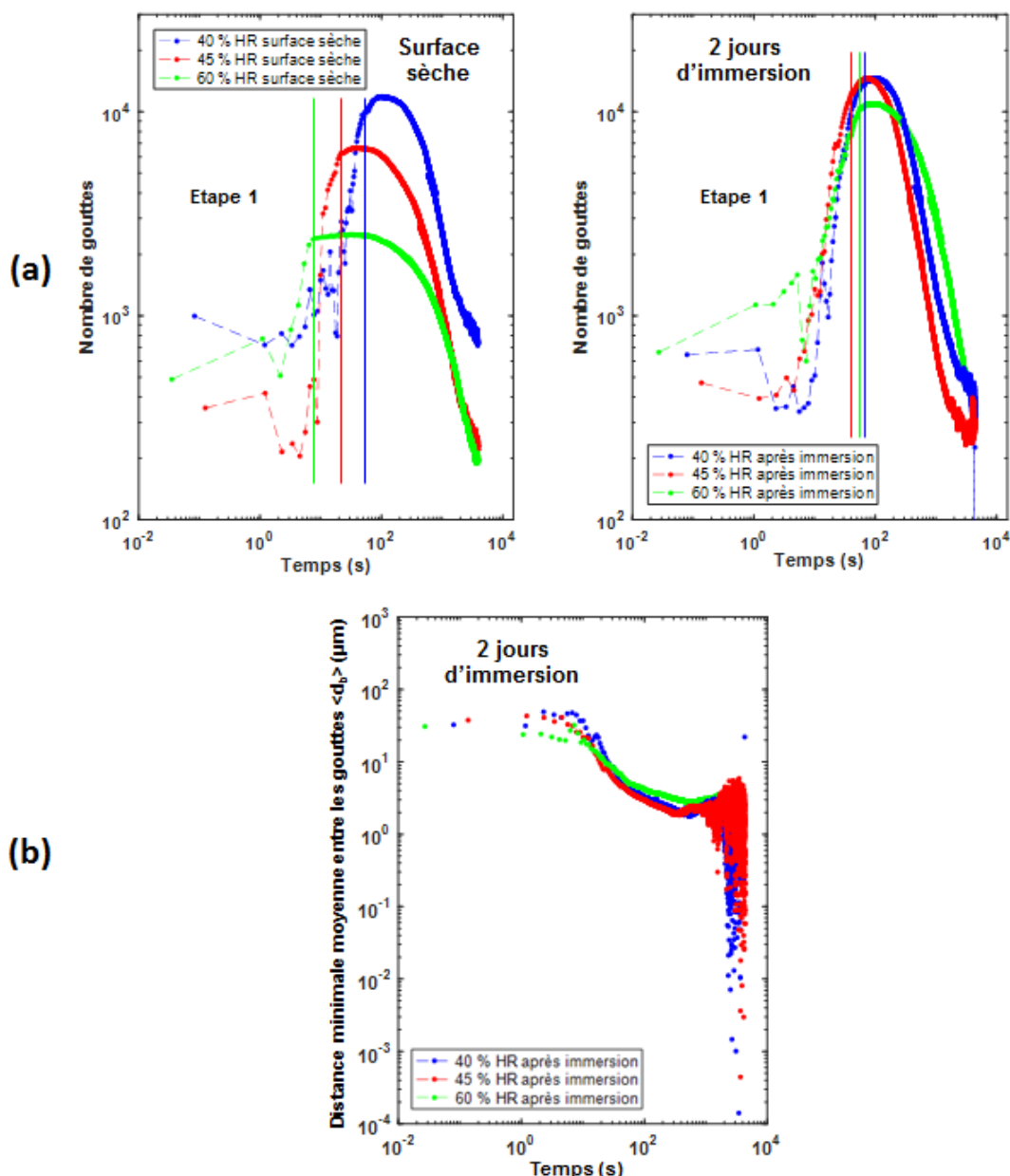


FIGURE 4.14 – (a) Nombre de gouttes mesuré sur surface sèche et sur surface immergée deux jours pour plusieurs humidités (40 %, 45 % et 60 %). (b) Distance minimale moyenne intergoutte mesurée sur surface immergée deux jours pour plusieurs humidités (40 %, 45 % et 60 %).

gouttes. De plus, rapidement de grosses gouttes apparaissent au niveau des défauts, très présents sur ces surfaces. Ces dernières inhibent la nucléation autour d'elles. Ces phénomènes sont illustrés figure 4.16 avec les images prises 1 minute et 17 secondes après l'apparition des premières gouttes. L'humidité relative continue d'impacter le nombre de gouttes. Il y a toujours moins de gouttes pour 60 % HR.

Rapidement, les gouttes deviennent indétectables. A partir de ce moment, l'étude des immersions d'une et deux semaines n'a été réalisée que pour 40 % HR, les deux autres valeurs d'humidité relative présentant les mêmes caractéristiques. La figure 4.13 montre les images de condensation obtenues à 40 % HR pour une et deux semaines

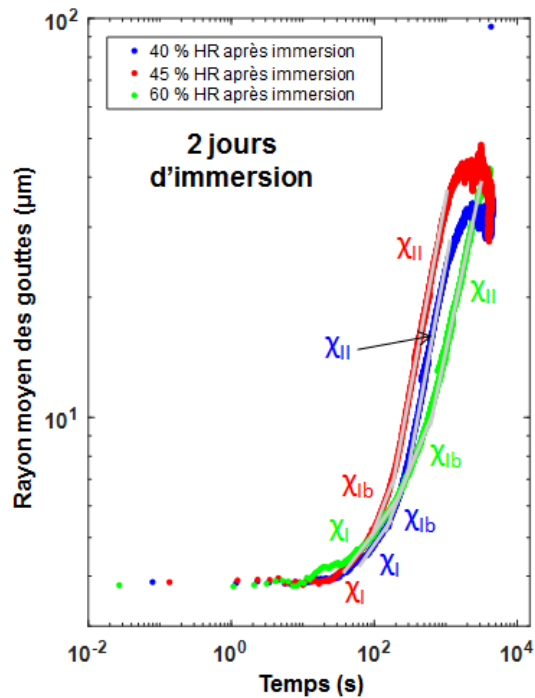


FIGURE 4.15 – Rayon moyen des gouttes mesuré sur surface sèche et sur surface immergée deux jours pour plusieurs humidités relatives (40 %, 45 % et 60 %).

d'immersion. Sur ces images, les gouttes ne sont pas hémisphériques. Les gouttes sont étalées et la surface de recouvrement est élevée. Après un certain temps, des films sont observés.

Nombre maximum de gouttes	40 % HR	45 % HR	60 % HR
1 semaine	16570	10280	8775
2 semaines	11490	12580	10120

TABLE 4.3 – Tableau du nombre de gouttes pour des surfaces de polycarbonate immergées une et deux semaines.

La formation de ces films s'explique par la diminution de l'angle de contact et par la présence de cloques, observée à partir d'une semaine d'immersion. Ces cloques créent des sites de nucléation préférentiels et des points d'ancrage (voir figures 4.11 et 4.12) [83]. Ces points d'ancrage limitent la relaxation des gouttes. La relaxation permet à une goutte nouvellement coalescée de récupérer sa forme de calotte sphérique [2, 117]. Avec l'altération de la relaxation, la surface de recouvrement augmente et, après plusieurs coalescences, les gouttes perdent leur forme hémisphérique pour former des flaques. Quand ces flaques coalescent, un film liquide uniforme peut être obtenu.

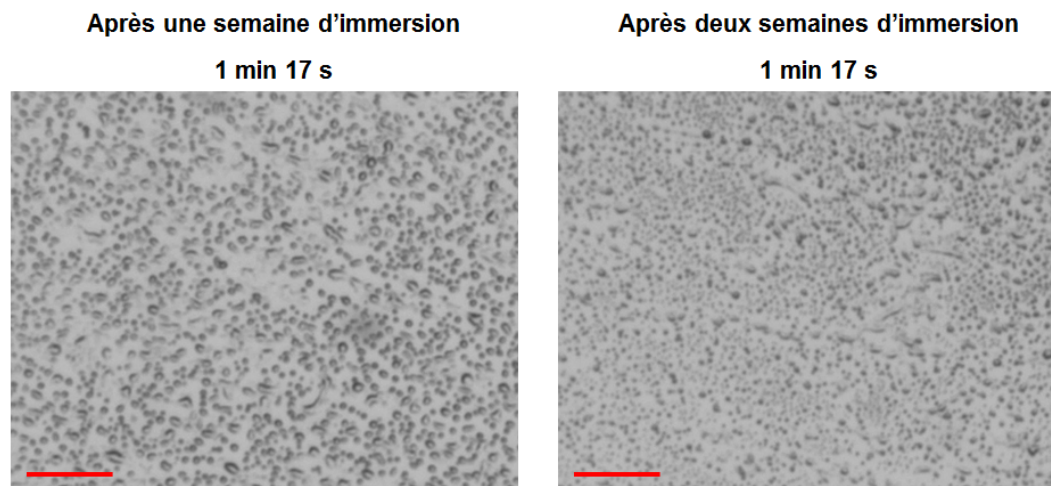


FIGURE 4.16 – Photographies illustrant l'étalement des gouttes et la formation rapide de grosses gouttes au niveau des défauts de surface pour des échantillons de polycarbonate immergés une et deux semaines. Les images ont été prises 1 minute et 17 secondes après l'apparition des premières gouttes. Les défauts de surfaces servent de sites de nucléation. Ils sont donc masqués par les gouttes. La barre d'échelle fait 200 μm .

Conclusion

Les propriétés de surface du polycarbonate changent rapidement lorsque ce dernier est en contact avec de la buée. Dans un premier temps, la croissance des gouttes de buée provoque le dépôt de particules sur la surface. Celles-ci créent de nouveaux sites de nucléation, augmentant le nombre de gouttes observées. Ce nombre de gouttes croissant, combiné à la stabilisation de la température de la surface de condensation, accélère l'apparition de la coalescence, ce qui augmente la vitesse de croissance des gouttes.

La chimie et la topographie du polycarbonate soumis, de manière prolongée, à l'eau liquide sont modifiées au bout de quelques jours. La surface devient plus hydrophile et présente des cloques. Ces deux phénomènes augmentent l'étalement des gouttes, jusqu'à l'obtention d'un film liquide.

Les modifications du polycarbonate étudiées sont dues à l'accélération du vieillissement du matériau par contact avec l'eau liquide. Durant leur utilisation, les vitres de phares automobile sont aussi soumises à la présence d'eau. Les gouttes de buée sur les vitres vont donc progressivement s'étaler. Ce résultat, qui semble prometteur, n'est pas applicable comme traitement antibuée car le polycarbonate vieilli perd aussi ses propriétés mécaniques et sa transparence. Cet étalement des gouttes préconise néanmoins un traitement topographique de type hydrophile, c'est-à-dire favorisant la formation d'un film liquide homogène. En effet, en vieillissant la vitre d'un phare tend naturellement à être recouverte par un film d'eau condensée, ce qui accentuera les effets du traitement topographique. En revanche, un traitement hydrophobe perdra en performance.

Dans les prochains chapitres, différentes texturations de surface vont être étudiées afin de connaître leur impact sur la formation des gouttes de buée. L'objectif est d'obtenir une surface favorisant la formation d'un film liquide uniforme, pour que le vieillissement du polycarbonate ne perturbe pas l'efficacité du traitement.

Chapitre 5

Contrôle du comportement de la buée par texturation micrométrique positive et négative

Introduction

Le comportement de la buée sur surfaces de polycarbonate lisses a été étudié dans les chapitres précédents (chapitres 3 et 4). La buée forme un ensemble de gouttes d'eau interagissant entre elles. Sur une surface sèche (qui ne contient pas d'eau absorbée) et non vieillie par la présence antérieure d'eau, les gouttes sont hémisphériques (voir chapitre 3), alors que les surfaces de polycarbonate soumises à l'eau liquide sont rapidement modifiées, ce qui provoque l'étalement des gouttes. Ces gouttes perdent leur forme hémisphérique et tendent vers la formation d'un film liquide.

L'objectif de la texturation de surface est de faire varier le comportement des gouttes de buée, afin d'accélérer leur évacuation (traitement hydrophobe) ou de transitionner vers une condensation en film liquide (traitement hydrophile). La formation d'un film est pertinente pour des polymères absorbant l'eau, comme le polycarbonate. En se gorgeant d'eau, ces polymères deviennent plus hydrophiles et tendent naturellement vers une condensation en film. Le traitement topographique et le comportement de ces polymères sont donc complémentaires.

Il existe plusieurs moyens de texturer des surfaces, chacun d'eux ayant ses avantages et ses inconvénients. Cette diversité offre des possibilités de texturation énormes. Cependant, dans notre cas, les moyens de texturation utilisés doivent être industrialisables, ce qui limite grandement les possibilités. Les moyens de texturation utilisés doivent permettre la fabrication d'un grand nombre de pièces à moindre coût et en un minimum de temps. Pour réaliser cela, nous avons opté pour une méthode de texturation indirecte. Elle consiste à texturer un moule d'injection plastique, puis à utiliser ce moule pour injecter les pièces finales directement texturées. Les textures formées sur les pièces sont alors les répliques des textures réalisées sur le moule.

Les moyens industrialisables retenus pour la texturation des moules sont le laser femtoseconde et le micro-usinage. Ces deux moyens permettent de réaliser des motifs de taille supérieure au micromètre. Deux types de motifs vont être étudiés dans ce chapitre : des réseaux carrés de plots (appelés textures positives) et des réseaux carrés de cavités (appelés textures négatives). Le laser permet aussi de structurer les surfaces avec des motifs submicroniques. Ces textures vont être observées dans ce chapitre, mais elles seront analysées en détail dans le chapitre 6.

Les texturations modifient la transparence de la surface. Les motifs micrométriques réalisés sont visibles à l'œil nu et opacifient la surface. Ce type de texturations n'est donc pas applicable sur des optiques de phares. Il altérerait l'aspect transparent des vitres. De fait, aujourd'hui, il est très difficile de produire des structures invisibles à l'œil nu avec des moyens facilement industrialisables. Les textures de ce chapitre sont donc destinées à la compréhension de la modification des mécanismes de condensation par texturation.

Une brève description de la croissance d'un ensemble de gouttes doit être rappelée, pour appréhender ce chapitre [10, 99, 67, 108, 29]. Dans un premier temps, les gouttes nucléent sur la surface. Elles croissent par apport direct de vapeur d'eau présente dans le milieu ambiant. Elles suivent alors la loi de croissance : $\langle R \rangle \sim t^{1/3}$, avec $\langle R \rangle$ le rayon moyen de l'ensemble des gouttes étudiées. Une fois suffisamment grosses, les gouttes entrent en contact et coalescent. Leur vitesse de croissance augmente et suit la loi : $\langle R \rangle \sim t$. Les gouttes les plus volumineuses vont ensuite déperler et libérer des zones, dans lesquelles de nouvelles gouttes vont nucléer. Cette dernière étape ne sera pas traitée dans ce chapitre. Pour plus d'informations, on pourra consulter le chapitre 3.

Ce chapitre se divise en quatre sections : la première détaille la procédure expérimentale utilisée. La deuxième section traite des texturations positives et les deux autres des texturations négatives. Les trois dernières sections citées décrivent le processus de texturation utilisé puis analysent les effets des texturations sur la formation et la croissance des gouttes.

5.1 Description de la procédure expérimentale

Les différentes texturations sont réalisées sur polycarbonate. Des réseaux de plots ou de cavités sur des surfaces de faible rugosité sont créés. La rugosité des surfaces sans texturation est semblable à celle des surfaces utilisées dans les chapitres 3 et 4. La rugosité des surfaces avant texturation a été mesurée par microscopie à force atomique (NanoscopeV Nanoman, Bruker Corporation), à trois endroits différents sur trois échantillons du même lot. Les profils obtenus ont été analysés à l'aide du logiciel Altimap de chez DigitalSurf. Les paramètres de rugosités mesurés sont dans le tableau 5.1. En complément des analyses topographiques, les propriétés de mouillage des surfaces ont aussi été analysées. Comme dans les autres chapitres, dix gouttes de 1 μl ont été déposées pour obtenir l'angle de contact ϑ . L'hystérèse de mouillage $\Delta\vartheta$ a aussi été mesurée sur dix gouttes, par ajout de liquide dans la goutte (angle d'avancée ϑ_a) et par évaporation (angle de reculée ϑ_r). Les résultats sont donnés dans le tableau 5.1.

Pour étudier les textures de ce chapitre, des essais de condensation ont été réalisés avec le dispositif expérimental décrit dans le chapitre 1. L'air de l'enceinte est régulé à 45 ± 1.6 % d'humidité relative et à une température de 30 ± 2.5 °C. La surface de l'échantillon est refroidie à 1 °C sous la température du point de rosée. Les détails du calcul de ce point sont donnés dans le chapitre 1, section 1.1.4. La formation de gouttes est suivie par l'acquisition et le traitement d'une séquence d'images prises à 1 Hz. Ces images font approximativement 3.3×2.7 mm² et permettent la détection de gouttes de diamètre 5 pixels ($=6.7 \pm 0.2$ μm) ou plus.

Dans ce chapitre, les analyses réalisées à partir des images sont majoritairement qualitatives. En effet, il est très difficile d'y différencier un plot ou une cavité d'une goutte d'eau. Le traitement d'images (chapitre 2) ne parvient donc pas à détecter les gouttes, celles-ci se confondent avec les plots ou les cavités. Il est possible de

supprimer les plots et les cavités artificiellement, en utilisant la première image de la séquence comme masque. Cette image ne présente pas de goutte, seulement les motifs texturés. Ces derniers sont détectés et soustraits à toutes les autres images de la série. Les résultats obtenus sont trop approximatifs pour que cette méthode puisse être retenue. Les gouttes sur les plots ou dans les cavités sont supprimées. De plus, les gouttes ont tendance à encercler les plots ou les cavités, ce qui déforme les motifs, qui ne sont plus entièrement supprimés par le masque. Les morceaux de plots ou de cavités restants sont alors considérés comme des gouttes. Supprimer entièrement les motifs déformés est possible, mais cela supprime aussi les gouttes autour d'eux. La perte d'information occasionnée n'est pas acceptable. D'autres méthodes, moins précises, vont être utilisées au cours de ce chapitre pour permettre de différencier les différentes dynamiques de condensation obtenues en fonction des texturations.

5.2 Les texturations positives ou plots

Dans cette section, seuls des réseaux carrés de plots sont étudiés. Leurs effets sur le comportement d'un ensemble de gouttes vont être analysés dans leur globalité, puis l'impact des dimensions de ces réseaux va être observé.

5.2.1 Elaboration de réseaux de plots

Les réseaux de plots sont réalisés par texturation indirecte. Cette méthode consiste à texturer un moule puis l'utiliser comme modèle pour répliquer des pièces [166, 165]. La méthode retenue est l'injection plastique. Le moule utilisé présente une partie amovible appelée insert. Le moule et l'insert sont en acier X105CrMo17. Cet insert est texturé puis placé dans le moule pour obtenir une pièce en polycarbonate présentant une zone texturée avec la réplique des motifs de l'insert. Ce processus permet, une fois le moule en place, de produire un grand nombre de pièces à une cadence élevée [166, 165]. Pour injecter les échantillons, une presse Demag Microsystem de 35 tonnes de capacité de fermeture a été utilisée.

La texturation des inserts a été faite avec un laser femtoseconde. Les inserts ont été préalablement polis miroir, comme décrit dans les chapitres 3 et 4. Puis, le laser a été utilisé pour réaliser des réseaux de cavités. Après réplification, ces cavités forment des plots sur les pièces en polycarbonate. La figure 5.1 montre les cavités des inserts et les plots en polycarbonate correspondants. Le faisceau laser utilisé était gaussien, les plots forment donc des structures arrondies, comme le montre la figure 5.1.

Tous les réseaux étudiés possèdent des plots de diamètre identique, environ 50 μm . Ce sont les espacements entre les plots et leur hauteur qui varient. Les espacements sont approximativement compris entre 10 μm et 100 μm et la hauteur varie entre 10 μm et 20 μm environ. Pour obtenir ces structures, le laser de longueur d'onde 1030 nm avait une durée d'impulsion d'environ 500 fs. La gamme de fréquences de répétition des impulsions utilisées s'étalait entre 31.25 kHz et 83.30 kHz et les puissances mises en œuvre pour les différentes textures allaient de 37 mW à 475 mW.

Les différentes configurations de texture ont été analysées par interférométrie optique (GT-K1 de chez Bruker). Afin d'accroître la résolution en z , une lumière monochromatique verte a été utilisée. Les profils 3D obtenus sont traités à l'aide du logiciel AltiMap. Le diamètre, la hauteur des plots et l'espacement entre deux plots successifs ont été précisément mesurés. Pour une texturation donnée, ces mesures sont effectuées sur trois échantillons d'une même série. Sur chacun d'eux, trois mesures sont prises aux endroits encadrés en rouge sur la figure 5.2. Six configurations ont été

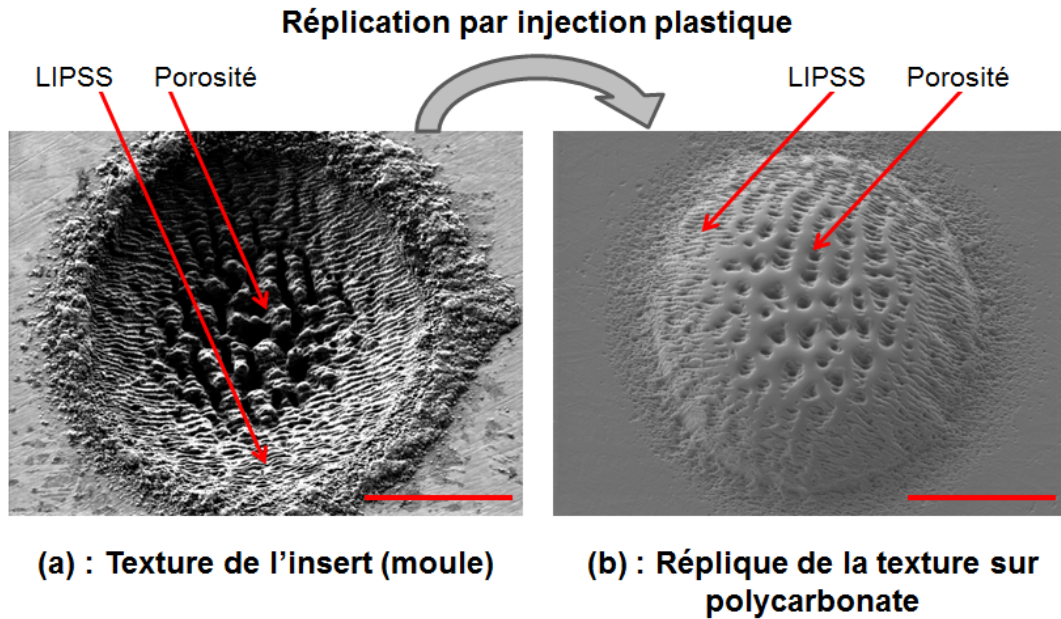


FIGURE 5.1 – Images MEB d'une texture d'un moule utilisé et de sa réplique en polycarbonate. Les surfaces ont été inclinées à 20° pour prendre les images. La configuration illustrée est celle de l'échantillon texturé avec le réseau carré de plots P3, décrite dans le tableau 5.1 et correspondant à un diamètre de plot de $50.1 \pm 1.1 \mu\text{m}$, à des espacements (bord à bord) entre plots de $49.1 \pm 1.6 \mu\text{m}$ et à une hauteur de plot de $10.0 \pm 0.5 \mu\text{m}$. L'image (a) a été prise sur le moule en acier et l'image (b) a été prise sur l'échantillon de polycarbonate obtenu par réplique du moule imagé en (a). La barre d'échelle est de $20 \mu\text{m}$.

étudiées. Leurs mesures topographiques sont données dans le tableau 5.1. Les espacements, les diamètres et les hauteurs mesurés sont proches des valeurs de consigne. La texturation des inserts et la réplique permettent de réaliser des textures précises. En revanche, comme attendu, les six textures altèrent la transparence de la surface (voir figure 5.2).

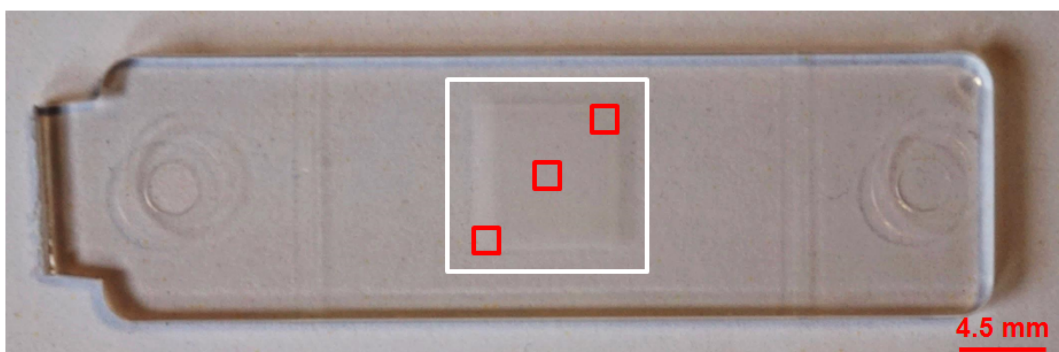


FIGURE 5.2 – Photographie d'un échantillon de polycarbonate texturé avec un réseau carré de plots. Ce réseau correspond à l'échantillon P4 décrit dans le tableau 5.1. La zone texturée est encadrée en blanc et les zones observées à l'interféromètre optique sont encadrées en rouge. La barre d'échelle est de 4.5 mm.

Les textures ont aussi été observées au microscope électronique à balayage (MEB FEG MIRA3, Tescan) afin d'obtenir un visuel. Des exemples sont donnés figure 5.3.

5.2. Les texturations positives ou plots

Echantillon	Diamètre plots φ_p (μm)	Espace entre plots s_p (μm)	Hauteur plots h_p (μm)	Rugosité selon Wenzel r_w	Angle de contact θ ($^\circ$)	Angle d'avancée θ_a ($^\circ$)	Angle de reculée θ_r ($^\circ$)	Hystérèse $\Delta\theta$ ($^\circ$)
P1	49.4 \pm 1.1	10.9 \pm 0.8	9.9 \pm 0.4	1.09 \pm 0.02	100 \pm 6	106 \pm 2	26 \pm 4	80 \pm 6
P2	50.2 \pm 0.6	19.5 \pm 1.2	9.8 \pm 0.3	1.06 \pm 0.01	103 \pm 3	101 \pm 2	38 \pm 5	63 \pm 7
P3	50.1 \pm 1.1	49.1 \pm 1.6	10.0 \pm 0.5	1.03 \pm 0.01	89 \pm 3	96 \pm 3	64 \pm 8	32 \pm 11
P4	52 \pm 1.3	49.4 \pm 1.6	18.5 \pm 1.9	1.11 \pm 0.04	96 \pm 3	105 \pm 2	31 \pm 6	74 \pm 8
P5	50.3 \pm 0.7	98.1 \pm 1.5	9.7 \pm 0.5	1.01 \pm 0.00	86 \pm 2	88 \pm 5	53 \pm 3	35 \pm 8
P6	50.5 \pm 1.3	102 \pm 1.4	17.1 \pm 2.7	1.04 \pm 0.02	84 \pm 4	94 \pm 3	38 \pm 4	56 \pm 7
Non texturé	$S_q=10.4\pm 4.0$ nm et $S_a=8.3\pm 3.3$ nm				87 \pm 2	90 \pm 3	48 \pm 6	42 \pm 9

TABLE 5.1 – Tableau donnant la topographie et les résultats de mouillage des six réseaux carrés de plots et de la surface non texturée.

Ces images montrent une sous-structuration des plots. Les bords des plots présentent des vaguelettes et les sommets des plots les moins hauts ($\approx 10 \mu\text{m}$) sont poreux. Cette seconde échelle de texturation est formée au moment de la texturation des inserts (voir figure 5.1). L'interaction laser-matière crée des structures pouvant prendre plusieurs formes. Dans ce cas, le fond des cavités de l'insert a été recouvert de pores et les bords de vaguelettes, aussi appelées ripples ou LIPSS (Laser-Induced Periodic Surface Structures). Seuls les plots hauts de $10 \mu\text{m}$ présentent des porosités, car les autres ne sont pas parfaitement répliqués. Le polycarbonate n'a pas atteint le fond des cavités lors de la réplication. La présence des sous-structures est confinée au niveau des motifs, ainsi leur impact sur le contrôle de la buée est très limité par rapport à celui du réseau de plots. Cette sous-texturation ne sera donc pas détaillée.

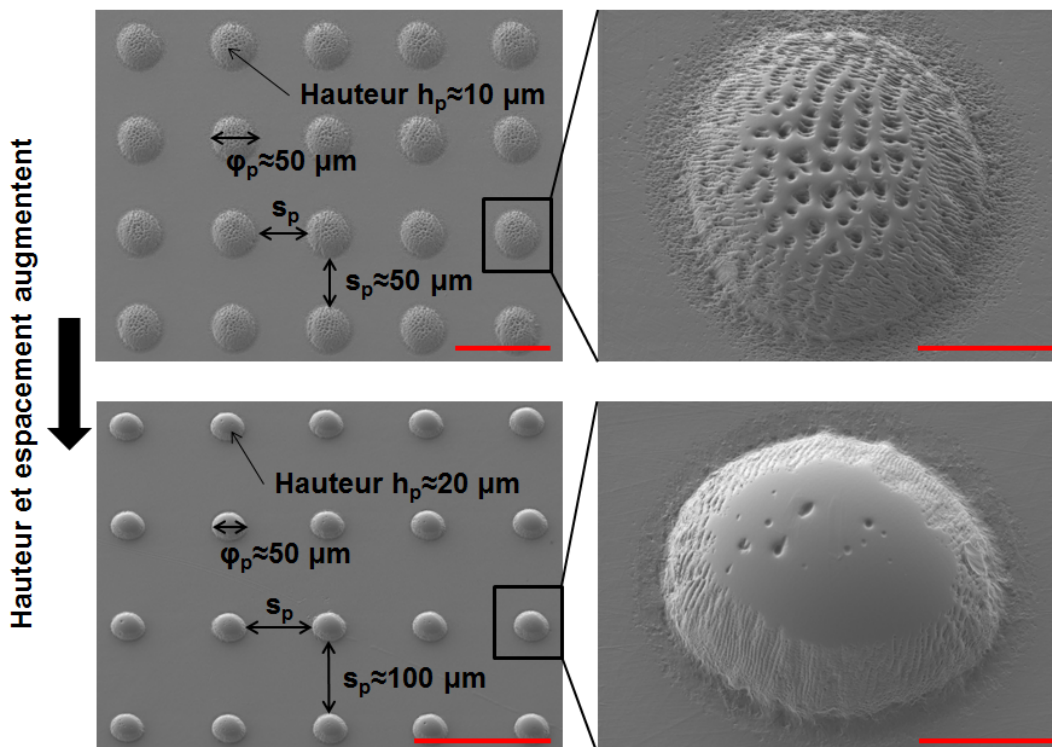


FIGURE 5.3 – Images MEB des textures P3 ($\varphi_p \approx 50 \mu\text{m}$, $s_p \approx 50 \mu\text{m}$ et $h_p \approx 10 \mu\text{m}$) et P6 ($\varphi_p \approx 50 \mu\text{m}$, $s_p \approx 100 \mu\text{m}$ et $h_p \approx 20 \mu\text{m}$). Les surfaces ont été inclinées à 20° pour prendre les images. Les barres d'échelle des images de gauche sont de $100 \mu\text{m}$ et celles des images de droite sont de $20 \mu\text{m}$.

Comme sur les surfaces lisses avant texturation, dix gouttes de 1 μl ont été déposées pour obtenir l'angle de contact ϑ et les angles d'avancée ϑ_a et de reculée ϑ_r , formant l'hystérèse de mouillage $\Delta\vartheta$. Les valeurs obtenues sont dans le tableau 5.1.

La texturation augmente l'angle de contact par rapport à la surface non texturée. Visuellement, sur les réseaux de plots, les gouttes déposées semblent imprégner les texturations. Elles sont dans un état Wenzel (voir partie bibliographique I, section « Modèle de Wenzel ») [171]. L'angle de contact semble augmenter avec la rugosité, ce qui se confirme en calculant le rapport entre l'aire de la surface réelle et l'aire de la surface apparente (rugosité selon Wenzel r_w). Les angles augmentent avec r_w , et donc avec l'augmentation de la hauteur des plots et la diminution de leur espacement. La présence plus importante de plots augmente l'ancrage des gouttes au moment de leur dépôt et limite leur étalement. Pour les mêmes raisons, la présence de plots augmente aussi l'hystérèse de mouillage.

5.2.2 Contrôle de l'organisation des gouttes de buée par la présence de plots

La condensation sur des réseaux de plots a déjà été examinée dans la littérature, notamment par Narhe et al. [118, 120, 184, 180]. Leurs études ont, pour la plupart, été réalisées sur des surfaces fortement hydrophobes. Le polycarbonate non texturé, cité dans ce manuscrit, ayant un angle de contact de $87 \pm 2^\circ$ (10 gouttes de 3 μl), il est moins hydrophobe que les surfaces utilisées dans la littérature. Ainsi, il est intéressant d'étudier les effets d'une telle texturation sur la surface de ce polycarbonate.

Comme décrit par Narhe et al. (2007) [118] et expliqué dans la partie I, les gouttes commencent par apparaître sur toute la surface, sans tenir compte des texturations (étape 1 figure 5.4). En effet, elles ne perçoivent pas les textures, car elles sont trop petites face à la dimension des motifs. Les gouttes croissent d'abord sans coalescence, puis cette dernière débute. Les gouttes sont majoritairement localisées autour des plots, en contact ou non avec eux. Peu de gouttes restent sur le sommet des plots. Ces dernières coalescent le plus souvent avec les gouttes sur les bords des plots et libèrent ainsi les sommets. Les gouttes en contact avec un plot sont donc principalement autour d'eux, en contact avec les bords (comme le montre la figure 5.4 avec les images prises au microscope des étapes 1 et 2). En grossissant, ces gouttes vont former des ponts. Les ponts sont des gouttes liant au moins deux plots entre eux. Pour commencer, les ponts relient simplement deux plots (étape 2 figure 5.4), puis ils vont être en contact avec trois et quatre plots (étape 3 figure 5.4). Ces gouttes vont ensuite croître et passer au-dessus des plots (étape 4 figure 5.4). A partir de ce moment, l'influence des plots est réduite. Plus les gouttes grossissent, plus l'impact des plots diminue. Ainsi, comme l'ont expliqué Narhe et al., ce genre de texturations n'impacte que les gouttes dont la taille est similaire à celle des motifs [118]. Les gouttes retrouvent une forme sphérique, mais leur ligne triple reste toujours légèrement ancrée sur les plots, ce qui ne facilite pas le déperlement des gouttes.

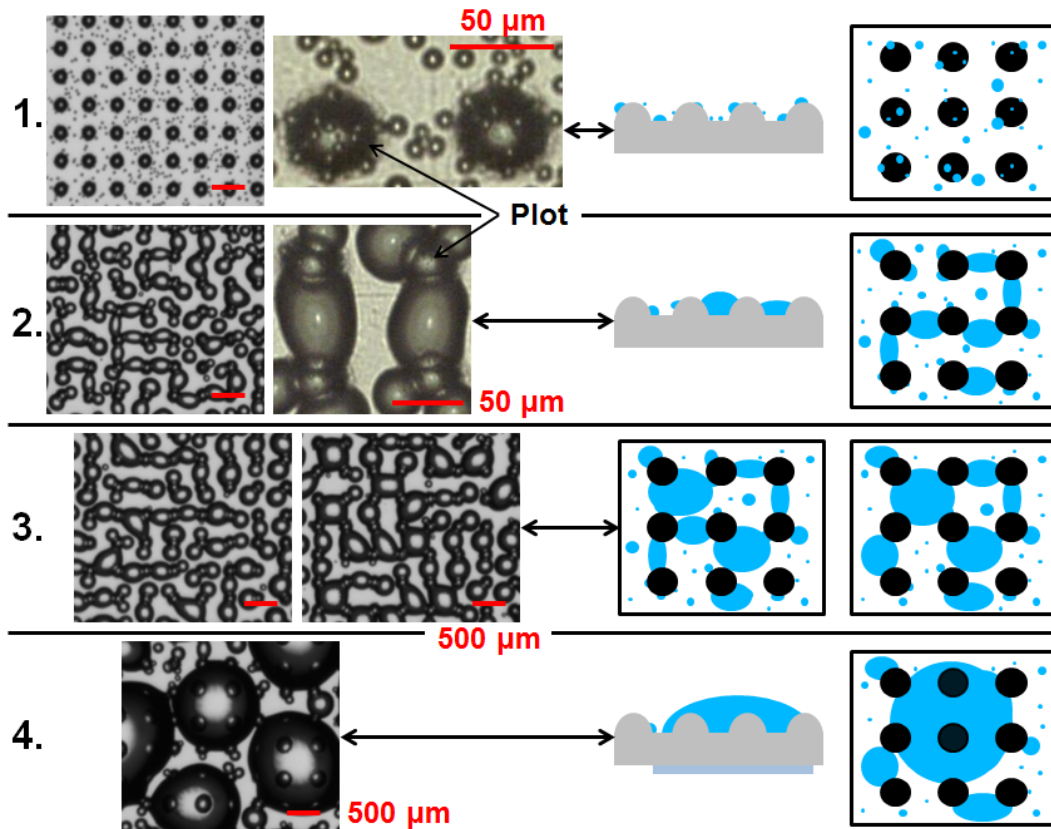


FIGURE 5.4 – Diagramme détaillant les étapes de la condensation d'un ensemble de gouttes sur réseau carré de plots. Les illustrations sont tirées de l'étude de l'échantillon P4. Les images dézoomées sont des images brutes obtenues avec le diapositif expérimental décrit dans le chapitre 1. Leur barre d'échelle fait 500 µm. Les deux images zoomées sont obtenues à l'aide d'un microscope optique. Leur barre d'échelle fait 50 µm.

5.2.3 Impact de l'espacement entre les plots et de leur hauteur

Les étapes de croissance d'un ensemble de gouttes condensées sur un réseau carré de plots sont maintenant connues. Or, en fonction de la configuration du réseau, la cinétique de croissance est modifiée. Déterminer la dynamique de condensation par le suivi du nombre de gouttes et par le calcul du rayon moyen des gouttes n'est pas faisable avec ce type de texture. Les gouttes et les plots ne sont pas différenciables numériquement. Pour estimer la cinétique de condensation en fonction de la texturation, les temps d'apparition de cinq événements caractéristiques (correspondant, pour la plupart, aux étapes décrites dans la section 5.2.2) ont été mesurés à l'aide des images brutes obtenues lors des essais de condensation. Les différents événements sont illustrés avec les images des figures 5.5 et 5.6. Le premier événement correspond à la première coalescence, qui, à titre de comparaison, est aussi donnée pour une surface non texturée. Ensuite survient la détection du premier pont entre deux plots (deuxième événement), entre trois plots (troisième événement) et entre quatre plots (quatrième événement). Le dernier événement est le recouvrement d'un plot par une goutte (c'est-à-dire lorsqu'une goutte passe au-dessus d'un plot). A travers ces cinq moments, l'effet de l'espacement et de la hauteur des plots sur la cinétique de condensation est observé. Ces études sont données figure 5.5 et 5.6. Ces deux figures

présentent, sous forme de deux graphiques, le temps d'apparition des différents événements en fonction de l'espacement entre les plots et de leur hauteur. Sur chaque figure, le graphique de gauche donne la chronologie générale des événements et celui de droite permet de suivre chaque événement et de comparer leur temps d'apparition en fonction de l'espacement ou de la hauteur.

Chaque mesure n'a été effectuée qu'une seule fois. Ainsi, les valeurs mesurées peuvent aller à l'encontre des tendances. Mais cela peut être attribué au caractère aléatoire de l'évolution des figures de condensation.

L'espacement entre les plots

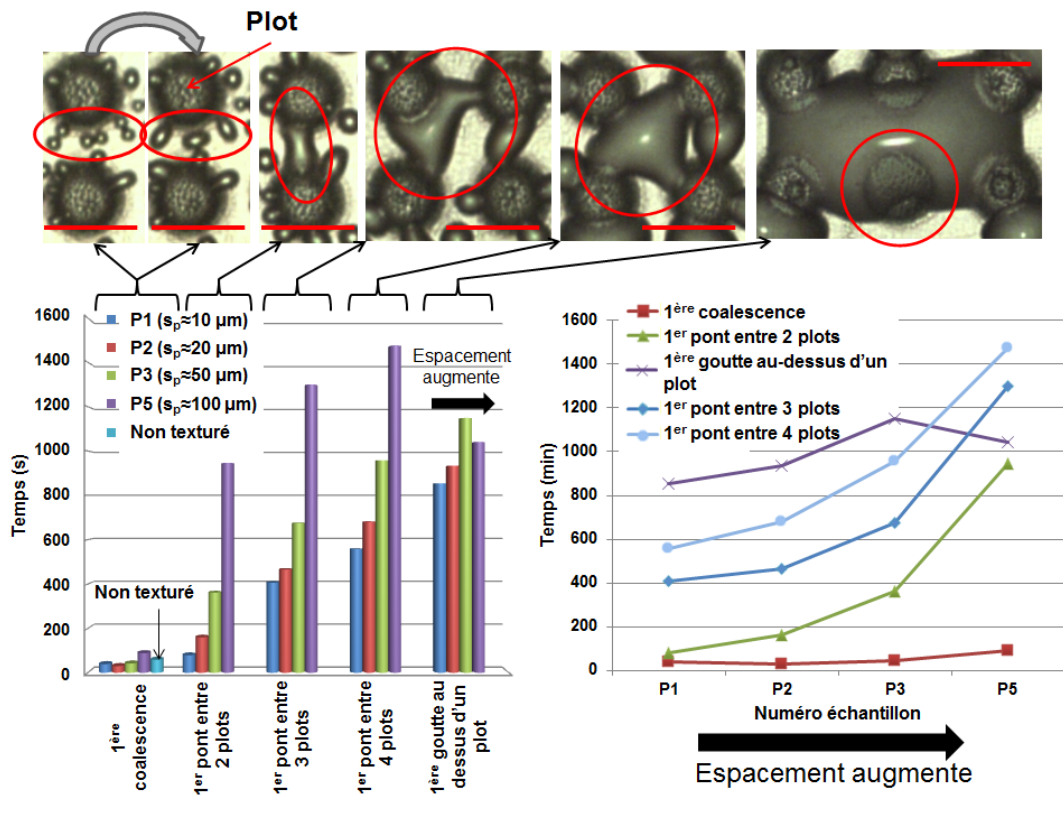


FIGURE 5.5 – Graphiques décrivant la cinétique de condensation d'un ensemble de gouttes sur différents réseaux carrés de plots, dont l'espacement entre les motifs varie. Les temps d'apparition de cinq événements, décrits dans le texte, sont étudiés afin d'estimer la cinétique de condensation. Les images sont obtenues par l'observation au microscope optique de l'échantillon P2. Leur barre d'échelle fait 50 μm.

Les texturations étudiées figure 5.5 ont les mêmes hauteurs, mais présentent des espacements entre les plots différents. D'après la figure 5.5, plus l'espacement entre les plots augmente, plus la cinétique est lente. En effet, la tendance est au retard de l'apparition des ponts et du recouvrement des plots avec l'augmentation de l'espacement. En revanche, la première coalescence ne dépend pas de la configuration des plots. Les gouttes ne sont pas encore affectées par ces derniers (voir section 5.2.2). Le retard des événements suivants est logique, car plus les plots sont écartés, plus les gouttes doivent être grosses pour les relier. Les ponts se forment donc de plus en plus tard.

Le recouvrement d'un plot ne devrait pas dépendre de l'espacement entre les plots, mais plutôt de leur hauteur. Or, la formation d'un pont étale les gouttes. Elles perdent en hauteur et gagnent en surface. En retardant la formation de ponts, l'étalement induit est aussi retardé, ce qui provoque un retard du recouvrement des plots. Cependant, si la formation des ponts est trop retardée (ce qui est le cas avec l'échantillon P5), certaines gouttes ne forment pas de pont et passent plus rapidement au-dessus d'un plot.

La hauteur des plots

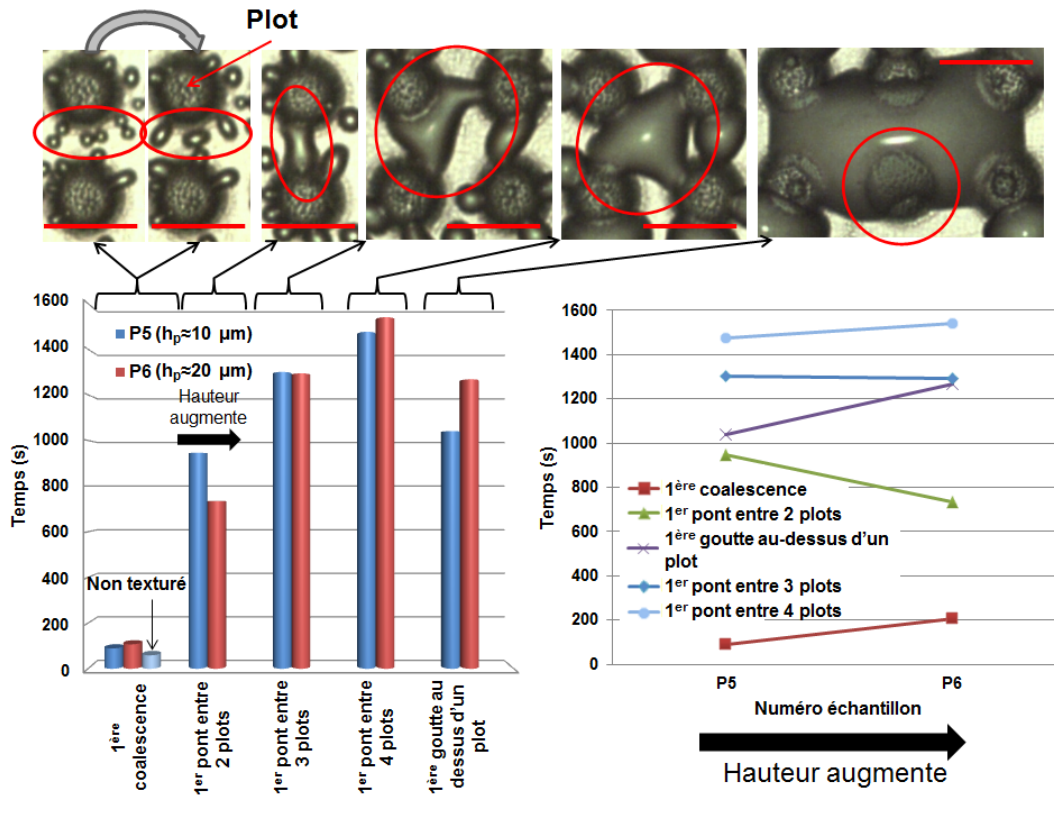


FIGURE 5.6 – Graphiques décrivant la cinétique de condensation d'un ensemble de gouttes sur différents réseaux carrés de plots, dont la hauteur des motifs varie. Les temps d'apparition de cinq événements, décrits dans le texte, sont étudiés afin d'estimer la cinétique de condensation. Les images sont obtenues par l'observation au microscope optique de l'échantillon P2. Leur barre d'échelle fait $50 \mu\text{m}$.

La figure 5.6 montre le suivi des cinq événements pour des réseaux de plots de même espacement et de hauteur variable. L'apparition des quatre premiers événements ne semble pas dépendre de la hauteur. Aucune variation notable des temps d'apparition n'est observée. En effet, la première coalescence ne dépend pas des textures et les gouttes formant des ponts s'ancrent sur les bords des plots et non au niveau de leur sommet. La hauteur des plots n'a donc aucune influence. En revanche, plus les plots sont hauts, plus leur recouvrement est tardif. La goutte doit grossir davantage pour recouvrir un plot plus haut.

La variation de hauteur des plots n'influe pas la formation des ponts, tant que la hauteur est suffisamment importante pour piéger la ligne triple des gouttes et ainsi permettre la création des ponts. Si cet ancrage n'a pas lieu, à cause, par exemple, d'une hauteur de plot trop faible, la cinétique de condensation évolue.

5.3 Les texturations négatives ou cavités

Dans cette section, les texturations sont négatives. Pour pouvoir les comparer aux structures positives de la section précédente, ces textures forment des réseaux carrés de cavités.

5.3.1 Elaboration de réseau de cavités

Les cavités sont usinées par microforage. Un foret de diamètre 50 μm est utilisé pour directement creuser les cavités dans des échantillons de polycarbonate lisses. Ces cavités ont donc un diamètre identique, proche de 50 μm . L'avantage du micro-usinage par rapport au laser est la possibilité d'usiner des motifs ayant un grand rapport de forme. Le laser ne permet pas d'obtenir des cavités avec une profondeur supérieure à la largeur (rapport de forme de 1 maximum). De plus, le taux de réplcation par injection plastique n'est pas parfait, ce qui limite d'autant plus le rapport de forme. En revanche, avec le microforage, des rapports de forme de 4 ou 5 peuvent être obtenus. La profondeur des cavités formées peut atteindre environ 250 μm pour un diamètre de 50 μm . C'est pour cette raison que le microforage a été choisi pour réaliser les structures négatives. Par texturation laser puis réplcation, il est aussi possible de fabriquer des réseaux de cavités, en texturant l'insert de manière à faire ressortir un réseau de plots. Mais ces plots n'auront pas d'aussi grands rapports de forme qu'avec le microforage.

La machine de micro-usinage est à commande numérique. Il suffit de lui fournir les différentes étapes d'usinage et elle les suit automatiquement. Cette automatisation est très pratique, car pour éviter de détériorer le foret ou le polycarbonate, les vitesses de rotation et d'avance doivent être contrôlées et réduites au maximum. Ces faibles vitesses engendrent des temps d'usinage très longs. La vitesse de rotation du foret est fixée à 5000 tours. min^{-1} et l'avance à 2 mm. min^{-1} . La texturation d'une zone de moins de $2 \times 2 \text{ mm}^2$ prend environ quatre heures. Pour limiter les temps d'usinage, les dimensions de la zone texturée sont réduites au minimum. La précision en z de la microforeuse dépend du placement manuel du zéro. Ce placement génère une différence entre la consigne et la profondeur des cavités obtenue. Du faite de ce réglage manuel, une erreur sur la consigne de 10 μm est acceptée.

Le micro-usinage a été effectué sur des échantillons de polycarbonate lisse (identiques à ceux utilisés dans les chapitres 3 et 4). Le forage de ces surfaces a créé des bourrelets autour des cavités usinées. Pour les supprimer, une étape de polissage mécanique suivie d'un nettoyage des surfaces a été réalisée. A la fin de cette étape, les bourrelets ne font plus qu'1 μm de haut environ et présentent une surface aplanie. La figure 5.7 présente des images MEB de cavités avant et après polissage. Une fois les surfaces finales obtenues, la topographie a été analysée par interférométrie optique à lumière verte. Six configurations différentes ont été usinées. Les résultats sont donnés dans le tableau 5.2. Les valeurs mesurées sont proches de celles données en consigne. De plus, comme on peut le voir sur la figure 5.7, les cavités sont régulières et forment des cylindres quasi parfaits. La transparence des surfaces est altérée par la présence de cavités. L'effet est similaire à celui obtenu avec un réseau de plots (voir figure 5.2).

Les propriétés de mouillage des six configurations ont aussi été analysées. De la même manière que pour les texturations positives, les angles ϑ , ϑ_a , ϑ_r et l'hystérèse $\Delta\vartheta$ ont été mesurés. Compte tenu de la faible dimension des zones texturées, le nombre de gouttes de 1 μl déposées a été réduit. Il passe de dix pour les textures positives, à cinq dans le cas présent. Les résultats sont dans le tableau 5.2.

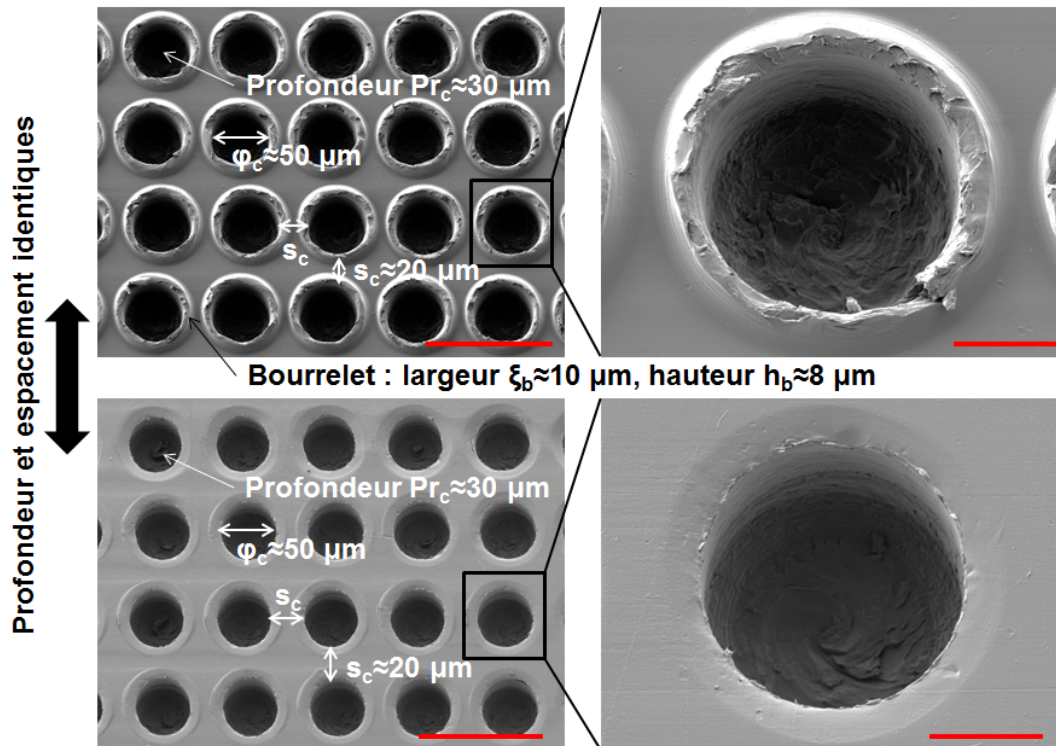


FIGURE 5.7 – Images MEB du réseau de cavités polies CP4 ($\varphi_c \approx 50 \mu\text{m}$, $s_c \approx 20 \mu\text{m}$ et $Pr_c \approx 30 \mu\text{m}$) et du réseau de cavités non polies CNP2, donné dans le tableau 5.3 ($\varphi_c \approx 50 \mu\text{m}$, $s_c \approx 20 \mu\text{m}$ et $Pr_c \approx 30 \mu\text{m}$). Les images illustrent un réseau de cavités avant et après polissage. Après polissage, les remontées de matières sont quasiment supprimées ($1 \mu\text{m}$ de haut environ). Les surfaces ont été inclinées à 20° pour prendre les images. Les barres d'échelle des images de gauche sont de $100 \mu\text{m}$ et celles des images de droite sont de $20 \mu\text{m}$.

Echantillon	Diamètre cavités φ_c (μm)	Espace entre cavités s_c (μm)	Profondeur cavité Pr_c (μm)	Pourcentage de texturation Φ (%)	Angle de contact θ ($^\circ$)	Angle d'avancée θ_a ($^\circ$)	Angle de reculée θ_r ($^\circ$)	Hystérèse $\Delta\theta$ ($^\circ$)
CP1	49.4±1.8	10.9±1.0	5.6±0.3	52.7±1.1	108±2	116±4	39±3	77±7
CP2	47.4±2.3	11.7±0.7	40.6±1.7	50.5±0.2	113±3	125±2	38±12	87±14
CP3	45.1±3.3	11.6±1.1	71.7±1.8	49.7±0.4	113±1	127±2	26±2	100±4
CP4	45.9±1.4	21.7±1.5	31.6±1.3	36.2±0.9	108±2	120±1	37±7	83±9
CP5	50.1±1.4	20.6±0.8	80.2±1.2	39.4±0.3	107±1	117±2	32±5	85±7
CP6	43.2±3.3	105.2±2.7	28.4±2.6	6.7±0.5	88±2	100±7	51±6	49±13
Non texturé	$S_q=10.4\pm 4.0 \text{ nm}$ et $S_a=8.3\pm 3.3 \text{ nm}$				88±2	91±2	44±3	47±5

TABLE 5.2 – Tableau donnant la topographie et les résultats de mouillage des six réseaux carrés de cavités et de la surface non texturée.

La texturation augmente l'angle de contact par rapport à la surface non texturée. De plus, les différents angles diminuent avec le pourcentage de texturation Φ . Contrairement à la rugosité selon Wenzel, Φ ne tient pas compte de la hauteur/profondeur des motifs. Il décrit la fraction de surface texturée. La diminution des angles peut s'expliquer par le modèle de Cassie-Baxter appliqué aux surfaces très rugueuses (voir partie

I, section « Modèle de Cassie-Baxter ») [28], pour lequel les gouttes n'imprègnent pas les aspérités. La hauteur/profondeur de ces dernières n'a donc pas d'importance. La présence de gouttes dans un état Cassie-Baxter peut souvent être visuellement vérifiée. Mais dans notre cas, il est difficile d'observer l'imprégnation des gouttes dans les cavités.

Sur ces textures, l'ancrage de la ligne triple des gouttes est important, ce qui augmente l'hystérèse par rapport à la surface lisse. En effet, la ligne triple est piégée par les cavités.

5.3.2 Contrôle de l'organisation des gouttes de buée par la présence de cavités

La croissance d'un ensemble de gouttes sur un réseau carré de cavités n'est pas la même que sur une surface lisse ou un réseau carré de plots. Cette croissance présente des caractéristiques communes aux six configurations usinées. Ces caractéristiques sont plus ou moins prononcées en fonction de la profondeur des cavités ou de leur espacement. Cinq étapes peuvent être observées. Elles sont toutes décrites dans la figure 5.8 et détaillées ci-dessous :

Étape 1 : Inhibition de la nucléation. La présence de cavités peut entraîner une inhibition momentanée de la nucléation. En effet, en fonction de la profondeur des cavités et de la densité de texturation, les cavités commencent à se remplir avant que la nucléation débute autour d'elles. La section 5.3.3 va mettre en évidence les minima de la profondeur et de l'espacement entre les cavités requis, pour observer cette étape d'inhibition. En effet, sous certaines valeurs de profondeur et d'espacement, les gouttes apparaissent au même moment sur toute la surface, aussi bien dans les cavités qu'autour d'elles. Le retard dans l'apparition des gouttes entre les cavités est aussi observé en comparant une surface texturée avec une surface non texturée. Les gouttes entre les cavités apparaissent après celles nucléées sur la surface non texturée, comme le montre la figure 5.8. Alors que les gouttes dans le fond des cavités apparaissent quasiment au même moment. Cette inhibition marque la première étape de la croissance des gouttes sur un réseau de cavités. Notre hypothèse est que le fond des cavités, comme la surface non texturée, atteint plus rapidement la température de condensation que la surface autour des cavités. La surface de polycarbonate est refroidie par l'arrière (voir chapitre 1). La présence de cavités augmente la surface d'échange avec le milieu extérieur, ce qui rend le refroidissement de la surface plus lent et donc retarde la nucléation de gouttes. Ce phénomène n'existe pas sur une surface non texturée, car rien ne limite le refroidissement. Une manière de vérifier cette hypothèse serait de réaliser une étude thermique de la propagation de la chaleur.

Étape 2 : Nucléation générale. Après un certain temps, les gouttes apparaissent normalement entre les cavités. Le remplissage des cavités suit son cours. L'apparition des gouttes sur toute la surface correspond à la deuxième étape.

Étape 3 : Fin du remplissage des cavités. La troisième étape est atteinte quand les premières cavités sont entièrement remplies.

Étape 4 : Formation de ponts. Suite au remplissage des cavités, des ponts peuvent se former. Un pont est une goutte qui relie au moins deux cavités entre elles. L'apparition des premiers ponts représente le début de l'étape quatre.

Étape 5 : Croissance des ponts. La dernière étape est la croissance des ponts, qui forment des gouttes englobant plusieurs cavités. Ces gouttes sont déformées

et très étendues. Elles suivent, en général, le contour des cavités, car leur ligne triple est piégée par le bord des motifs.

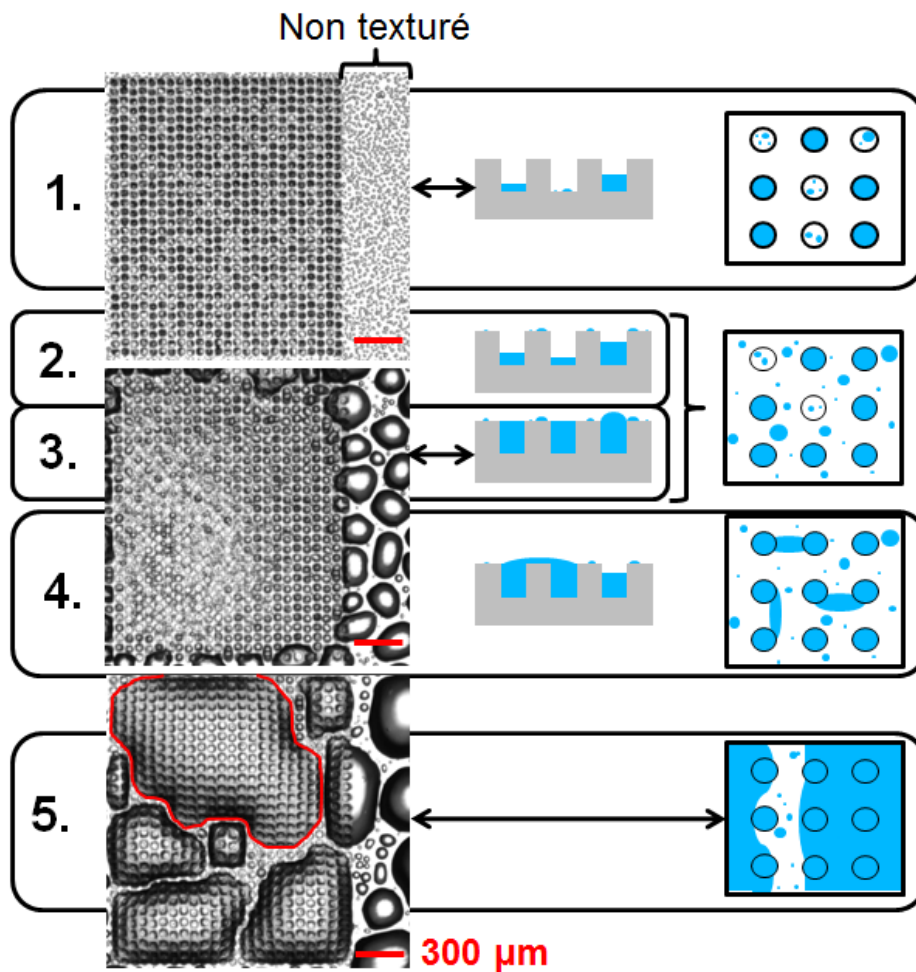


FIGURE 5.8 – Diagramme détaillant les étapes de la condensation d'un ensemble de gouttes sur un réseau carré de cavités. Les images sont des images brutes de l'échantillon CP6 obtenues avec le dispositif expérimental décrit dans le chapitre 1. Leur barre d'échelle fait 300 µm.

Bien qu'il soit difficile de détecter les gouttes sur des surfaces présentant des cavités, il est possible de détecter une goutte bien précise en l'isolant du reste de l'image. Son évolution au cours du temps peut alors être suivie et son rayon peut être mesuré. Le rayon d'une goutte d'un ensemble de gouttes suit, comme le rayon moyen des gouttes de l'ensemble, deux lois de croissance. La première correspond à une croissance sans coalescence ($R \sim t^{1/3}$ avec R le rayon de la goutte suivie) et la deuxième correspond à une croissance avec coalescence ($R \sim t$) [11, 169, 50, 14, 10]. Ce dernier type de croissance est marqué par une succession de sauts correspondant à des coalescences. La loi de croissance sans coalescence peut aussi s'écrire : $R = \chi_R \cdot t^{1/3}$ ou $V_{gt} = \chi \cdot t$, dont χ_R et χ sont des constantes définissant la vitesse de croissance et V_{gt} est le volume d'une goutte.

Comme la nucléation peut être inhibée par la présence de cavités, ces dernières pourraient aussi impacter la croissance des gouttes nucléées. Pour vérifier cette hypothèse, les croissances de trois gouttes prises aléatoirement sur les six surfaces texturées avec des réseaux de cavités et sur une surface non texturée ont été comparées. Seule

la croissance sans coalescence a été analysée, car dans certaines configurations, le nombre de coalescences est beaucoup plus faible que pour d'autres, à cause, notamment, de l'écartement entre les cavités. Ce phénomène sera expliqué en détail dans la sous section suivante (section 5.3.3). Ces variations modifient la croissance, ce qui rend la comparaison inutile.

La croissance est mesurée à l'aide de la constante κ de l'équation $V_{gt} = \kappa \cdot t$. Le rayon de chaque goutte a été suivi durant leur croissance sans coalescence. En assimilant une goutte à une calotte sphérique, le rayon a permis de calculer le volume de la goutte. Cette approximation est valable, car l'angle de contact des gouttes sur surface non texturée est proche de 90° . Chaque courbe obtenue a été approximée par l'équation $V_{gt} = \kappa \cdot t$ puis la valeur de κ a été récupérée. κ représente ainsi la vitesse volumique moyenne de croissance des gouttes. D'après le graphique figure 5.9, donnant les croissances moyennes κ mesurées sur les trois gouttes de chaque configuration, la croissance sans coalescence des gouttes entre les cavités n'est pas impactée par les texturations, sauf pour les échantillons CP3 et CP4, dont les écarts n'ont pas pu être expliqués. Ainsi, d'une manière générale, les réseaux de cavités influencent uniquement la coalescence et l'apparition des gouttes, comme il a été montré dans la description des différentes étapes. Les barres d'erreur de la figure 5.9 correspondent à la dispersion mesurée sur les trois gouttes. Cette dispersion est relativement importante. Il conviendrait donc de réaliser d'autres essais afin de l'affiner.

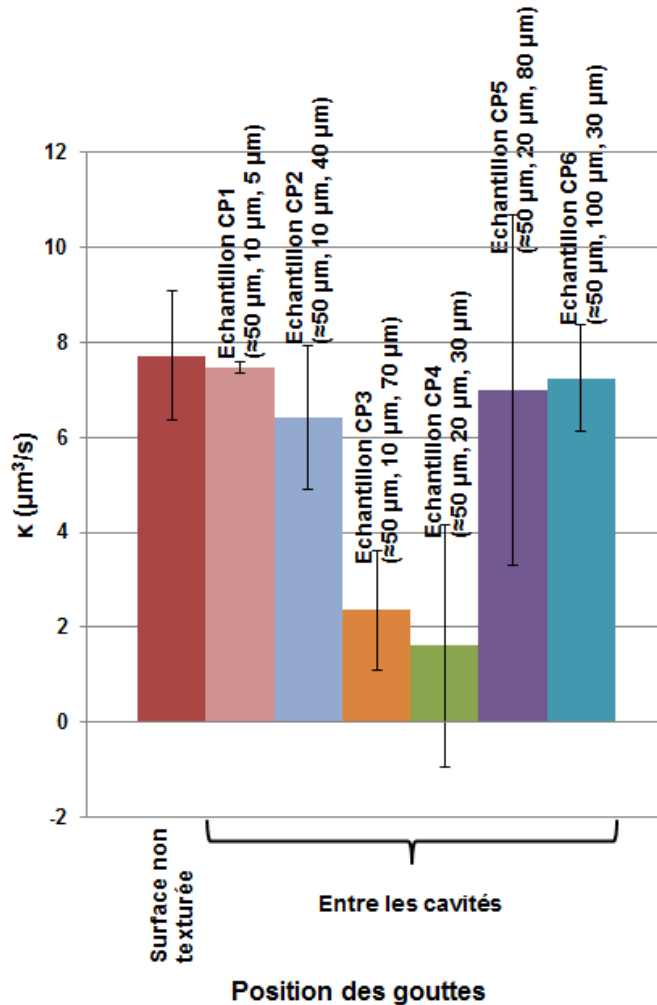


FIGURE 5.9 – Croissance moyenne de gouttes individuelles entre les cavités d’un réseau carré de cavités et sur surface non texturée. κ est la vitesse volumique moyenne de croissance des gouttes, en approximant ces gouttes à des calottes sphériques. Le calcul de κ est expliqué dans le texte.

5.3.3 Impact de l’espace entre les cavités et de leur profondeur

Comme pour les réseaux de plots, la détermination des dynamiques de condensation sur réseaux de cavités n’est pas réalisable par détection des gouttes. Les cavités se confondent avec les gouttes. Le temps d’apparition de cinq événements caractéristiques a donc été mesuré en utilisant les images de condensation brutes. Ces cinq événements représentent la plupart des étapes de croissance vues dans la sous section précédente. Ils sont illustrés dans les images des figures 5.10 et 5.12. Le premier événement est le début du remplissage des cavités. Il s’observe sur l’image (a) des figures 5.10 et 5.12 par la présence de goutte d’eau dans les cavités (l’une de ces gouttes est encadrée en rouge). Le deuxième événement est l’observation des premières gouttes d’eau entre les cavités (figures 5.10(a) et 5.12(a)). La première coalescence des gouttes entre les cavités est ensuite examinée (figures 5.10(b) et 5.12(b)). Puis, la première cavité entièrement remplie est étudiée. Sur les figures 5.10(c) et 5.12(c), la cavité est remplie, car elle a coalescé avec une goutte de son voisinage et déborde. Pour finir, le dernier événement est la formation du premier pont entre deux cavités voisines (figures 5.10(d) et 5.12(d)).

En regardant le temps d'apparition de ces différents événements, il est possible de comparer les vitesses de croissance des ensembles de gouttes formés sur les différentes configurations de cavités.

L'espaceur entre les cavités

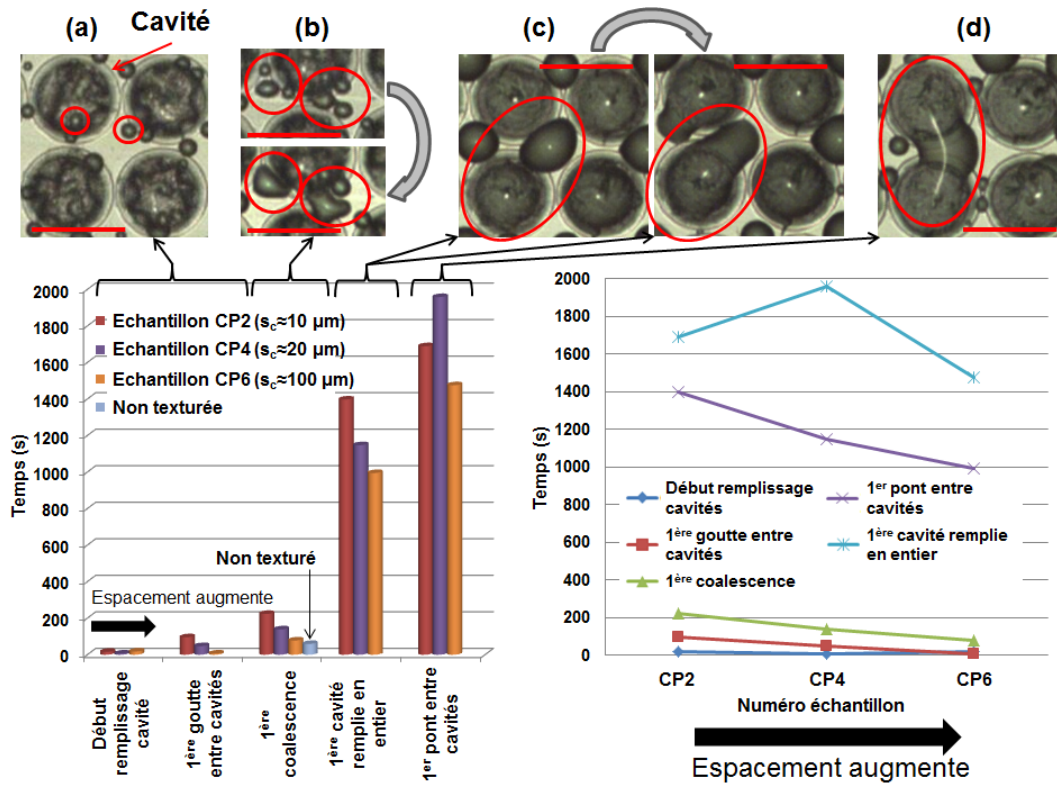


FIGURE 5.10 – Graphiques décrivant la cinétique de condensation d'un ensemble de gouttes sur différents réseaux carrés de cavités, dont l'espaceur entre les motifs varie. Les temps d'apparition de cinq événements, décrits dans le texte, sont étudiés afin d'estimer la cinétique de condensation. Les images sont obtenues à partir de l'observation au microscope optique de l'échantillon CP1. Leur barre d'échelle fait 50 μm.

Sur la figure 5.10, la profondeur est fixée et seul l'espaceur varie. Dans ce cas, la croissance est retardée pour de faibles espacements. Les profondeurs des échantillons étudiées figure 5.10 varient légèrement (environ une dizaine de micromètres), à cause de l'écart entre la consigne et le résultat au moment de l'usinage. Ces écarts peuvent expliquer, en plus du caractère aléatoire du phénomène étudié, les variations observées entre les valeurs mesurées (figure 5.10) et la tendance générale. En effet, de profondes cavités retardent la croissance de la buée. Ce mécanisme sera décrit dans la section suivante : « La profondeur des cavités ».

En augmentant l'espaceur entre les cavités, la croissance est accélérée. Les écarts s'observent surtout à partir du deuxième événement. La première goutte entre les cavités arrive plus tard pour de faibles espacements. Plus le réseau de cavités est dense, plus la surface d'échange avec le milieu ambiant augmente. Ainsi, la surface est plus longue à refroidir, ce qui retarde l'apparition des gouttes. En revanche, le fond des cavités est refroidi rapidement, mais cela n'impacte pas leur remplissage (événement un). Le retard obtenu à partir du troisième événement s'explique par l'isolement des

gouttes entre les cavités, lorsque ces dernières sont très proches les unes des autres. Ce phénomène est illustré figure 5.11. Lorsque les cavités sont proches, une seule goutte est présente entre elles. Cette goutte n'a pas de voisine et ne peut donc pas coalescer, ce qui retarde l'apparition des premières coalescences. Sans coalescence, les gouttes perdent leur mobilité, il est donc plus difficile pour elles d'atteindre une cavité. La probabilité de remplissage d'une cavité par une goutte externe à celle-ci devient faible. Si les cavités ne sont pas remplies, la formation de ponts n'est pas possible. Le cinquième événement est retardé.

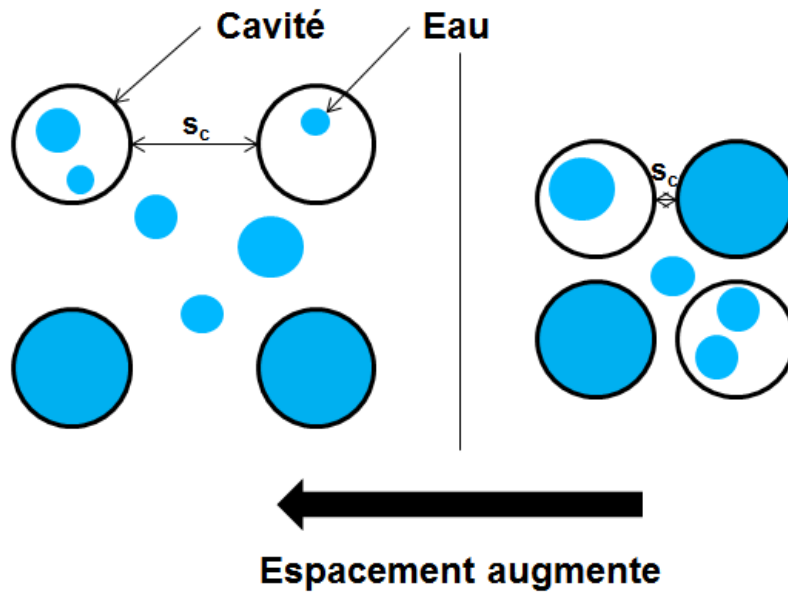


FIGURE 5.11 – Schéma illustrant l'isolement possible d'une goutte entre quatre cavités en fonction de l'espacement entre les cavités.

La profondeur des cavités

La figure 5.12 montre les temps d'apparition des cinq événements décrits précédemment pour trois échantillons différents, dont l'espacement entre les cavités est identique. Seule la profondeur des motifs varie. En augmentant cette profondeur, la croissance est ralentie. En effet, plus les cavités sont profondes, plus l'apparition des premières gouttes entre les plots est retardée. Cela s'explique par le refroidissement moins rapide de la surface. Plus les cavités sont profondes, plus l'épaisseur à refroidir entre la surface et le fond des cavités est importante et donc plus la température de surface chute lentement. Cette inhibition retarde, l'apparition des premières coalescences. Comme les cavités sont plus profondes, elles sont aussi plus longues à remplir. Le quatrième événement arrive donc moins rapidement avec l'augmentation de la profondeur des cavités. La formation de ponts ne se réalise, en général, que lorsque les cavités reliées sont entièrement remplies. Ainsi, en retardant leur remplissage, la présence de ponts est aussi retardée.

Les figures 5.10 et 5.12 montrent que l'étape 1 d'inhibition, n'a pas lieu pour des cavités de 5 μm de profondeur et espacées de 100 μm . Cela confirme l'hypothèse que l'inhibition soit due à un effet thermique. Le refroidissement n'est plus perturbé et redevient homogène si l'aire d'échange avec l'atmosphère plus chaude n'est pas assez importante. C'est le cas si la densité de cavités est trop faible ou si les cavités ne sont pas assez profondes.

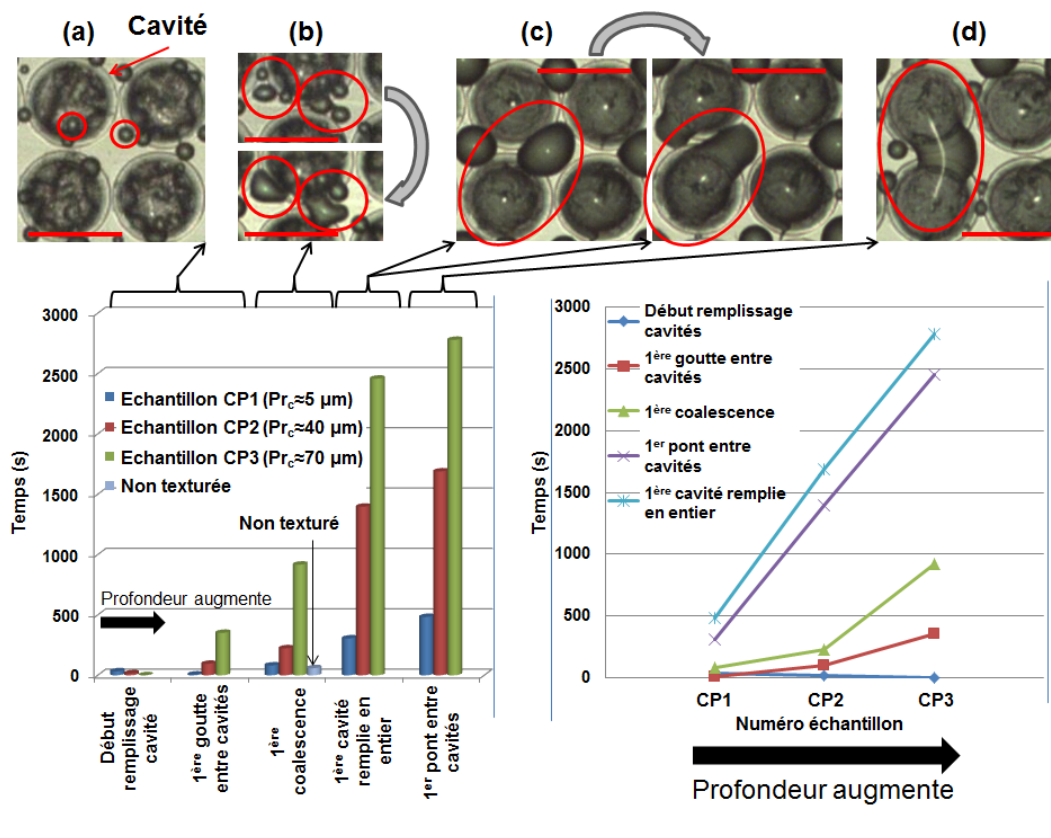


FIGURE 5.12 – Graphiques décrivant la cinétique de condensation d’un ensemble de gouttes sur différents réseaux carrés de cavités, dont la profondeur des motifs varie. Les temps d’apparition de cinq événements, décrits dans le texte, sont étudiés afin d’estimer la cinétique de condensation. Les images sont obtenues à partir de l’observation au microscope optique de l’échantillon CP1. Leur barre d’échelle fait $50 \mu\text{m}$.

Pour retarder au maximum la croissance des gouttes d’eau, il faut donc que les cavités soient les plus profondes possible et qu’elles soient très proches les unes des autres. Cependant, comme le montre la figure 5.8 (étape 5), les texturations ne permettent pas la formation d’un film liquide. Les gouttes sont toujours présentes, même si elles sont plus déformées et plus étalées.

5.4 Passage de la formation de gouttes à celle d’un film liquide par la présence de cavités non polies

Pour accroître l’étalement des gouttes et tendre vers la formation d’un film liquide uniforme, l’étape de polissage mécanique éliminant les bourrelets autour des cavités est supprimée. Les cavités sont alors entourées d’un anneau d’environ $10 \mu\text{m}$ de haut et d’environ $5\text{-}10 \mu\text{m}$ de large. Quatre réseaux de cavités non polies différents ont été réalisés. Les données topographiques et de mouillage mesurées sur ces surfaces sont données dans le tableau 5.3. La figure 5.13 montre la forme d’un bourrelet à l’aide d’images MEB. L’espace est toujours mesuré du bord d’une cavité à une autre. Il comprend donc les bourrelets.

L’ajout de bourrelets n’a pas modifié le comportement des gouttes déposées sur les surfaces texturées. Elles suivent toujours le modèle de Cassie-Baxter. L’angle de contact diminue avec le pourcentage de texturation Φ . En revanche, l’hystérèse a

5.4. Passage de la formation de gouttes à celle d'un film liquide par la présence de cavités non polies

Echantillon	Diamètre cavités φ_c (μm)	Espace entre cavités s_c (μm)	Profondeur cavités P_{r_c} (μm)	Pourcentage de texturation ϕ (%)	Largeur bourrelets ξ_b (μm)	Hauteur bourrelets h_b (μm)	Angle de contact θ ($^\circ$)	Angle d'avancée θ ($^\circ$)	Angle de reculée θ ($^\circ$)	Hystérèse $\Delta\theta$ ($^\circ$)
CNP1	50.9 \pm 4.6	10.9 \pm 1.4	111.4 \pm 2.7	53.4 \pm 1.0	5.8 \pm 0.9	9.9 \pm 2.3	119 \pm 2	128 \pm 23	29 \pm 14	99 \pm 17
CNP2	52.4 \pm 2.4	19.6 \pm 1.2	29.4 \pm 1.6	41.6 \pm 0.5	5.3 \pm 0.8	7.9 \pm 0.4	111 \pm 3	121 \pm 2	26 \pm 8	95 \pm 10
CNP3	51.4 \pm 3.3	17.2 \pm 2.1	112.3 \pm 3.5	44.2 \pm 1.8	10.0 \pm 2.0	7.9 \pm 1.3	119 \pm 3	121 \pm 3	30 \pm 5	91 \pm 8
CNP4	53.7 \pm 2.5	47.9 \pm 2.7	113.2 \pm 4.1	22.0 \pm 0.3	6.5 \pm 1.0	10.1 \pm 0.5	97 \pm 2	128 \pm 1	32 \pm 13	97 \pm 14
Non texturé	$S_q=10.4\pm 4.0$ nm et $S_a=8.3\pm 3.3$ nm						88 \pm 2	91 \pm 2	44 \pm 3	47 \pm 5

TABLE 5.3 – Tableau donnant la topographie et les résultats de mouillage des quatre réseaux carrés de cavités non polies et de la surface non texturée.

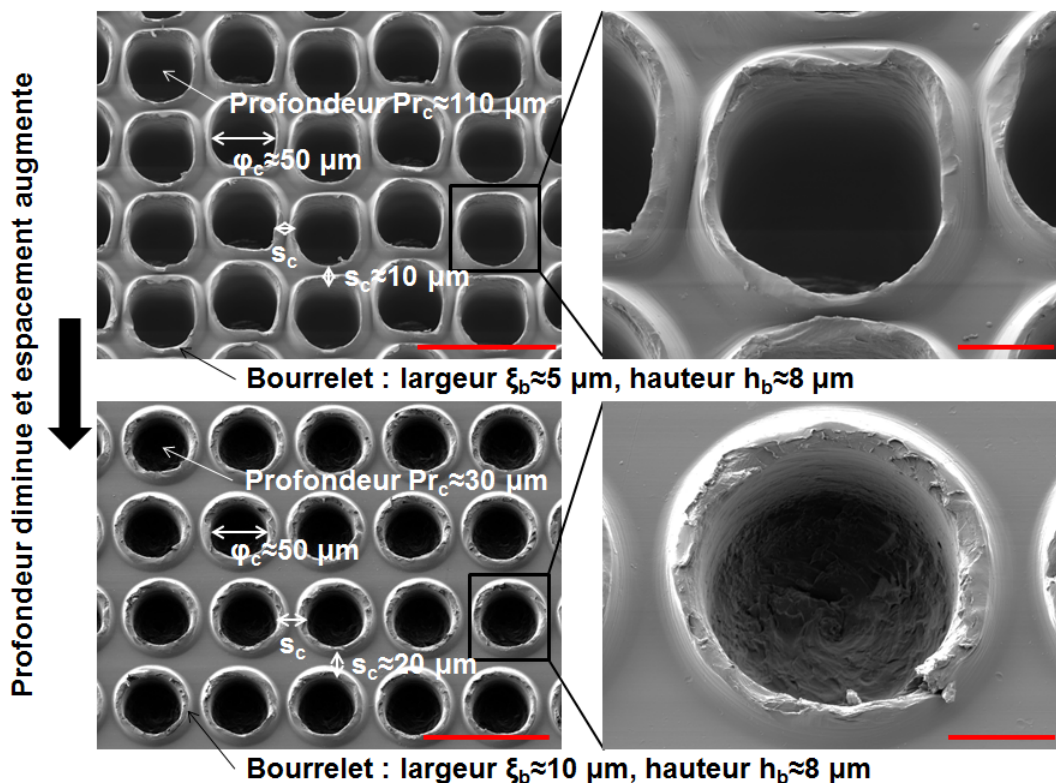


FIGURE 5.13 – Images MEB des textures CNP1 ($\varphi_c \approx 50 \mu\text{m}$, $s_c \approx 10 \mu\text{m}$ et $P_{r_c} \approx 110 \mu\text{m}$) et CNP2 ($\varphi_c \approx 50 \mu\text{m}$, $s_c \approx 20 \mu\text{m}$ et $P_{r_c} \approx 30 \mu\text{m}$). Les images illustrent des réseaux de cavités avant polissage. Les remontées de matière sont conservées. Les surfaces ont été inclinées à 20° pour prendre les images. Les barres d'échelle des images de gauche sont de $100 \mu\text{m}$ et celles des images de droite sont de $20 \mu\text{m}$.

augmenté. Les bourrelets ont fortement amplifié l'ancrage des gouttes. Les gouttes ne se rétractent presque plus et forment des flaques après un certain temps d'évaporation.

Sur une surface non texturée, la relaxation permet à la nouvelle goutte coalescée de retrouver une forme hémisphérique, ce qui limite l'étalement de la goutte. Un exemple de relaxation sur surface lisse est donné figure 5.14(a). Le temps de relaxation est cohérent avec ceux observés dans la littérature [2, 117].

La présence de bourrelets augmente l'ancrage de la ligne triple des gouttes. Ainsi, la relaxation après une coalescence est fortement limitée (voir figure 5.14). Les gouttes s'étaient de plus en plus avec le nombre de coalescences. La surface de recouvrement augmente puis après plusieurs coalescences, un quasi-film commence à se former entre

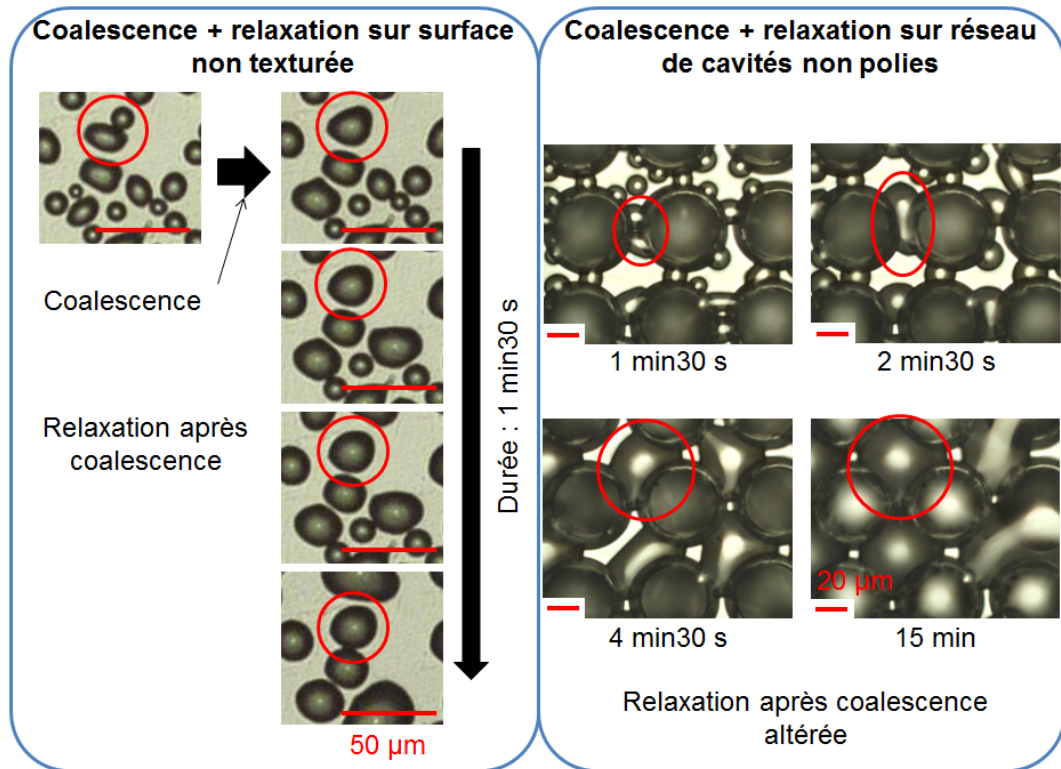


FIGURE 5.14 – Illustration de la relaxation d'une goutte après coalescence sur surface non texturée et sur réseau de cavités non polies. Les images sont obtenues à l'aide d'un microscope optique. Les images sur surface non texturée ont une barre d'échelle de 50 µm et celles sur réseau de cavités non polies ont une barre d'échelle de 20 µm. Le réseau de cavités illustré sur les images est celui de l'échantillon CNP2.

les cavités. Les réseaux de cavités non polies ne permettent pas de créer un film liquide uniforme, mais une multitude de gouttes très étendues pouvant s'apparenter à des flaques. Cet ensemble de flaques proches les unes des autres forme le quasi-film.

La figure 5.15 présente une image de la dernière étape de croissance des réseaux de cavités polis et non polis, afin de comparer les deux états finals.

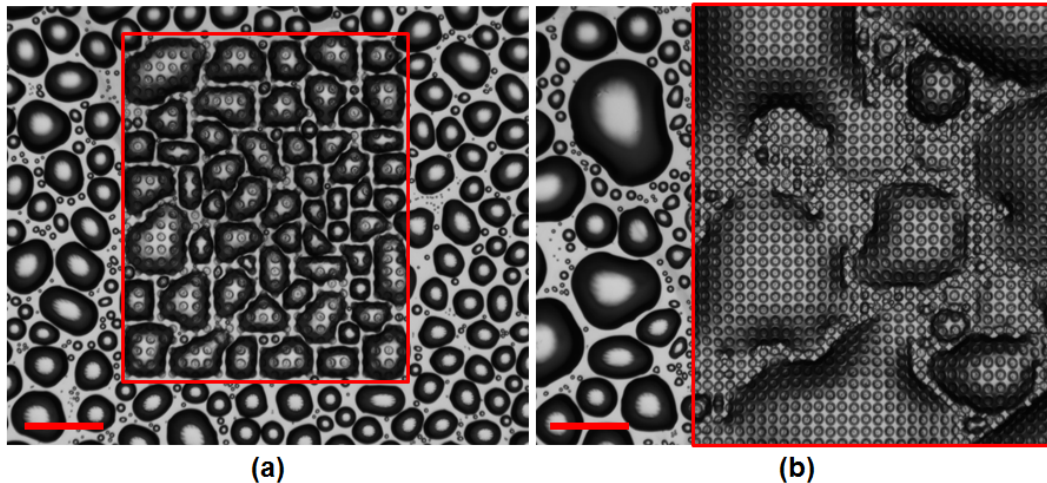


FIGURE 5.15 – (a) Image d'un réseau de cavités polies. (b) Image d'un réseau de cavités non polies. Pour ces deux images, les dimensions des réseaux sont les mêmes : diamètre $\varphi_c \approx 50 \mu\text{m}$, espacement $s_c \approx 20 \mu\text{m}$ et profondeur $Pr_c \approx 30 \mu\text{m}$. Les zones texturées sont encadrées en rouge. Ces images ont été prises 1 h 14 min après l'apparition des premières gouttes. Les barres d'échelle font $500 \mu\text{m}$.

5.4.1 Contrôle de l'organisation des gouttes de buée par la présence de cavités non polies

L'apparition d'un quasi-film se déroule en cinq étapes. Ces étapes sont illustrées dans la figure 5.16. Comme pour les cavités polies, la condensation commence par le remplissage des cavités, inhibant l'apparition de gouttes autour d'elles (étape 1). La deuxième étape est marquée par l'apparition des gouttes sur toute la surface. Ensuite, les gouttes coalescent et forment des ponts entre les cavités. Ces ponts sont fortement ancrés par les bourrelets et les gouttes s'étalent, formant, avec l'augmentation du nombre de coalescences, des flaques. La formation et l'étalement des ponts caractérisent l'étape 3. Durant cette étape, les cavités ne sont pas encore remplies. Ainsi, les gouttes pas assez étalées qui commencent à prendre de la hauteur passent au-dessus des bourrelets et remplissent les cavités. Ce mécanisme permet de conserver plus longtemps l'étalement des gouttes. En effet, les gouttes forment des flaques, qui ne sont pas reliées entre elles. Si leur étalement s'arrête, les flaques vont croître suivant la direction perpendiculaire à la surface et devenir des gouttes visibles.

C'est l'apparition des premières gouttes visibles permanentes qui marque le début de l'étape 4. On parle de gouttes permanentes, car elles ne disparaissent pas en remplissant une cavité ou en intégrant une flaque. La dernière étape représente l'accroissement de ces gouttes visibles situées entre les zones recouvertes d'un film liquide similaire à ceux observés durant les étapes 3 et 4 (figure 5.16).

En fonction de la configuration du réseau de cavités non polies, il est possible d'accroître la présence du quasi-film. Une étude a été réalisée pour connaître le type de configuration favorisant leur formation.

5.4.2 Impact de l'espacement entre les cavités non polies et de leur profondeur

Les figures 5.17 et 5.18 présentent les mêmes types de graphiques que pour les deux texturations précédentes. Les événements étudiés sont les mêmes que ceux des

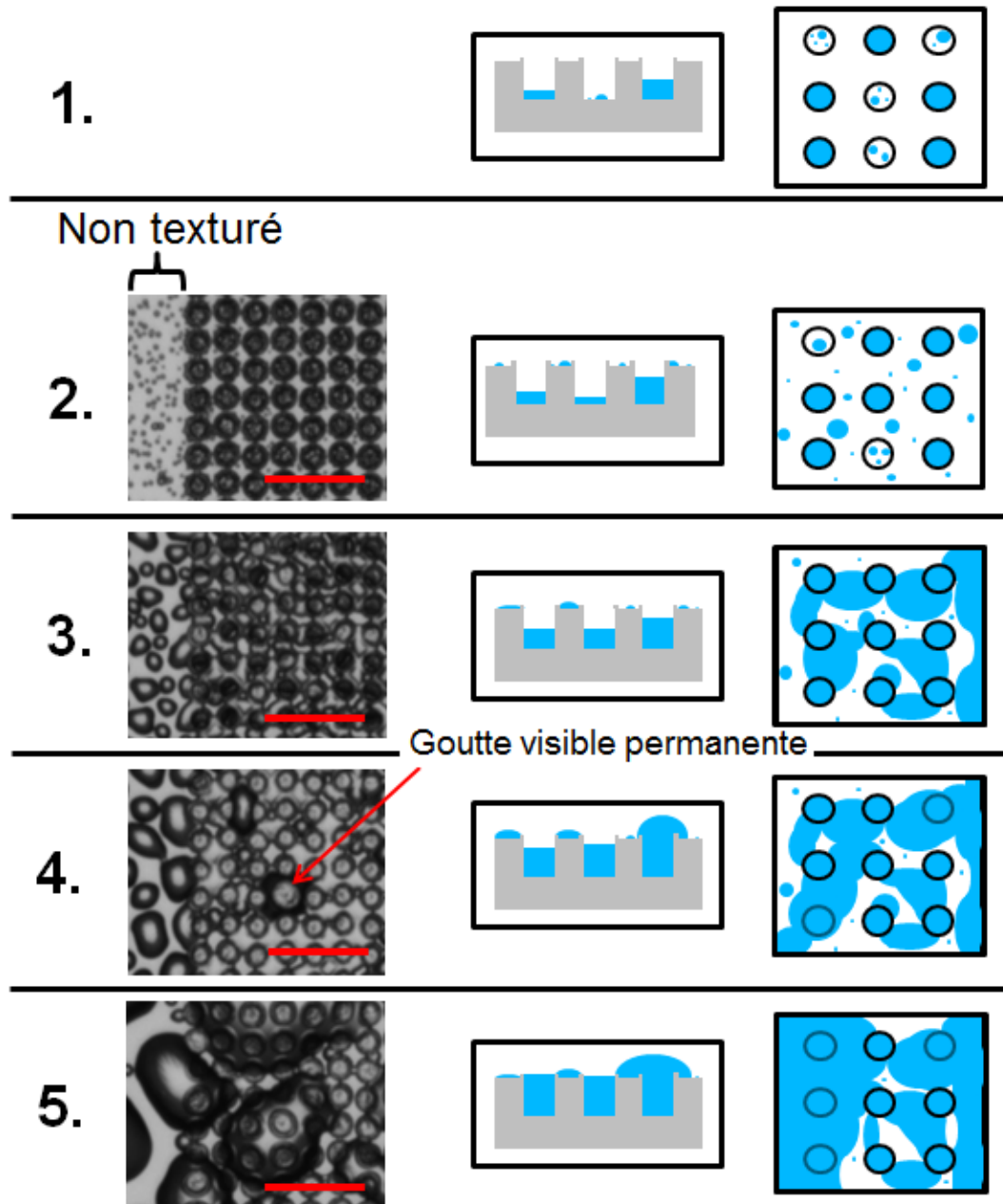


FIGURE 5.16 – Diagramme détaillant les étapes de la condensation d'un ensemble de gouttes sur réseau carré de cavités non polies. Les images sont des images brutes de l'échantillon CNP2 obtenues avec le dispositif expérimental décrit dans le chapitre 1. Leur barre d'échelle fait 250 μm .

cavités polies sauf que la première coalescence a été remplacée par la « première goutte visible permanente ». Ce dernier événement correspond à la formation et au maintien dans le temps d'une goutte peu étalée, et donc visible.

L'espacement entre les cavités

La figure 5.17 montre les temps d'apparition des événements en fonction de l'espacement entre les cavités. L'espacement influence la cinétique de formation des gouttes à partir du deuxième événement (premier pont entre les cavités). Nous avons déjà vu

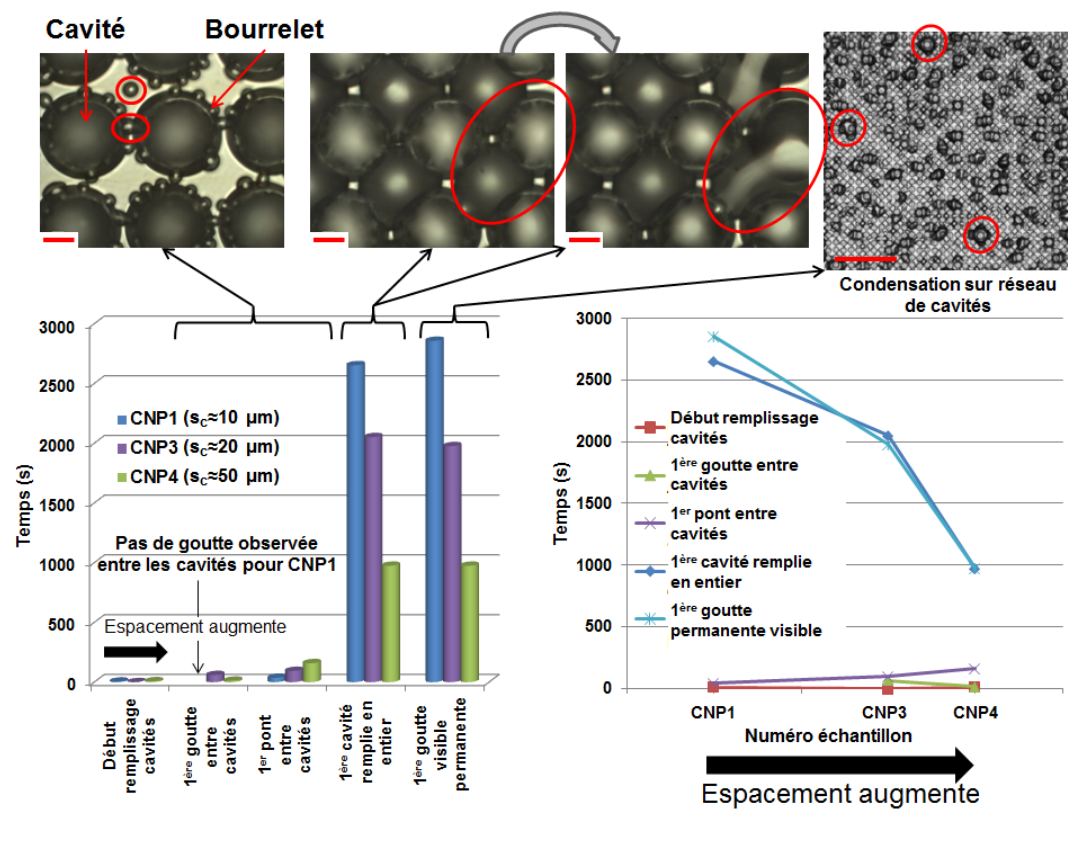


FIGURE 5.17 – Graphiques décrivant la cinétique de condensation d'un ensemble de gouttes sur différents réseaux carrés de cavités non polies, dont l'espacement entre les motifs varie. Les temps d'apparition de cinq événements, décrits dans le texte, sont étudiés afin d'estimer la cinétique de condensation. Le réseau de cavités illustré sur les images est celui de l'échantillon CNP2. Les images sont obtenues à l'aide d'un microscope optique sauf la vue d'ensemble (« Condensation sur réseau de cavités »), qui est une image brute obtenue avec le dispositif décrit dans le chapitre 1. La barre d'échelle des images prises au microscope fait 20 μm et celles de la vue d'ensemble fait 500 μm.

que la texturation n'a pas d'effet sur le premier événement. L'apparition des gouttes sur la surface (deuxième événement) suit la tendance observée pour les cavités polies. La formation des ponts, quant à elle, est retardée par l'augmentation de l'espacement, car plus les cavités sont éloignées, plus les gouttes doivent être grosses pour les relier.

Les deux derniers événements sont liés entre eux. Le remplissage des cavités est retardé par la diminution de leur espacement. En effet, quand les cavités sont proches les unes des autres, les gouttes s'étalent fortement. Un faible espacement provoque un ancrage important à cause de la présence accrue de bourrelets. Ce fort étalement dû à l'ancrage des gouttes combiné à l'espace limité dans lequel elles évoluent, facilitent aussi leur coalescence et donc accroissent davantage leur étalement. Ainsi, elles ne croissent pas en hauteur, mais augmentent leur surface. Plus les gouttes s'étalent, plus il va être difficile pour elles de passer au-dessus des bourrelets pour remplir les cavités. Tant que les cavités ne sont pas remplies, l'apparition des gouttes visibles permanentes n'est pas possible. Si l'eau dépasse la hauteur des bourrelets, elle alimente les cavités et ne forme pas de goutte sphérique.

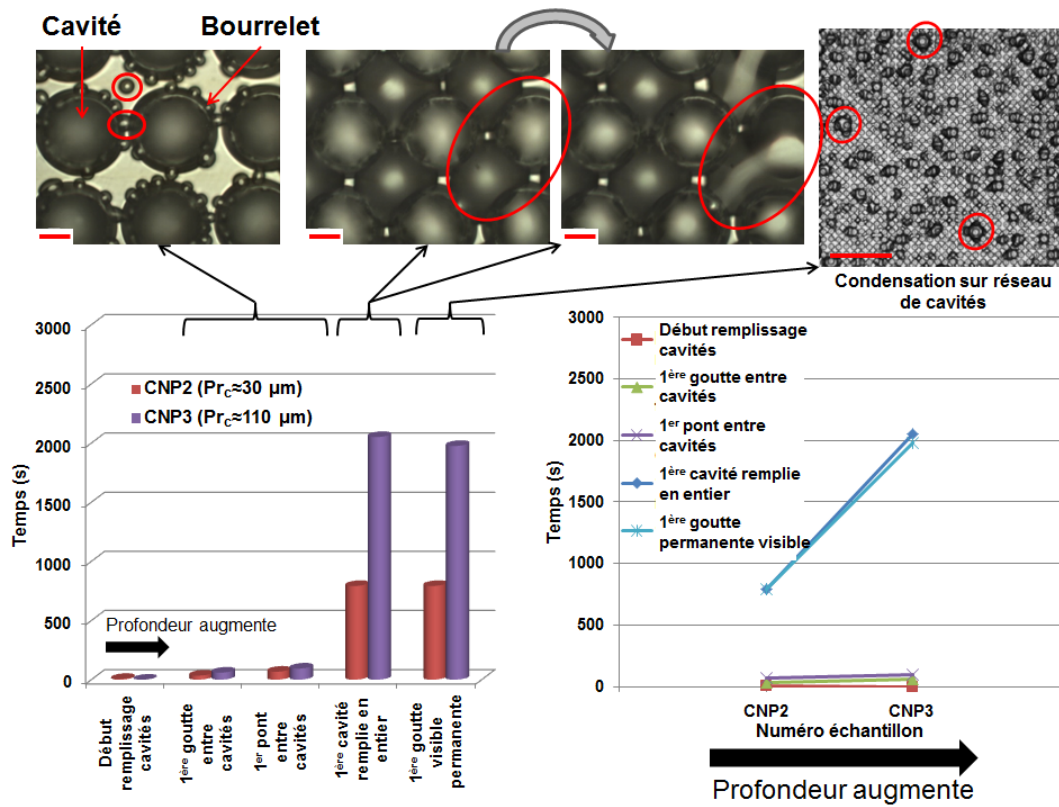


FIGURE 5.18 – Graphiques décrivant la cinétique de condensation d’un ensemble de gouttes sur différents réseaux carrés de cavités non polies, dont la profondeur des motifs varie. Les temps d’apparition de cinq événements, décrits dans le texte, sont étudiés afin d’estimer la cinétique de condensation. Le réseau de cavités illustré sur les images est celui de l’échantillon CNP2. Les images sont obtenues à l’aide d’un microscope optique sauf la vue d’ensemble (« Condensation sur réseau de cavités »), qui est une image brute obtenue avec le dispositif décrit dans le chapitre 1. La barre d’échelle des images prises au microscope fait $20 \mu\text{m}$ et celles de la vue d’ensemble fait $500 \mu\text{m}$.

La profondeur des cavités

L’étude de l’apparition des différents événements en fonction de la profondeur des cavités est présentée figure 5.18. Les trois premiers événements ne semblent pas être impactés par la variation de profondeur. Pour le remplissage des cavités et la formation de ponts, nous avons déjà vu que la profondeur des motifs n’avait aucune influence. Cependant, pour les cavités polies, la profondeur retarde l’apparition de premières gouttes entre les structures. Pour les cavités non polies, la tendance est conservée, mais la différence entre les deux temps est trop faible pour être significative. Ce faible écart par rapport aux cavités polies peut s’expliquer par l’espacement des échantillons. Cet espacement est fixe, mais varie entre les réseaux de cavités polies et non polies étudiés. Pour les cavités polies, cet espacement est d’environ $10 \mu\text{m}$ alors qu’il est d’environ $20 \mu\text{m}$ pour les cavités non polies. Cette augmentation de l’espacement diminue la densité de texturation, ce qui accélère l’apparition des gouttes (voir figure 5.10).

Plus la profondeur des cavités augmente, plus le remplissage des cavités (événement quatre) et l’apparition des gouttes visibles permanentes sont retardés. Ceci est tout à fait logique, une cavité profonde est plus longue à remplir, ce qui retarde ces deux événements.

La présence de flaques est plus importante pour de faibles espacements. En effet, les ponts entre les cavités se font plus rapidement, ce qui accélère l'étalement des gouttes. De plus, pour les espacements $s_c \approx 10 \mu\text{m}$, les bourrelets entre deux cavités voisines sont en contact, favorisant davantage la formation de ponts. Ces structures permettent de relier facilement les zones entre les cavités. Elles augmentent ainsi l'ancrage et facilitent la coalescence, permettant un meilleur étalement des gouttes.

La configuration optimale correspond à un espacement inférieur ou égal à deux fois la largeur des bourrelets, ce qui permet de relier les différentes structures entre elles. Pour supprimer les gouttes visibles le plus longtemps possible, les cavités doivent être profondes, pour qu'elles contiennent un maximum d'eau. Dans notre cas, le réseau le plus efficace est le CNP1 qui possède un espacement d'environ $10 \mu\text{m}$ et une profondeur d'environ $110 \mu\text{m}$.

Conclusion

Ce chapitre présente les texturations micrométriques étudiées durant ces travaux de thèse. Leur étude permet la compréhension des effets de la texturation sur un ensemble de gouttes.

Trois types de texturations ont été analysés. Chacune a été organisée suivant un réseau carré, afin de faciliter l'observation et la compréhension des phénomènes de condensation. Ces trois textures se divisent en deux catégories : les texturations positives et les texturations négatives. Chaque type de textures a été décliné suivant plusieurs configurations pour réaliser une étude paramétrique. L'espacement entre les motifs et la hauteur/profondeur des motifs varient, mais le diamètre des motifs est fixe.

Les textures positives forment des réseaux carrés de plots. Ces plots créent des points d'ancrage pour les gouttes, qui ont tendance à établir des ponts entre les plots. Ces structures ne contribuent pas vraiment à la formation d'un film liquide uniforme. Les gouttes ne s'étalent pas, elles restent sphériques. De plus, ces structures n'améliorent pas le déperlement des gouttes, car ces dernières sont davantage ancrées sur la surface.

Les textures négatives sont des réseaux carrés de cavités. Dans un premier temps, nous les avons polies afin de supprimer les remontées de matière dues à l'usinage. Ces réseaux de cavités polies présentent un comportement intéressant. Ils retardent l'apparition des premières gouttes en limitant le refroidissement de la surface. De plus, le remplissage des cavités limite pendant un long moment la croissance des gouttes, car la formation de ponts et donc une partie des coalescences ne se font qu'une fois les cavités remplies. Une fois que les ponts sont créés, ils forment des gouttes très déformées, mais visibles. Les réseaux de cavités étalent les gouttes, mais ne forment pas un film liquide uniforme.

Pour accentuer l'étalement, nous avons choisi de supprimer l'étape de polissage. Les cavités sont alors entourées par des bourrelets d'environ $10 \mu\text{m}$ de haut. Ces derniers ancrent les gouttes et réduisent fortement leur relaxation après coalescence. Les gouttes s'étalent ainsi pour former des flaques. Tant que ces flaques continuent de s'étendre, elles restent peu visibles. En revanche, si leur étalement stoppe, elles croissent suivant la direction perpendiculaire à la surface et prennent de la hauteur. Plus ces flaques sont hautes, plus elles sont visibles. Tant que les cavités ne sont pas remplies, les flaques dépassant la hauteur des bourrelets les alimentent, ce qui limite la croissance des flaques vers le haut. Cependant, une fois les cavités remplies, ces dernières deviennent des gouttes visibles. Le caractère permanent de ces gouttes reste

cependant relatif, car un certain nombre de gouttes vont, en grossissant, rencontrer d'autres flaques et s'étaler à nouveau. Les gouttes ne rencontrant jamais de flaque voisine existent et restent visibles. Les surfaces texturées sont alors recouvertes d'un quasi-film et de quelques gouttes.

La présence de gouttes est réellement limitée par les réseaux carrés de cavités non polies, mais l'obtention d'un film liquide uniforme n'est pas atteinte.

La diminution de la transparence à cause de la texturation est un réel problème. Les textures étudiées ne sont pas applicables sur une vitre de phare automobile. C'est ce qui nous a poussés à étudier une structure plus fine, gênant très peu la transmission de la lumière à travers le polycarbonate transparent. Cette dernière texture est présentée dans le chapitre suivant.

Chapitre 6

Analyse de la modification morphologique des gouttes par structuration périodique submicrométrique de la surface du polycarbonate

Introduction

Les texturations micrométriques sont visibles à l'œil nu, altérant ainsi la transparence du polycarbonate. La perte de transparence n'est pas envisageable sur les optiques de phares, à moins de texturer des zones non traversées par les faisceaux lumineux. Pour conserver la transparence, les dimensions des textures sont primordiales [30, 181, 73]. Une texturation est invisible à l'œil nu, si ses motifs ont une taille inférieure à 200 nm [95]. Ce chapitre présente une texturation périodique, de longueur d'onde proche des 800 nm. Cette texture est donc visible, mais ne génère qu'une irisation de la lumière et un léger aspect fumé.

Cette structure est la plus fine réalisée durant ces travaux de doctorat. La texturation est directement réalisée sur un insert d'acier, par laser femtoseconde. Cet insert est ensuite utilisé comme moule pour fabriquer des échantillons par injection plastique. Ce procédé, facilement industrialisable, correspond parfaitement aux exigences de texturation imposées durant ces travaux.

Même si la transparence n'est pas parfaite, ce type de textures reste intéressant. C'est le premier pas vers l'élaboration d'une texturation antibuée non visible. Cette étude se base sur l'observation du comportement de larges gouttes par rapport à l'échelle des textures. La plus petite goutte observable, de diamètre $6.7 \pm 0.2 \mu\text{m}$, est approximativement neuf fois supérieure à la taille d'un motif texturé, de période d'environ 800 nm. Il est donc pertinent de se demander si ces textures de faibles dimensions vont impacter les gouttes condensées étudiées.

Ce chapitre compare, dans un environnement contrôlé, une surface non texturée à trois types de structures induites par laser femtoseconde, appelées LIPSS (Laser-Induced Periodic Surface Structure) ou ripples. Ces ripples sont des ondulations périodiques de la surface dues à des interactions laser-matière particulières, obtenues pour des conditions bien spécifiques [70]. Ces structures peuvent prendre plusieurs formes. Elles peuvent être micro- voir nanométrique et parfois multiéchelle. Les gouttes condensées vont être étudiées sur ces surfaces. Une attention particulière va être donnée à la géométrie des gouttes et à ses effets sur la dynamique de condensation, décrite à travers le nombre de gouttes et le taux de croissance.

6.1 Elaboration et caractérisation des structures

6.1.1 Elaboration et analyse topographique des différentes structures

Les surfaces de polycarbonate texturées sont produites par injection plastique [74]. Cette technique est très avantageuse, car elle évite l'ajout d'une étape de production supplémentaire, contrairement à d'autres procédés comme les traitements chimiques. Les pièces sont moulées à partir d'un moule d'injection texturé. Les texturations sont répliquées sur les pièces lors de leur mise en forme. L'injection plastique permet d'élaborer, de manière répétable et avec une grande cadence, un nombre important de pièces.

Les échantillons sont répliqués à partir d'un moule texturé par laser femtoseconde. Le laser utilisé est un Satsuma de chez Amplitude Systèmes, possédant une longueur d'onde de 1030 nm. Il a été configuré pour réaliser, à une fréquence de 250 kHz, des impulsions de 1.5 W, d'une durée de 400 fs. Les LIPSS sont créés par cinq impulsions laser successives avant que le faisceau soit décalé d'un pas de 10 μm [71].

En variant les paramètres d'injection, le taux de réplication a pu être contrôlé pour obtenir différentes hauteurs de ripples. Trois hauteurs ont été étudiées, correspondant à des taux de réplication de 25 %, 50 % et 75 %. Ces trois surfaces, nommées respectivement 1, 2 et 3, ont été comparées à une surface non texturée obtenue par injection plastique d'un insert poli miroir (le même que celui utilisé dans les chapitres 3 et 4).

Ces surfaces ont été analysées par microscope à force atomique (NanoscopeV NanoMan, Bruker Corporation). Pour chaque surface, quatre profils 3D de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ont été mesurés à différents endroits, choisis aléatoirement. Afin de visualiser l'aspect des LIPSS, la figure 6.1 montre un profil 3D et un des profils 2D correspondant, mesurés sur l'échantillon répliqué à 75 %. La géométrie obtenue avec les deux autres taux de réplication est identique, mise à part la hauteur des motifs. Les ripples créent des rides (vaguelettes) orientées dans une direction préférentielle. La longueur d'onde moyenne $\langle \lambda \rangle$, mesurée à partir des quatre profils 3D des trois échantillons texturés est de 760 ± 14 nm. La hauteur des motifs h et les paramètres de rugosité S_q et S_a pour les trois surfaces 1, 2 et 3 sont donnés dans le tableau 6.1. Pour des raisons statistiques, les hauteurs ont été mesurées sur quinze motifs différents par profils 3D. Une étude de la rugosité a aussi été réalisée sur la surface non texturée. Les paramètres de rugosité S_q et S_a sont donnés dans le tableau 6.1. Ces deux paramètres sont intéressants, car ils permettent de comparer les quatre surfaces entre elles, même si leur pertinence est discutable pour l'étude des surfaces texturées.

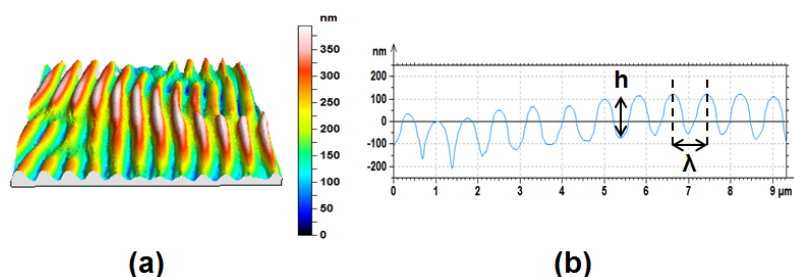


FIGURE 6.1 – (a) Profil 3D réalisé par AFM de la surface de polycarbonate texturée avec des ripples répliqués à 75 %. (b) Profil 2D correspondant au profil 3D présenté en (a).

6.1.2 Analyse fonctionnelle des structures

Les ripples altèrent la transparence du polycarbonate. La texturation donne un aspect laiteux et provoque une irisation de la lumière. Le voile laiteux est très léger, il ne gêne presque pas la transmission de la lumière. Le vrai problème est l'irisation, engendrée par les ondulations périodiques que forment les rides. En fonction de l'angle avec lequel la surface est observée, elle prend différentes couleurs. Il est toujours possible de voir à travers, mais cela rend compliquée l'application de ces texturations sur des optiques de phares automobile.

Chaque surface est aussi caractérisée par son angle de contact θ et son hystérèse $\Delta\theta$. Cinq gouttes de 1 μl sont déposées par surface. L'hystérèse est obtenue en mesurant l'angle d'avancée, par injection d'eau dans une goutte déposée, et l'angle de reculée, par évaporation d'une goutte déposée. Comme dans les autres chapitres, les gouttes de 1 μl sont choisies, car leur volume est proche de ceux obtenus durant les essais de condensation. Les résultats sont donnés dans le tableau 6.1. De plus, la figure 6.2 représente le graphique des hystérèses de mouillage pour chaque surface. Cette figure montre que l'hystérèse diminue avec la hauteur des structures. Comme les ripples sont des structures possédant une direction préférentielle, les propriétés de mouillages ont été mesurées suivant deux orientations : la première avec les rides orientées parallèlement à la direction d'observation et la deuxième avec les rides dans le sens perpendiculaire à la direction d'observation.

	Echantillon	S_q (nm)	S_a (nm)	Hauteur des motifs (nm)	Angle de contact θ (°)	Angle d'avancée θ_a (°)	Angle de reculée θ_r (°)	Hystérèse $\Delta\theta$ (°)
Parallèle	1	68.5±6.6	59.0±4.2	154±19	97±1	98±2	52±11	46±13
	2	51.4±11.2	42.0±8.4	108±15	98±2	96±1	52±5	44±6
	3	44.1±11.8	35.8±10.0	70±14	99±2	102±2	64±5	38±6
Perpendiculaire	1	68.5±6.6	59.0±4.2	154±19	93±1	101±5	70±3	31±7
	2	51.4±11.2	42.0±8.4	108±15	98±1	101±2	68±2	34±4
	3	44.1±11.8	35.8±10.0	70±14	92±7	93±2	69±6	25±8
	Non texturé	7.3±3.6	5.6±2.9		95±2	101±2	68±2	33±4

TABLE 6.1 – Tableau des paramètres de surface des trois échantillons texturés - 1, 2 et 3 - et de l'échantillon de référence, non texturé.

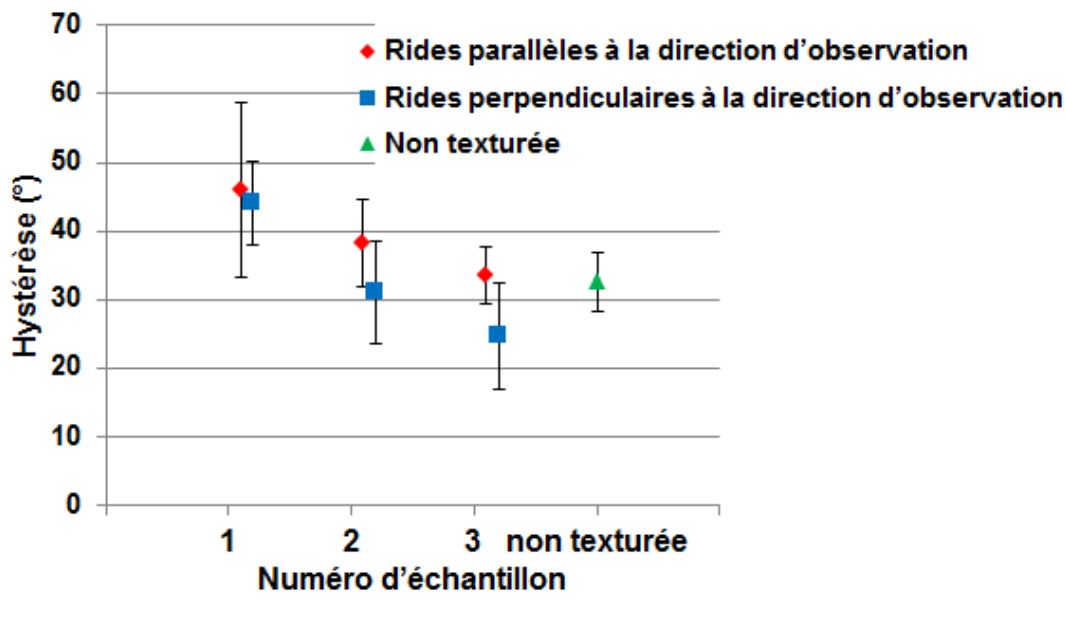


FIGURE 6.2 – Graphique de l'hystérèse de mouillage des trois échantillons texturés - 1, 2 et 3 - et de la surface non texturée.

6.1.3 Préparation des tests de condensation

Les tests de condensation sont réalisés à l'aide du dispositif décrit dans le chapitre 1. Les images obtenues sont ensuite traitées avec les programmes détaillés dans le chapitre 2.

Les essais sont effectués avec une humidité relative de 45 ± 1.6 %, une température de l'air de 30 ± 2.5 °C et un refroidissement de la surface des échantillons d'environ 1 °C sous la température du point de rosée. Des précisions sur le calcul du point de rosée sont données dans le chapitre 1, section 1.1.4. Le refroidissement des échantillons est effectué à l'aide d'un porte-échantillon couplé à deux éléments Peltier. Les images sont acquises avec une fréquence de 1 Hz et une résolution spatiale de 1.34 ± 0.04 $\mu\text{m}/\text{pixel}$. La zone observée fait approximativement 3.3×2.7 mm^2 et, comme expliqué dans l'introduction, le plus petit diamètre de goutte détectable fait 5 pixels, ce qui correspond à 6.7 ± 0.2 μm .

Avant les tests de condensation, les échantillons sont nettoyés suivant le protocole décrit dans le chapitre 3, section 3.1.2. Cette étape retire les poussières de la surface, pouvant générer des sites de nucléation préférentiels et évacue l'eau adsorbée et absorbée par le polycarbonate. Cette eau modifie les propriétés de mouillage du polymère et doit être enlevée afin d'avoir une bonne répétabilité au niveau des essais.

6.2 Modification de la morphologie des gouttes par la présence de rides de différentes hauteurs

Pour les trois hauteurs de rides et la surface non texturée, la déformation et l'orientation des gouttes à un temps donné – 1 h 26 min – sont exposées figure 6.3. Ce temps a été choisi, car, à ce moment, les gouttes sont facilement discernables sur les images. Une seconde figure (figure 6.4) décrit l'évolution dans le temps (avec quatre temps différents) de la surface 1, correspondant aux ripples les plus hauts, et de la surface non texturée. Dans ces deux figures, la déformation est illustrée par des images

6.2. Modification de la morphologie des gouttes par la présence de rides de différentes hauteurs

dont les gouttes sont représentées en blanc sur fond noir. Elle est aussi quantifiée par la circularité des gouttes, calculée avec la formule 6.1 (voir chapitre 2) :

$$\frac{4\pi \cdot \text{aire de la goutte}}{(\text{périmètre de la goutte})^2} \quad (6.1)$$

L'orientation, quant à elle, est donnée sous forme de graphiques polaires dont la longueur de chaque barre est le nombre relatif d'observations. Ce nombre relatif est le nombre de gouttes orientées dans une direction donnée divisé par le nombre total de gouttes. L'orientation d'une goutte correspond à l'angle entre le grand axe de l'ellipse représentant la goutte et l'horizontal et est seulement donnée entre -90° (270°) et 90° . L'orientation des ripples est illustrée sur les graphiques polaires par deux lignes en pointillés, représentant la dispersion sur cinq mesures.

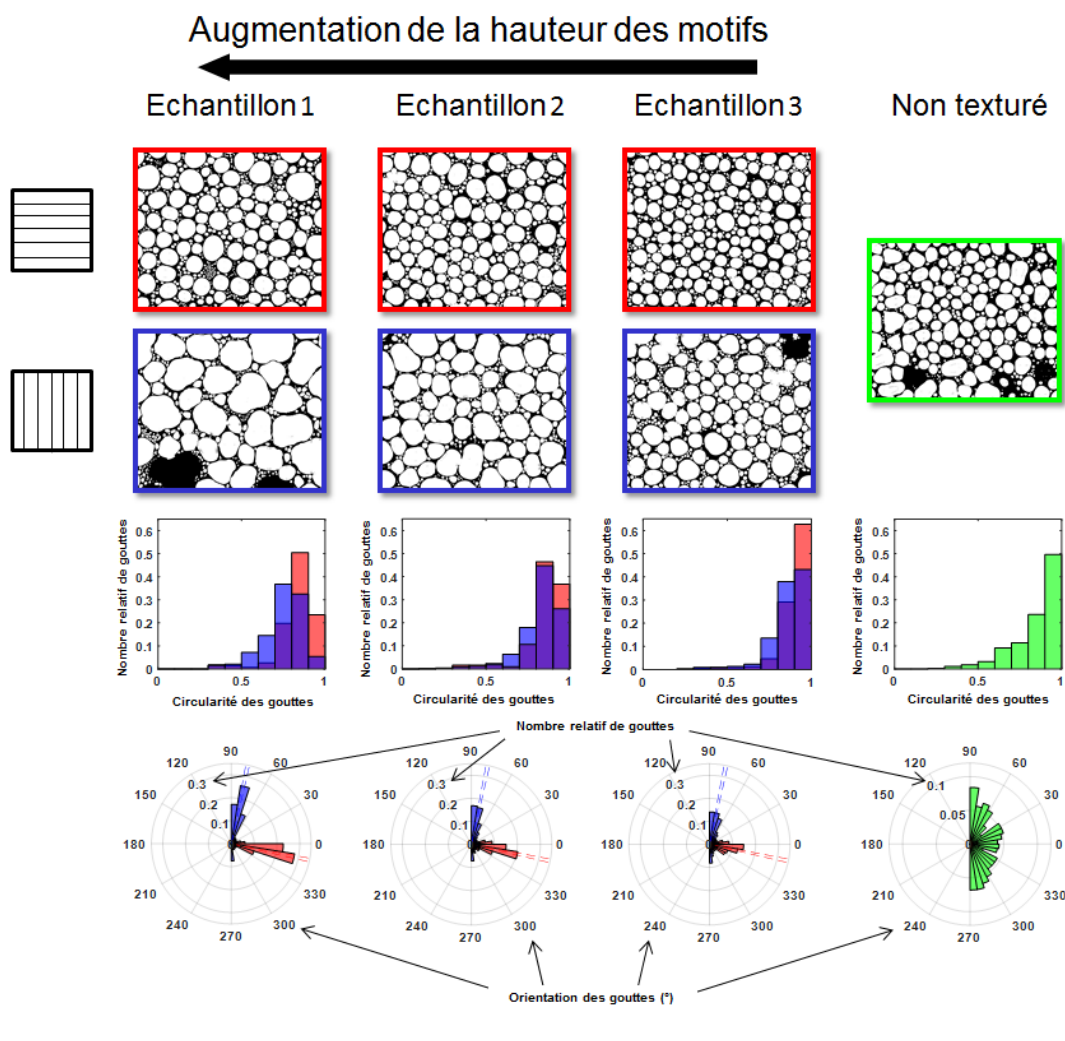


FIGURE 6.3 – Etude de la déformation et de l'orientation des surfaces texturées avec des ripples et de la surface non texturée. Cette étude correspond à l'analyse des images prises au temps $t=1$ h26 min. La figure comporte des images binaires (où les gouttes sont représentées en blanc) et des graphiques donnant la circularité et l'orientation correspondantes. La circularité et l'orientation sont définies dans le texte. La couleur bleue est utilisée pour décrire les résultats obtenus avec des ripples parallèles à la direction de la gravité et la couleur rouge est utilisée pour décrire les résultats obtenus avec des ripples perpendiculaires au sens de la gravité.

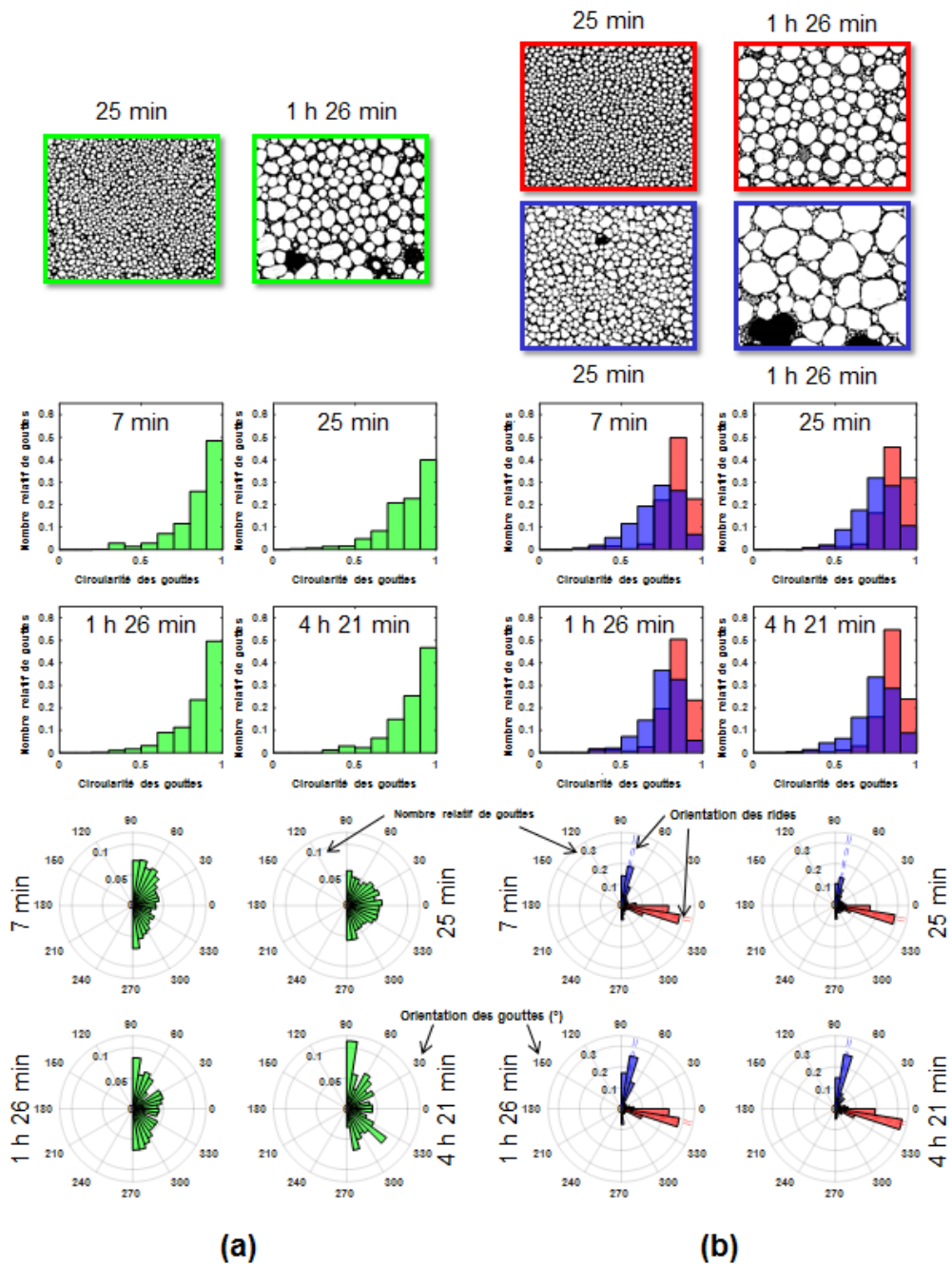


FIGURE 6.4 – Etude en fonction du temps de la déformation et de l’orientation de la surface texturée 1 (hauteur de ripples la plus élevée) et de la surface non texturée. Cette étude correspond à l’analyse des images prises à différents moments. La figure comporte des images binaires (où les gouttes sont représentées en blanc) et des graphiques donnant la circularité et l’orientation correspondantes. La circularité et l’orientation sont définies dans le texte. La couleur bleue est utilisée pour décrire les résultats obtenus avec des ripples parallèles à la direction de la gravité et la couleur rouge est utilisée pour décrire les résultats obtenus avec des ripples perpendiculaires au sens de la gravité.

6.2.1 Compréhension des mécanismes de déformation des gouttes

La présence de ripples déforme les gouttes, comme le montrent les images et les graphiques de circularité de la figure 6.3. La déformation des gouttes due à des structures orientées micrométriques a déjà été étudiée par dépôt de gouttes [97, 32, 189, 92]. Récemment, une étude a été réalisée en déposant des microgouttes sur des textures nanométriques [127]. Contrairement à eux, les gouttes étudiées dans ce chapitre sont très larges par rapport aux textures submicrométriques utilisées. De plus, les gouttes sont formées par condensation, ce qui modifie le processus de déformation.

Les gouttes sont plus distordues avec la hauteur des rides. La plus forte déformation est obtenue pour l'échantillon 1 et la plus faible pour l'échantillon 3. En analysant les séquences d'images expérimentales, il s'avère que les déformations sont dues à des difficultés de relaxation des gouttes après une coalescence. La coalescence est le regroupement de plusieurs gouttes en une unique grosse goutte [2]. La goutte nouvellement créée se caractérise par une forme allongée, tendant à redevenir hémisphérique. Ce retour vers une forme hémisphérique est appelé relaxation. Pour retrouver la forme d'une calotte sphérique, le grand axe de la goutte allongée diminue et le petit axe augmente. Durant la relaxation, une approximation de la force de restauration par unité de longueur f , tendant à ramener la goutte coalescée vers une forme hémisphérique, peut être faite en considérant uniquement le grand axe de la goutte obtenue juste après la coalescence. Cette approximation correspond à l'équation 6.2 [117].

$$f = \sigma(\cos(\vartheta(t)) - \cos(\vartheta_r)) \quad (6.2)$$

σ est la tension de surface. $\vartheta(t)$ est l'angle de contact le long du grand axe en fonction du temps et ϑ_r est l'angle de reculée. A $t=0$, juste après la fusion des gouttes, la valeur de ϑ ($\vartheta(0)$) est la plus faible. Avec la relaxation, ϑ augmente et la force de restauration f diminue. Quand la relaxation est terminée, ϑ est égale à ϑ_r . Ainsi, une faible valeur de ϑ_r augmente la déformation des gouttes, car elle limite leur capacité de relaxation. Cette théorie est cohérente avec les observations et les mesures présentées dans le tableau 6.1. En effet, ϑ_r diminue quand la hauteur des ripples augmente.

Une autre méthode pour évaluer la capacité de relaxation des gouttes est d'estimer la force de résistance f_r , déterminant la limite de mouvement d'une goutte [58]. Cette force par unité de longueur est due à l'hystérèse de mouillage et peut être utilisée pour caractériser une surface. Pour une calotte sphérique, elle est donnée par l'équation 6.3 [77, 47].

$$f_r = \sigma(\cos(\vartheta_r) - \cos(\vartheta_a)) \quad (6.3)$$

D'après le tableau 6.1, l'augmentation de la hauteur des ripples diminue ϑ_r , réduisant les possibilités de relaxation et augmentant l'hystérèse, qui, elle, augmente la force de résistance. Ainsi, la relaxation est moins efficace et les gouttes se déforment. De plus, si f_r est très élevée, la déformation des gouttes peut générer un film liquide. La surface pourrait alors être considérée comme antibuée [173].

L'orientation des ripples influe aussi sur l'hystérèse (voir figure 6.2) et donc sur la déformation des gouttes. En effet, la déformation varie entre un échantillon dont les rides sont orientées dans le sens de la gravité et un échantillon dont les rides y sont perpendiculaires.

Durant les essais, les échantillons sont fixés sur un support refroidissant incliné à 90° . Cette inclinaison, comme l'orientation des rides, a un effet sur la déformation des gouttes. Dans le sens de l'inclinaison, les angles supérieur et inférieur d'une goutte (la position de ces angles sur une goutte est expliquée figure 6.5) tendent respectivement vers l'angle de reculée et celui d'avancée. Cependant, pour les angles situés sur les côtés d'une goutte (côté droit et gauche), l'inclinaison n'a aucun effet. En fonction de l'orientation des gouttes juste après une coalescence, les gouttes subissent, durant leur relaxation, un allongement ou une rétractation dans le sens de la gravité. La relaxation d'une goutte dans ces deux configurations de déplacement est expliquée par les deux exemples figure 6.5 : la goutte allongée verticalement et celle allongée horizontalement. L'inclinaison du support, dans le cas d'une goutte allongée verticalement, aide à atteindre l'angle de reculée au niveau du sommet de la goutte et limite son obtention au niveau de sa partie inférieure. Pour une goutte allongée horizontalement, l'inclinaison aide à atteindre l'angle d'avancée au niveau de la partie inférieure de la goutte et limite son obtention au niveau de sa partie supérieure.

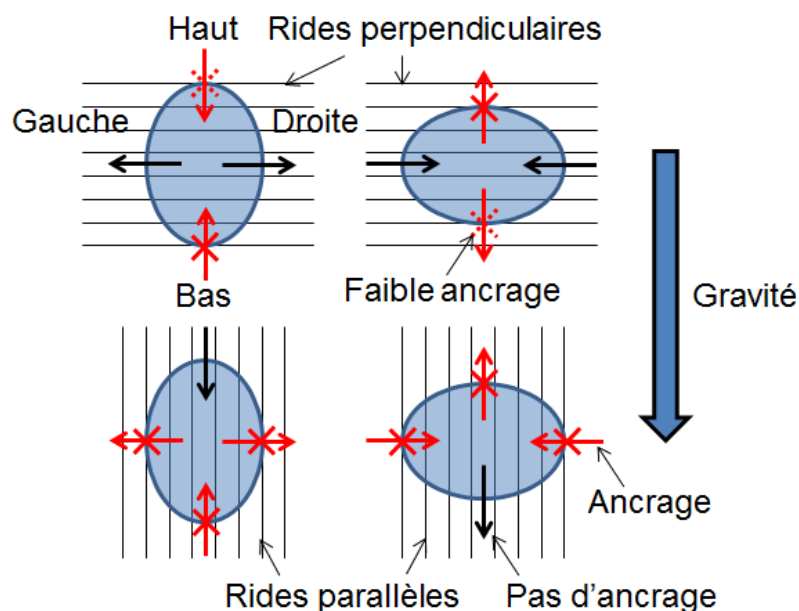


FIGURE 6.5 – Schéma de la relaxation des gouttes sur substrat texturé avec des ripples et fixé sur un support vertical. Deux orientations de gouttes sont représentées sur les deux orientations de ripples - horizontale et verticale. La flèche noire représente un degré de liberté, la flèche rouge barrée représente une direction dans laquelle la ligne triple est piégée et la flèche rouge barrée en pointillé représente une direction dans laquelle la ligne triple est piégée, mais dont le mouvement est possible sur un support vertical.

L'impact de l'inclinaison décrit, l'effet de l'orientation des ripples peut être étudié. Si les rides sont perpendiculaires à la direction de la gravité, les mouvements de relaxation le long des ondulations des rides ne sont ni réduits par l'inclinaison du support ni par la présence de ripples. La limitation du mouvement est principalement perpendiculaire au sens des rides. Avec l'aide apportée par l'inclinaison du support dans la direction perpendiculaire aux ripples et la liberté de mouvement dans l'autre direction, la relaxation des gouttes peut être efficacement effectuée. Cependant, si les ripples sont placés à la verticale, la relaxation horizontale des gouttes est gênée par les rides et la relaxation verticale par les effets du support incliné sur l'hystérèse. Ainsi,

la déformation des gouttes sur les rides verticales est exacerbée.

La déformation des gouttes est accompagnée par un étalement de ces dernières. Sans relaxation, les gouttes coalescées ne diminuent pas leur surface de contact avec le substrat et cela a un impact sur la surface de recouvrement ϵ . La figure 6.6 montre la surface de recouvrement des trois échantillons texturés, orientés avec des ripples perpendiculaires et parallèles à la direction de la gravité. La surface de recouvrement du substrat non texturé est aussi donnée, à titre de référence. A cause de l'hystérèse de mouillage, la valeur maximale de ϵ n'atteint pas un plateau à 55 %, comme il est attendu pour des gouttes hémisphériques sur surface lisse [10, 14]. La surface de recouvrement maximale augmente avec la hauteur des rides. L'orientation des ripples a aussi un effet. Les plus hautes valeurs de ϵ sont obtenues pour les échantillons 1 et 2, avec des rides dans le sens de la gravité. Ces deux surfaces ont les hauteurs de rides les plus élevées et cette orientation gêne un maximum la relaxation. La relaxation est donc très limitée, provoquant les étalements de gouttes les plus importants.

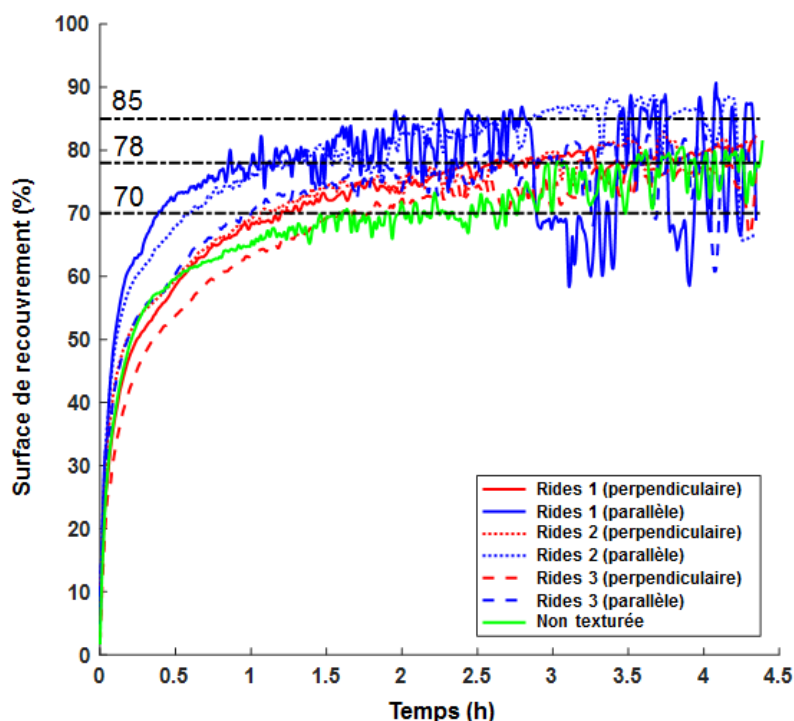


FIGURE 6.6 – Surface de recouvrement en fonction du temps des surfaces texturées avec des ripples et de la surface non texturée. Les orientations des ripples étudiés sont parallèles et perpendiculaires à la direction de la gravité.

Les ripples déforment les gouttes. Sachant que ces texturations possèdent une direction préférentielle, il convient de se demander si les gouttes ne se déforment pas suivant cette direction.

6.2.2 Etude de l'orientation des gouttes

Une goutte sur surface non texturée tend à posséder une forme hémisphérique. La rugosité de la surface limite très légèrement la relaxation des gouttes, ce qui les déforme peu (voir chapitre 3, section 3.2.3 : « Suivi de la surface de recouvrement »). Cette faible déformation est illustrée dans les figures 6.3 et 6.4 par les graphiques de la circularité pour une surface non texturée. Ces graphiques montrent que les gouttes

sont très circulaires. De plus, la rugosité de la surface sans texturation est isotrope et n'induit pas de déformation suivant une direction préférentielle. Les gouttes sont alors orientées dans toutes les directions, comme le montrent les images et les graphiques polaires correspondants des figures 6.3 et 6.4.

Les ripples sont des structures anisotropes possédant une direction préférentielle. Les gouttes condensées sur ces textures sont alors orientées suivant cette direction, comme le montrent les figures 6.3 et 6.4. Un grand nombre de gouttes s'allongent dans la direction des ripples, et ce nombre augmente avec la hauteur des rides. Cependant, cette orientation doit être nuancée. La circularité montre que les déformations orientant les gouttes sont relativement faibles. L'ampleur de l'orientation des gouttes est donc peu prononcée, car pour qu'une goutte s'oriente dans une direction donnée, elle doit se déformer suivant cette direction.

La présence de rides modifie la géométrie des gouttes, ce qui impacte notamment la surface de recouvrement. Au-delà de la géométrie, la dynamique de condensation sur les ripples peut aussi être caractérisée.

6.3 Mise en évidence des conséquences de la présence de rides de différentes hauteurs sur la dynamique de condensation

La dynamique de condensation des trois surfaces texturées orientées parallèlement et perpendiculairement au sens de la gravité est comparée à la surface non texturée. La dynamique d'une figure de condensation est caractérisée par l'évolution du nombre de gouttes et par le rayon moyen des gouttes $\langle R \rangle$ en fonction du temps, aussi appelé taux de croissance [10, 99].

6.3.1 Impact des rides sur le nombre de gouttes

Le nombre de gouttes en fonction du temps est donné dans la figure 6.7. Les courbes peuvent être divisées en quatre étapes distinctes :

Étape 1 : l'apparition des gouttes. Durant cette étape, les gouttes, qui ont préalablement nucléé et grossit, sont détectées. Avant cela, leur taille était sous le seuil de détection du dispositif expérimental. Cette étape est caractérisée par une importante augmentation du nombre de gouttes, recouvrant progressivement la surface d'observation.

Étape 2 : La croissance des gouttes sans coalescence. Les gouttes grossissent seulement par incorporation de vapeur d'eau présente dans l'air. Le nombre de gouttes reste constant.

Étape 3 : La croissance des gouttes avec coalescence. La coalescence commence à partir de cette étape. Cela a pour effet de diminuer le nombre de gouttes.

Étape 4 : La stagnation du nombre de gouttes. Si la surface est refroidie durant l'essai (ce qui est notre cas), le nombre de gouttes atteint un plateau quand sa diminution par coalescence s'équilibre avec le nombre de nouvelles gouttes apparaissant dans les zones libérées par les gouttes coalescées [99]. Pour cette étude, le suivi des gouttes a été arrêté avant l'apparition de ce plateau, mais il se produit bien, entre 10^3 et 10^4 secondes. Un exemple de ce type de plateau peut être observé dans le chapitre 3.

Comme observé sur la figure 6.7, le nombre de gouttes varie très peu entre les différentes surfaces. La présence de ripples ne semble pas l'impacter.

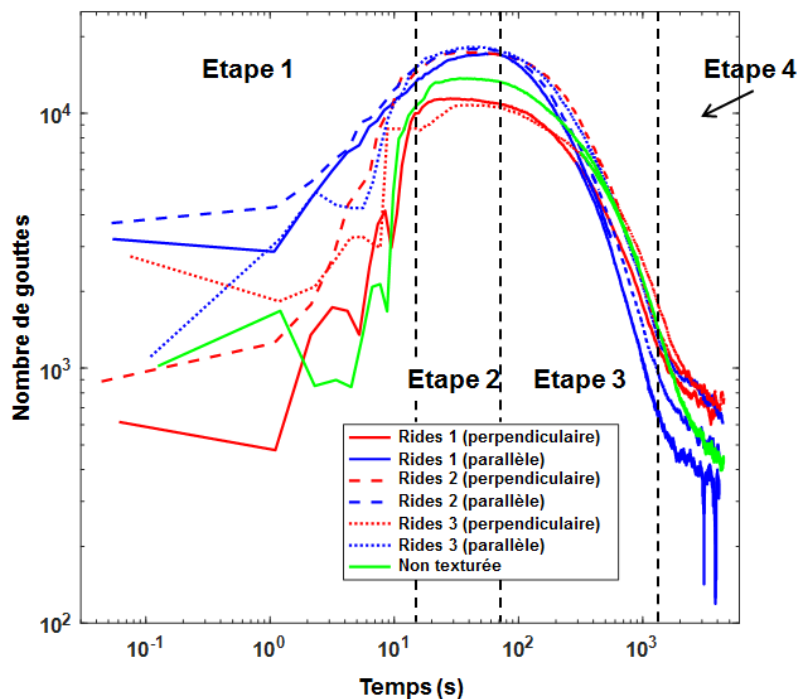


FIGURE 6.7 – Nombre de gouttes en fonction du temps pour les différentes surfaces texturées avec des ripples et la surface non texturée. Les orientations des ripples étudiés sont parallèles et perpendiculaires à la direction de la gravité.

Les faibles variations observées figure 6.7, pouvant être attribuées à la présence de rides, ne sont, en fait, pas dues à la texturation, mais à la différence de refroidissement entre les échantillons. Les différentes familles de surfaces – les rides parallèles et perpendiculaires à la direction de la gravité et la surface non texturée – ne sont pas refroidies de la même manière. Ces trois familles n'ont pas la même surface de contact avec le porte-échantillon refroidi, à cause de leur positionnement différent, permettant notamment de faire varier l'orientation. Au début des essais, avant que la température se stabilise et s'homogénéise, ces différentes surfaces de contact engendrent des inhomogénéités de refroidissement au niveau de la zone d'observation. Les variations de température induites modifient le nombre de gouttes initial et la densité de gouttes détectées durant l'étape d'apparition (étape 1). Les faibles variations du maximum de gouttes en fonction de l'orientation des ripples dépendent donc uniquement des différentes propriétés de refroidissement de ces deux types d'échantillons. Le meilleur refroidissement est obtenu pour les échantillons possédant des ripples parallèles au sens de la gravité et le pire est obtenu pour des ripples perpendiculaires à cette direction.

Les nombres maximums de gouttes étant proches les uns des autres et les faibles variations observées entre les surfaces n'étant pas pertinentes à cause des inhomogénéités de refroidissement, les nombres maximums de gouttes des différentes surfaces peuvent être considérés comme similaires.

Cependant, bien que les ripples n'aient peu, voire pas, d'effet, les importantes déformations des gouttes dues aux rides parallèles 1 et 2 diminuent le nombre de gouttes entre 400 s et 4000 s (la température est homogène durant cette période). La surface de recouvrement correspondante étant la plus haute pour ces deux textures, les espaces libérés par coalescence sont plus faibles et moins de gouttes peuvent apparaître.

Le nombre de gouttes est, par conséquent, plus faible.

6.3.2 Impact des rides sur la croissance des gouttes

Le taux de croissance des gouttes est décrit par le rayon moyen $\langle R \rangle$ de l'ensemble des gouttes d'une image en fonction du temps. Ce taux de croissance est caractérisé par quatre phases correspondant aux étapes présentées dans l'analyse du nombre de gouttes (chapitre 6, section 6.3.1 : « Impact des rides sur le nombre de gouttes »). La même nomenclature que celle du chapitre 3 a été utilisée pour désigner les différentes phases. La première phase (phase 0) est l'apparition des gouttes. Cette phase est très courte. Durant cet intervalle, le rayon moyen n'a pas le temps de significativement augmenter. La croissance devient visible à partir de la deuxième phase (phase I). Les gouttes en place croissent par incorporation directe de vapeur d'eau présente dans l'air ambiant et suivent la loi de croissance : $\langle R \rangle \sim t^\chi$ avec $\chi=1/3$ [10]. Avec l'arrivée de la coalescence, la croissance augmente et la troisième phase, la phase II, débute. La loi de croissance théorique devient : $\langle R \rangle \sim t$ [10]. La dernière phase (la phase III) représente la stagnation du rayon moyen. Les événements de coalescence augmentent le rayon des gouttes, mais libèrent aussi des espaces où de nouvelles petites gouttes apparaissent. Un équilibre entre le rayon des petites et des grosses gouttes peut être atteint, ce qui causerait un plateau de rayon moyen, caractéristique de la phase III [99]. Durant cette phase, le rayon moyen est constant. La croissance moyenne est donc nulle.

Le rayon moyen des gouttes obtenu sur la surface texturée 1 et sur la surface non texturée est présenté figure 6.8. Pour des raisons de visibilité, les échantillons 2 et 3 ne sont pas représentés sur le graphique figure 6.8. Cela ne limite pas la compréhension des phénomènes, leur comportement est analogue à celui de l'échantillon 1.

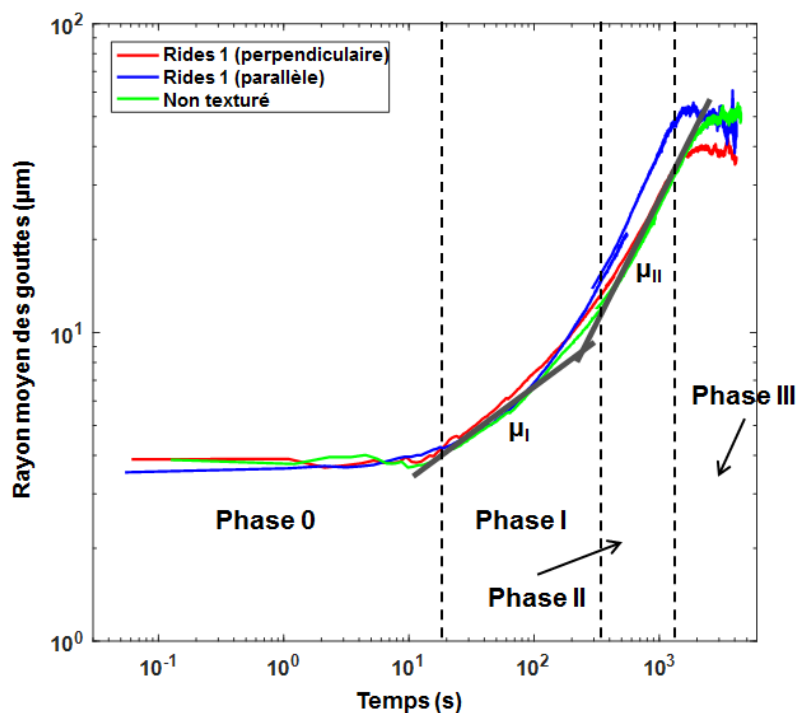


FIGURE 6.8 – Rayon moyen des gouttes en fonction du temps pour les différentes surfaces texturées avec des ripples et la surface non texturée. Les orientations des ripples étudiés sont parallèles et perpendiculaires à la direction de la gravité.

Dans la figure 6.8, les lignes noires symbolisent respectivement une croissance avec un exposant χ_I de 0.3 et un exposant χ_{II} de 0.8. Les croissances des gouttes sur les différentes surfaces suivent ces lignes et aucune variation particulière ne semble avoir lieu. Les croissances respectent ainsi la théorie, caractérisée par une première pente d'exposant 1/3 (croissance sans coalescence) et une seconde d'exposant 1 (croissance avec coalescence), correspondant à notre $\chi_{II}=0.8$. Cette correspondance est valable, car dans la littérature, un exposant entre 0.75 et 1.03 est considéré comme suivant la loi de croissance avec coalescence : $\langle R \rangle \sim t$ [14, 29, 151, 184].

Même si la cinétique de condensation ne dépend pas de la présence des ripples, la valeur du rayon moyen est impactée par la texture. Comme pour le nombre de gouttes, la courbe des ripples 1 orientés parallèlement au sens de la gravité s'écarte des autres en fin d'essai. Entre approximativement 300 s et 2000 s, le rayon moyen de ces rides parallèles 1 est supérieur à celui des autres courbes. Ceci s'explique par la déformation des gouttes, augmentant leur surface de contact avec le substrat et, ainsi, augmentant leur rayon. De plus, comme pour le nombre de gouttes, les gouttes nucléant dans les zones libérées sont moins nombreuses, ce qui augmente encore le rayon moyen. Cette augmentation du rayon moyen se produit aussi avec l'échantillon 2 orienté parallèlement au sens de la gravité, mais dans une moindre mesure qu'avec l'échantillon 1.

Conclusion

Les textures étudiées sont des répliques en polycarbonate de LIPSS. Elles forment des rides orientées dans une direction préférentielle. La présence de ces rides engendre un comportement anisotrope des gouttes, en les orientant dans la direction des textures. Cette orientation et la déformation correspondante dépendent de la hauteur des rides. Plus hautes sont les rides, plus l'hystérèse de mouillage est élevée et donc plus la déformation des gouttes est importante.

Les tests de condensation ont été effectués sur un porte-échantillon vertical favorisant le déperlement des gouttes. Dans cette configuration, l'orientation des ripples a un impact sur la géométrie des gouttes. Quand les ripples sont orientés dans le sens de la gravité, la déformation est accrue. Cela s'explique par la plus grande difficulté des gouttes à se relaxer après leur coalescence. Ainsi, les gouttes conservent une forme dépendant de la position et de la taille des gouttes qui ont coalescé.

Même si la forme des gouttes évolue par la présence de rides, la dynamique de condensation reste inchangée. L'évolution du nombre de gouttes et de leur rayon moyen ne varie pas entre les différentes surfaces étudiées. Une légère singularité peut, cependant, être reportée pour les rides les plus hautes et orientées dans le sens de la gravité (échantillons 1 et 2). Quand les événements de coalescence deviennent importants, la déformation des gouttes diminue leur nombre et augmente leur rayon moyen. Les gouttes déformées occupent plus d'espace, laissant moins de surface pour que de nouvelles petites gouttes apparaissent.

Les ripples sont des textures intéressantes, car ils modifient la formation des gouttes et sont de tailles suffisamment faibles pour être combinés à des textures plus importantes. Ainsi, les ripples peuvent apporter de nouveaux effets à des textures plus larges ou peuvent accentuer/diminuer des effets existants. La combinaison de ces deux échelles de textures crée des textures multiéchelles et, avec elles, de nombreuses nouvelles possibilités.

Conclusion générale et perspectives

La buée est un ensemble de gouttes d'eau condensées sur une surface froide. Sur des surfaces transparentes, ces gouttes modifient le trajet de la lumière et altèrent sa transmission. Les surfaces concernées sont, par exemple, les visières de casque, les masques de plongée et même les phares automobile. Sur ces derniers, la condensation dégrade la transparence de la vitre en polycarbonate. Ce phénomène a des répercussions sur l'esthétique du véhicule et sur l'attrait du consommateur pour ce dernier. La présence de buée dans les phares est perçue par les consommateurs comme un signe de mauvaise qualité. De plus, ces gouttes d'eau pourraient perturber l'éclairage en modifiant le trajet optique des faisceaux lumineux. Cette perturbation pourrait engendrer des problèmes de sécurité (zones moins éclairées ou éblouissement des autres usagers). Ces potentiels problèmes de sécurité sont récents. Ils sont apparus avec l'utilisation des lampes LED, qui génèrent moins de chaleur au niveau de la vitre. En diminuant la température, l'évaporation des gouttes de buée est ralentie, ce qui augmente les risques concernant l'éclairage.

Pour résoudre ces problèmes, l'intérieur des vitres de phares est généralement enduit d'une couche chimique hydrophile, empêchant la formation de goutte. L'eau condensée s'étale et forme un film, qui n'altère quasiment pas le passage de la lumière et donc la transparence. Cette solution est efficace, mais reste coûteuse, car elle nécessite une étape de fabrication supplémentaire. L'objectif des travaux réalisés était de trouver une solution moins coûteuse, en utilisant une approche topographique et non chimique. La texturation de surface modifie les interactions liquide/solide et peut donc faire déperler les gouttes ou faire filmifier la buée. La difficulté de cette approche est la fabrication de textures facilement industrialisables. De nombreuses textures naturelles et artificielles adaptées à notre problématique existent, mais aucune n'est industrialisable à ce jour. Le but étant de texturer les vitres de phare sans ajouter d'étape de fabrication, nous avons choisi de réaliser directement la texture sur le moule d'injection plastique des vitres, qui est ensuite utilisé pour une production à grande échelle. Les méthodes de texturations réalisables sur un moule d'injection qui ont été retenues sont le laser femtoseconde et le microforage. Elles ont été choisies pour leur facilité de mise en oeuvre et leur gamme de texturation (dimensions et rapports d'aspect des motifs).

La texturation des surfaces a été une part importante du projet. Le suivi de la buée en a été une autre. Ces travaux ont débuté par le développement d'un dispositif expérimental de suivi de la buée. Il permet, à l'aide d'une séquence d'images, de suivre la formation d'une figure de condensation (ensemble de gouttes) dans un environnement contrôlé et adaptable. Ce dispositif est couplé avec des programmes de détection de gouttes, eux aussi développés durant cette thèse. Ces programmes analysent les images brutes et récupèrent un grand nombre d'informations concernant les gouttes observées. Ces informations sont la base des travaux réalisés.

Les études réalisées durant ce doctorat ont eu vocation à rester les plus générales possible afin de cerner au maximum les divers problématiques et enjeux liés à l'interaction texture/figure de condensation. En prolongement de ce travail, le dispositif expérimental pourrait être amélioré pour se rapprocher davantage des conditions d'utilisation d'un phare automobile. Un pot vibrant pourrait être ajouté afin de recréer les vibrations occasionnées par une voiture en roulage. Ces vibrations peuvent être un avantage dans la création d'un film liquide ou pour accentuer le déperlement des gouttes. En effet, les gouttes vont être plus mobiles, ce qui va augmenter la probabilité de coalescence. De plus, seule la formation de gouttes d'eau par condensation est traitée dans ce manuscrit, alors qu'il existe d'autres phénomènes pouvant créer des gouttes sur la vitre des phares. Par exemple, les gouttes pourraient provenir de la

fusion de cristaux de glace. Une étude de ce phénomène est envisageable en adaptant le dispositif expérimental.

Les programmes développés sont très efficaces lorsque les texturations de surface ne sont pas visibles sur les images expérimentales. En revanche, si les motifs se mêlent aux gouttes, il devient impossible de les différencier sans occasionner de fortes incertitudes sur les informations recueillies. Dans ce cas, les travaux réalisés sont majoritairement qualitatifs. Ainsi, le développement d'un programme de différenciation des gouttes performant serait une avancée considérable dans l'étude des figures de condensation sur surfaces des texturées à l'échelle de la dizaine de microns.

La formation de buée dépend d'un certain nombre de paramètres, autres que la topographie de la surface de condensation. Ainsi, l'impact de l'environnement extérieur et du vieillissement du polycarbonate sur la formation et la croissance des gouttes ont été analysés. Ces deux études sur surface non texturée se basent sur le suivi du nombre et du rayon moyen des gouttes.

Le comportement d'un ensemble de gouttes en fonction de l'humidité relative du milieu a été mis en évidence durant ces travaux. En fixant les autres paramètres, il s'avère que l'humidité relative accélère la croissance des gouttes, tout en diminuant leur nombre. Un traitement topographique idéal doit donc être adapté aux différents environnements auxquels les phares sont soumis durant leur utilisation.

L'évolution de la surface de polycarbonate a aussi été observée. La buée dépose des particules sur la surface du polycarbonate. Ces dernières créent de nouveaux sites de nucléation, augmentant le nombre de gouttes détectées. Le polycarbonate absorbe aussi l'eau présente autour de lui, ce qui modifie ses propriétés de surface. Plus il est en contact avec l'eau, plus les gouttes de buée vont s'étaler, jusqu'à former un film.

Ces deux mécanismes montrent que la surface du polycarbonate évolue avec le temps et que le traitement à réaliser doit tenir compte de cette évolution. Le polycarbonate tend à devenir de plus en plus hydrophile au contact de l'eau. Le traitement topographique le plus approprié est donc la filmification de la buée. Le déperlement des gouttes serait, à terme atténué, par l'hydrophilie grandissante du polycarbonate.

En se basant sur les études précédentes, deux catégories de texturation ont été réalisées : les textures micrométriques et les textures submicrométriques. Toutes deux remplissent le cahier des charges : elles peuvent être réalisées sur un moule d'injection plastique et sont donc industrialisables. Les textures micrométriques se divisent en deux groupes : les textures positives, ou réseaux de plots, et les textures négatives, ou réseaux de cavités. Ces deux types de texture modifient le comportement des gouttes et créent des schémas de croissance spécifiques, décrits en détail dans ce manuscrit. Des études paramétriques ont été réalisées pour chaque texture afin de déterminer l'évolution du comportement des gouttes en fonction de la configuration des différents réseaux.

Les réseaux de cavités engendrent des modifications intéressantes des propriétés de condensation d'un ensemble de gouttes. Les gouttes s'étalent et deviennent moins visibles. Ce phénomène est accentué par la présence d'un bourrelet de matière autour de chaque cavité. Ces bourrelets, dus à l'usinage (microforage), augmentent l'ancrage des gouttes et accroissent leur étalement, jusqu'à l'obtention d'un quasi-film (ensemble de flaques presque invisibles).

Cette solution est prometteuse, mais la texturation altère la transparence du polycarbonate. Les motifs micrométriques sont visibles et opacifient la surface. Cependant, l'idée d'augmenter l'ancrage des gouttes pour les forcer à s'étaler semble être

une bonne solution. Cet effet d'ancrage va être accentué avec l'augmentation de l'hydrophilie du polymère par absorption d'eau. Pour limiter l'effet optique de la texture, il faudrait isoler les motifs essentiels à l'étalement des gouttes et supprimer les autres. En supprimant des motifs, la transparence de la surface va être améliorée.

En complément du réseau de cavités micrométriques, une texturation plus fine et donc moins visible peut être ajoutée afin d'accentuer l'étalement. Cette texturation submicrométrique, appelée LIPSS (Laser Induced Periodic Surface Structures), est réalisée avec un laser femtoseconde. Dans notre cas, elle forme une série d'ondulations orientées suivant une direction préférentielle. L'échelle de cette texture est faible, ce qui limite la perte de transparence induite. Seuls une irisation et un léger aspect laiteux sont observés. Ces structures déforment les gouttes et les orientent suivant le sens des ondulations. Elles ne sont, cependant, pas assez importantes pour significativement impacter la vitesse de croissance et le nombre de gouttes. Ces structures sont parfaites pour ajouter ou accentuer un effet. Dans notre cas, elles pourraient être couplées à un réseau de cavités pour améliorer l'étalement des gouttes et obtenir un film liquide.

Bien que des structures antibuée prometteuses aient été identifiées, aucune structure étudiée n'est pour l'instant adaptée à une optique de phare. La taille des motifs est trop importante et leur organisation n'est pas optimale pour conserver une bonne transparence. Des textures comme les ripples gênent la transparence, en irisant la lumière à cause de l'agencement géométrique de la texture. Si cet agencement était aléatoire, ce problème disparaîtrait. Un tel réseau affecterait moins la lumière et autoriserait des dimensions de textures plus importantes. Pour obtenir une surface transparente et antibuée, il faudrait utiliser une technique de texturation plus adaptée pour diminuer la taille des motifs texturés et améliorer leur configuration. Les possibilités du laser femtoseconde et du microforage ne permettent pas de fabriquer des textures invisibles à l'oeil nu. Des méthodes de structuration par voie chimique peuvent être envisagées sur des moules d'injection en aluminium ou possédant un revêtement en aluminium. Ce type de moule est moins résistant que ceux en acier, mais peut éventuellement être adapté. La structuration chimique sur aluminium est plus précise et permet d'obtenir des motifs de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres. Cette solution pourrait être envisagée, même si un important travail reste à effectuer concernant son industrialisation.

Ce travail de doctorat a permis d'apporter des connaissances nouvelles dans le domaine de la condensation. Il a notamment permis de décrire trois scénarios de croissance de buée en fonction de l'échelle et de la géométrie des texturations présentes. Ces résultats peuvent être utilisés pour développer des designs plus adaptés à la problématique de la transparence.

Références

- [1] S.J. ALLEN, J.F. BROWN et J.K. KOCHMAN. “Effect of Temperature, Dew Period, and Light on the Growth and Development of *Alternaria helianthi*”. In : *The American Phytopathological Society* 73.6 (1983), p. 893–896.
- [2] C. ANDRIEU et al. “Coalescence of sessile drops”. In : *Journal of Fluid Mechanics* 453 (2002), p. 427–438.
- [3] R. ARINERO. *Microscope à force atomique*. online (Consulté le 17-05-2017). Université de Montpellier II. 2005.
- [4] H. E. BAIR et al. “Water sorption of polycarbonate and its effect on the polymer’s dielectric behavior”. In : *Journal of Applied Physics* 49.10 (1978), p. 4976–4984.
- [5] J. L. BARRON et al. “Performance of optical flow techniques”. In : *Proceedings 1992 IEEE Computer Society Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*. 1992, p. 236–242.
- [6] BAYER MATERIALSCIENCE AG. *Makrolon 5458 Datasheet*. online (Consulté le 06-07-2017). Bayer MaterialScience AG. Mai 2009.
- [7] V. BELAUD. “Structuration de surfaces au moyen d’un traitement laser femtoseconde : applications à la fonctionnalisation de surface du polypropylène en vue de sa métallisation”. Thèse de doct. en science des matériaux. Ecole Centrale de Lyon, 2014.
- [8] V. BELAUD et al. “Wettability versus roughness : Multi-scales approach”. In : *Tribology International* 82, Part B (2015), p. 343–349.
- [9] L. BENOIST. “Caractérisation par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) de matériaux amorphes massifs et sous forme de couches minces, utilisables dans les microgénérateurs électrochimiques”. Thèse de doct. Université de Bordeaux 1, 1996.
- [10] D. BEYSENS. “Dew Nucleation and Growth”. In : *C. R. Phys.* 7.9-10 (2006), p. 1082–1100.
- [11] D. BEYSENS et C. M. KNOBLER. “Growth of Breath Figures”. In : *Phys. Rev. Lett.* 57 (1986), p. 1433–1436.
- [12] D. BEYSENS, V. PRUVOST et B. PRUVOST. “Dew observed on cars as a proxy for quantitative measurements”. In : *Journal of Arid Environments* 135 (2016), p. 90–95.
- [13] D. BEYSENS et al. “Application of passive radiative cooling for dew condensation”. In : *Energy* 31.13 (2006), p. 2303–2315.
- [14] D. BEYSENS et al. “How does Dew Form ?” In : *Phase Transitions* 31 (1991), p. 219–246.
- [15] D. BEYSENS et al. “New Architectural Forms to Enhance Dew Collection”. In : *Chemical Engineering Transactions* 34 (2013), p. 79–84.

- [16] B. BHUSHAN et M. NOSONOVSKY. “The rose petal effect and the modes of superhydrophobicity”. In : *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 368.1929 (2010), p. 4713–4728.
- [17] BINDER. *Les technologies de refroidissement*. online (Consulté le 18-06-2017). Mar. 2013.
- [18] G. BINNIG, C. F. QUATE et C. GERBER. “Atomic Force Microscope”. In : *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986), p. 930–933.
- [19] A. BLAGODATSKI et al. “Under- and over-water halves of Gyrinidae beetle eyes harbor different corneal nanocoatings providing adaptation to the water and air environments”. In : *Scientific Reports* 4 (2014), p. 6004.
- [20] J.B. BOREYKO et C.-H. CHEN. “Self-Propelled Dropwise Condensate on Superhydrophobic Surfaces”. In : *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009), p. 184501.
- [21] J.B. BOREYKO et al. “Controlling condensation and frost growth with chemical micropatterns”. In : *Scientific Reports* 6.19131 (2016).
- [22] M. BOUTEAU. “Propriétés de mouillage de surfaces chimiquement hétéroènes”. Thèse de doct. en physico-chimie des polymères. Université de Cergy-Pontoise, 2007.
- [23] G. BRACCO et B. HOLST. *Surface Science Techniques*. Springer-Verlag, 2013.
- [24] L. BREUIL. “Formation de nano-domaines dans les monocouches mixtes d’alkylsilanes sur silicium”. Thèse de doct. Université de Lille-Flandres-Artois, 2000.
- [25] B. J. BRISCOE et K. P. GALVIN. “Growth with coalescence during condensation”. In : *Phys. Rev. A* 43 (1991), p. 1906–1917.
- [26] R. CADIERGUES. *Les propriétés de l’air*. online (Consulté le 19-11-2014). Jan. 2011.
- [27] M. CALLIES REYSSAT. “Splendeur et misère de l’effet lotus”. Thèse de doct. en physique des liquides. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2007.
- [28] A.B.D. CASSIE et S. BAXTER. “Wettability of porous surfaces”. In : *Transactions of the Faraday society* 40 (1944), p. 546–551.
- [29] J.E. CASTILLO, J.A. WEIBEL et S.V. GARIMELLA. “The Effect of Relative Humidity on Dropwise Condensation Dynamics”. In : *International Journal of Heat and Mass Transfer* 80.0 (2015), p. 759–766.
- [30] S. CHATTOPADHYAY et al. “Anti-reflecting and photonic nanostructures”. In : *Materials Science and Engineering : R : Reports* 69.1-3 (2010), p. 1–35.
- [31] S. CHEVALIER. *Introduction à la capillarité*. online (Consulté le 21-03-2015). Avr. 2014.
- [32] J.Y CHUNG, J. P. YOUNGBLOOD et C.M. STAFFORD. “Anisotropic wetting on tunable micro-wrinkled surfaces”. In : *Soft Matter* 3 (2007), p. 1163–1169.
- [33] P. COMANNS et al. “Moisture harvesting and water transport through specialized micro-structures on the integument of lizards”. In : *Beilstein Journal of Nanotechnology* 2 (2011), p. 204–214.
- [34] L. CORMIER. *La théorie classique de la nucléation*. online (Consulté le 12-12-2014). Avr. 2013.

- [35] C. COUDUN. “Effet du dodécylsulfate sur la précipitation d’hydroxydes de nickel”. Thèse de doct. en génie des procédés. Mines de Paris, 2006.
- [36] S. DANIEL, M.K. CHAUDHURY et J.C. CHEN. “Fast Drop Movements Resulting from the Phase Change on a Gradient Surface”. In : *Science* 291 (2001), p. 633–636.
- [37] S. DAS et al. “Dynamics of liquid droplets in an evaporating drop : liquid droplet "coffee stain" effect”. In : *RSC Advances* 2 (2012), p. 8390–8401.
- [38] V. DE SCHUYTENEER. *Discontinuité de la matière, hypothèses moléculaires et atomiques*. online (Consulté le 19-11-2014). 2014.
- [39] R.D. DEEGAN et al. “Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops”. In : *Nature* 389 (1997), p. 827–829.
- [40] F. DETREZ. *Microscope à force atomique*. online (Consulté le 17-05-2017). Université Paris-Est. 2010.
- [41] R.H. DETTRE et R.E. JOHNSON. “Contact Angle Hysteresis”. In : *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*. Chap. 8, p. 136–144.
- [42] E.R. DOUGHERTY et R.A. LOTUFO. *Hands-on Morphological Image Processing*. Sous la dir. d’Arthur R. Jr. WEEKS. SPIE, 2003.
- [43] J. DRELICH. “Guidelines to measurements of reproducible contact angles using a sessile-drop technique”. In : *Institution of Civil Engineers* (2013).
- [44] J.-M. DUMONT. “Polycarbonates”. In : *Techniques de l’ingénieur* (2007).
- [45] P. EGGLI. *L’équation d’état de van der Waals*. online (Consulté le 12-05-2017). Oct. 2008.
- [46] M. EL MEKKI. “Etude expérimentale de l’eau et de solutions aqueuses métastables implications pour le milieu naturel”. Thèse de doct. en science de la terre. Université d’Orléans, 2010.
- [47] H. B. ERAL, D. J. C. M. ’t MANNETJE et J. M. OH. “Contact angle hysteresis : a review of fundamentals and applications”. In : *Colloid and Polymer Science* 291.2 (2013), p. 247–260.
- [48] C.W. EXTRAND et Y. KUMAGAI. “An Experimental Study of Contact Angle Hysteresis”. In : *Journal of Colloid and Interface Science* 191.2 (1997), p. 378–383.
- [49] J. FAERBER. *Microscopie électronique à balayage Microanalyse X par sonde électronique*. Rapp. tech. Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, 2004.
- [50] D. FRITTER, C.M. KNOBLER et D. A. BEYSENS. “Experiments and simulation of the growth of droplets on a surface (breath figures)”. In : *Phys. Rev. A* 43 (1991), p. 2858–2869.
- [51] Q. FU et W. SUN. “Mie theory for light scattering by a spherical particle in an absorbing medium”. In : *Appl. Opt.* 40.9 (2001), p. 1354–1361.
- [52] Lycée professionnel GALILÉE. *L’air humide*. online (Consulté le 19-11-2014). Mar. 2006.
- [53] C. GANS, R. MERLIN et W.F.C. BLUMER. “The Water-collecting Mechanism of *Moloch horridus* Re-examined”. In : *Amphibia-Reptilia* 3.1 (1982), p. 57–64.
- [54] B. GAUTIER L. and Mortaigne, V. BELLENGER et J. VERDU. “Osmotic cracking nucleation in hydrothermal-aged polyester matrix”. In : *Polymer* 41.7 (2000), p. 2481–2490.

- [55] Y. GAVET. “Perception visuelle humaine, complétion des mosaïques et application à la reconstruction d’images de l’endothélium cornéen humain en microscopie optique spéculaire.” Thèse de doct. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2008.
- [56] J. GAYDOS et A.W NEUMANN. “The dependence of contact angles on drop size and line tension”. In : *Journal of Colloid and Interface Science* 120.1 (1987), p. 76–86.
- [57] U. GELIUS et al. “A high resolution ESCA instrument with X-ray monochromator for gases and solids”. In : *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 2.4 (1973), p. 405–434.
- [58] P. G. de GENNES. “Wetting : statics and dynamics”. In : *Rev. Mod. Phys.* 57 (1985), p. 827–863.
- [59] P.-G. de GENNES, F. BROCHARD-WYART et D. QUÉRÉ. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Editions Belin, 2002.
- [60] N. GIMENEZ. “Vieillessement hydrolytique de mousses syntactiques époxyde-amine / verre pour l’isolation thermique sous hautes pression : mécanismes de dégradation et simulation de la prise en eau.” Thèse de doct. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005.
- [61] S. GIROIS. “Stabilisation des plastiques - Principes généraux”. In : *Techniques de l’ingénieur* (2013).
- [62] J. GOUTSIAS, H.J.A.M. HEIJMANS et K. SIVAKUMAR. “Morphological Operators for Image Sequences”. In : *Computer Vision and Image Understanding* 62.3 (1995), p. 326–346.
- [63] P.J. de GROOT. *Handbook of Optical Metrology : Principles and Applications*. Sous la dir. de Toru YOSHIKAWA. Second. page 791-824. CRC Press, 2015.
- [64] P.J. de GROOT. *Optical Measurement of Surface Topography*. Sous la dir. de Richard LEACH. page 167-185. Springer-Verlag, 2011.
- [65] J. GUADARRAMA-CETINA et W. GONZÁLEZ-VIÑAS. “Breath figures of two immiscible substances on a repellent surface”. In : *Phys. Rev. E* 87 (2013), p. 054401.
- [66] J. GUADARRAMA-CETINA et al. “Dew condensation on desert beetle skin”. In : *The European Physical Journal E* 37.11 (2014), p. 109.
- [67] J. GUADARRAMA-CETINA et al. “Droplet Pattern and Condensation Gradient Around a Humidity Sink”. In : *Phys. Rev. E* 89 (2014), p. 012402.
- [68] H. GUILLOU. *Transitions de phase du premier ordre*. online (Consulté le 19-11-2014). Jan. 2010.
- [69] Z. GUO, W. LIU et B.-L. SU. “Superhydrophobic surfaces : From natural to biomimetic to functional”. In : *Journal of Colloid and Interface Science* 353.2 (2011), p. 335–355.
- [70] S. HAMMOUTI. “Micro-texturation de surface du PEEK par laser femtoseconde : étude locale de l’interaction laser-matière et apport de la texturation de surface aux propriétés tribologiques d’un contact PEEK/PEEK”. Thèse de doct. en science des matériaux. Université de Lyon, 2015.
- [71] S. HAMMOUTI et al. “Elaboration of submicron structures on PEEK polymer by femtosecond laser”. In : *Applied Surface Science* 327 (2015), p. 277–287.

- [72] Robert M. HARALICK et Linda G. SHAPIRO. “Image segmentation techniques”. In : *Computer Vision, Graphics, and Image Processing* 29.1 (1985), p. 100–132.
- [73] D. INFANTE et al. “Durable, Superhydrophobic, Antireflection, and Low Haze Glass Surfaces using Scalable Metal Dewetting Nanostructuring”. In : *Nano Research* 6.6 (2013), p. 429–440.
- [74] I. INKA SAARIKOSKI, M. SUVANTO et T.A. PAKKANEN. “Modification of polycarbonate surface properties by nano-, micro-, and hierarchical micro-nanostructuring”. In : *Applied Surface Science* 255.22 (2009), p. 9000–9005.
- [75] E. ITO et Y. KOBAYASHI. “Changes on physical properties of polycarbonate by absorbed water”. In : *Journal of Applied Polymer Science* 22 (1978), p. 1143–1149.
- [76] Y. JANNOT. *L’air humide*. online (Consulté le 02-08-2017). 2005.
- [77] J. F. JOANNY et P. G. de GENNES. “A model for contact angle hysteresis”. In : *The Journal of Chemical Physics* 81.1 (1984), p. 552–562.
- [78] J. JU et al. “A multi-structural and multi-functional integrated fog collection system in cactus”. In : *Nature Communications* 3 (2012).
- [79] Y. C. JUNG et B. BHUSHAN. “Wetting behaviour during evaporation and condensation of water microdroplets on superhydrophobic patterned surfaces”. In : *Journal of Microscopy* 229.1 (2008), p. 127–140.
- [80] V. KALIMA et al. “Transparent thermoplastics : Replication of diffractive optical elements using micro-injection molding”. In : *Optical Materials* 30.2 (2007), p. 285–291.
- [81] F. KANY. *Corps pur sous plusieurs phases*. online (Consulté le 02-08-2017). Juil. 2015.
- [82] D. KASHCHIEV. *Nucleation Basic Theory With Applications*. Butterworth Heinemann, 2000.
- [83] D. KASHCHIEV et G.M. van ROSMALEN. “Review : Nucleation in solutions revisited”. In : *Cryst. Res. Technol.* 38.7-8 (2003), p. 555–574.
- [84] M. KRYUCHKOV et al. “Analysis of Micro- and Nano-Structures of the Corneal Surface of *Drosophila* and Its Mutants by Atomic Force Microscopy and Optical Diffraction”. In : *PLoS ONE* 6.7 (2011), e22237.
- [85] L. LAFFERRERE. “Nucléation et transitions de phases en chimie pharmaceutique”. Thèse de doct. en génie des procédés. Université Paul Cézanne - Aix-Marseille III, 2002.
- [86] C.N.C LAM et al. “Study of the advancing and receding contact angles : liquid sorption as a cause of contact angle hysteresis”. In : *Advances in Colloid and Interface Science* 96.1-3 (2002), p. 169–191.
- [87] J.M. LANNON et Jr. Q. MENG. “Analysis of polycarbonate (PC) by XPS”. In : *American Vacuum Society* 6.2 (1999), p. 75–78.
- [88] A. LEE et al. “Water Harvest via Dewing”. In : *Langmuir* 28.27 (2012), p. 10183–10191.
- [89] B. LEFÈVRE. “Corrosion des aciers revetus de zinc dans les zones confines des carrosseries automobiles”. Thèse de doct. Université de Pierre et Marie Curie Paris VI, 2004.

- [90] Université du LEMANS. *Initiation à la Microscopie Electronoqie à Balayage*. online (Consulté le 17-05-2017). 2009.
- [91] H. LEMONNIER. *Thermodynamique et transitions de phase*. online (Consulté le 18-11-2014). 2007.
- [92] P. LI, J. XIE et Z. DENG. “Characterization of irregularly micro-structured surfaces related to their wetting properties”. In : *Applied Surface Science* 335 (2015), p. 29–38.
- [93] T.-D. LI et al. “Structured and viscous water in subnanometer gaps”. In : *Phys. Rev. B* 75 (2007), p. 115415.
- [94] Y. LI, J. ZHANG et B. YANG. “Antireflective surfaces based on biomimetic nanopillared arrays”. In : *Nano Today* 5.2 (2010), p. 117–127.
- [95] Y. LI et al. “Biomimetic Surfaces for High-Performance Optics”. In : *Advanced Materials* 21.46 (2009), p. 4731–4734.
- [96] Y. LIANG et al. “Anisotropic wetting characteristics versus roughness on machined surfaces of hydrophilic and hydrophobic materials”. In : *Applied Surface Science* 331 (2015), p. 41–49.
- [97] L. LIU, A.M. JACOBI et D. CHVEDOV. “A surface embossing technique to create micro-grooves on an aluminum fin stock for drainage enhancement”. In : *Journal of Micromechanics and Microengineering* 19.3 (2009), p. 035026.
- [98] Q. LIU et B. XU. “A unified mechanics model of wettability gradient-driven motion of water droplet on solid surfaces”. In : *Extreme Mechanics Letters* 9 (2016), p. 304–309.
- [99] A.M. MACNER, S. DANIEL et P.H. STEEN. “Condensation on Surface Energy Gradient Shifts Drop Size Distribution toward Small Drops”. In : *Langmuir* 30 (2014), p. 1788–1798.
- [100] J.F. MAESTRE-VALERO, B. MARTIN-GORRIZ et V. MARTÍNEZ-ALVAREZ. “Dew condensation on different natural and artificial passive surfaces in a semiarid climate”. In : *Journal of Arid Environments* 116 (2015), p. 63–70.
- [101] F. T. MALIK et al. “Nature’s moisture harvesters : a comparative review”. In : *Bioinspiration & Biomimetics* 9.3 (2014), p. 031002.
- [102] S. MANCINI et al. “An expansion–coalescence model to track gas bubble populations in magmas”. In : *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 313 (2016), p. 44–58.
- [103] L. MANIGUET et al. “Principes de base et évolution de la microscopie électronique à balayage”. In : *4ème Journée Scientifiques et Techniques du Réseau des Microscopistes de l’INRA*. 2013.
- [104] A. MARCHAND. “Mouillage statique et dynamique : Influences géométriques aux échelles moléculaires”. Thèse de doct. en mécanique des fluides. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2011.
- [105] A. MARMUR. *Contact Angle, Wettability and Adhesion Volume 6*. Sous la dir. de K.L. MITTAL. IDC Publishers, Martinus Nijhoff Publishers et VSP, 2009.
- [106] A. MARMUR. “Solid-surface characterization by wetting”. In : *Annual Review of materials research* 39 (2009), p. 473–489.

- [107] M.S. MAT-SHAYUTI, M.Z. ABDULLAH et P.S.M. MEGAT-YUSOFF. “Water Absorption Properties and Morphology of Polypropylene/Polycarbonate/Polypropylene-graft-Maleic Anhydride Blend”. In : *Asian Journal of Scientific Research* 6.2 (2013), p. 167–176.
- [108] M.-G. MEDICI et al. “Edge Effects on Water Droplet Condensation”. In : *Phys. Rev. E* 90 (2014), p. 062403.
- [109] M. MEI et al. “A Numerical Study on Growth Mechanism of Dropwise Condensation”. In : *International Journal of Heat and Mass Transfer* 54.9–10 (2011), p. 2004–2013.
- [110] N. MILJKOVIC et al. “Jumping-Droplet-Enhanced Condensation on Scalable Superhydrophobic Nanostructured Surfaces”. In : *Nano Letters* 13.1 (2013), p. 179–187.
- [111] T. MINH DUC. “Analyse de surface par ESCA - Principe et instrumentation”. In : *Techniques de l'ingénieur* (1998).
- [112] G. MONIER. *Analyses physico-chimiques de surfaces : Spectroscopies et microscopies*. online (Consulté le 17-05-2017). Institut Pascal UMR 6602 UBP-CNRS. 2013.
- [113] P. MONTGOMERY. “Les techniques de mesure de rugosité par la métrologie optique”. In : *7me rencontre des mécaniciens*. 25-29 sept 2006. Institut d'Electronique du Solide et des Systèmes (InESS), CNRS. Lamoura, 2006.
- [114] F.C. MOORE et L.R. PERKINSON. *Hydrogen peroxide vapor sterilization method*. US Patent 4,169,123. 1979.
- [115] B.S. MORSE. *Edge Detection*. online (Consulté le 08-05-2017). Brigham Young University. Fév. 2000.
- [116] J.F. MOULDER et al. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Sous la dir. de King Roger C. Jr. CHASTAIN JILL. ULVAC-PHI, Inc., 1995.
- [117] R. NARHE, D. BEYSENS et V. S. NIKOLAYEV. “Contact Line Dynamics in Drop Coalescence and Spreading”. In : *Langmuir* 20.4 (2004), p. 1213–1221.
- [118] R. D. NARHE et D. A. BEYSENS. “Growth Dynamics of Water Drops on a Square-Pattern Rough Hydrophobic Surface”. In : *Langmuir* 23.12 (2007), p. 6486–6489.
- [119] R. D. NARHE et D. A. BEYSENS. “Nucleation and Growth on a Superhydrophobic Grooved Surface”. In : *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004), p. 076103.
- [120] R. D. NARHE et D. A. BEYSENS. “Water Condensation on a Super-hydrophobic spike surface”. In : *Europhysics Letters* 75 (2006), p. 98–104.
- [121] R. D. NARHE, D. A. BEYSENS et Y. POMEAU. “Dynamic drying in the early-stage coalescence of droplets sitting on a plate”. In : *EPL (Europhysics Letters)* 81.4 (2008), p. 46002.
- [122] A.W. NEUMANN, R. DAVID et Y. ZUO. *Applied surface thermodynamics*. Taylor & Francis Group, 2010.
- [123] T.A.H. NGUYEN, M.A. HAMPTON et A.V. NGUYEN. “Evaporation of Nanoparticle Droplets on Smooth Hydrophobic Surfaces : The Inner Coffee Ring Deposits”. In : *The Journal of Physical Chemistry C* 117.9 (2013), p. 4707–4716.

- [124] T. NØRGAARD et M. DACKE. “Fog-basking behaviour and water collection efficiency in Namib Desert Darkling beetles”. In : *Frontiers in Zoology* 7.1 (2010), p. 23.
- [125] N. OTSU. “A Threshold Selection Method from Gray-Level Histograms”. In : *IEEE Transaction on System, Man and Cybernetics* 9 (1979), p. 62–66.
- [126] PALRAM. *Chemical Resistance of Polycarbonate Products*. online (Consulté le 11-12-2016). Fév. 2015.
- [127] J. PARK et al. “Direct and accurate measurement of size dependent wetting behaviors for sessile water droplets”. In : *Scientific Reports* 5.18150 (2015).
- [128] K.-C. PARK et al. “Condensation on slippery asymmetric bumps”. In : *Nature* 531 (2016), p. 78–82.
- [129] A. R. PARKER et C. R. LAWRENCE. “Water capture by a desert beetle”. In : *Nature* 414 (2001), p. 33–34.
- [130] R.G. PICKNETT et R. BEXON. “The evaporation of sessile or pendant drops in still air”. In : *Journal of Colloid and Interface Science* 61.2 (1977), p. 336–350.
- [131] C.A. PRYDE et M.Y. HELLMAN. “Water state hydrolysis of bisphenol-A polycarbonate”. In : *Journal of Applied Polymer Science* 25 (1980), p. 2573–2587.
- [132] F. PUEL, S. VEESLER et D. MANGIN. “Cristallisation - Aspects théoriques”. In : *Techniques de l'ingénieur* (2005).
- [133] D. QUÉRÉ. “Non-sticking drops”. In : *Reports on Progress in Physics* 68.11 (2005), p. 2495.
- [134] D. QUÉRÉ. “Wetting and roughness”. In : *Annual Review of materials research* 38 (2008), p. 71–99.
- [135] J.-C. RIVOAL et C. FRÉTIGNY. “Microscopie á force atomique (AFM)”. In : *Techniques de l'ingénieur* (2005).
- [136] L. M. ROBESON et S. T. CRISAFULLI. “Microcavity formation in engineering polymers exposed to hot water”. In : *Journal of Applied Polymer Science* 28.9 (1983), p. 2925–2936.
- [137] C. RONSE. *Opérations morphologiques de base : dilatation, érosion, ouverture et fermeture binaires*. online (Consulté le 21-08-2015). Oct. 2013.
- [138] J. W. ROSE. “Dropwise Condensation Theory and Experiment : a Review”. In : *Proc Instn Mech Engrs* 216 (2002), p. 115–128.
- [139] A. ROTH-NEBELSICK et al. “Leaf surface structures enable the endemic Namib desert grass *Stipagrostis sabulicola* to irrigate itself with fog water”. In : *Journal of The Royal Society Interface* 9.73 (2012), p. 1965–1974.
- [140] L. ROYON et al. *Condensation et collecte de l'eau de rosée sur des substrats micro-rainurés*. 2017.
- [141] J. RUSTE. “Microscopie électronique á balayage - Images, applications et développements”. In : *Techniques de l'ingénieur* (2013).
- [142] J. RUSTE. “Microscopie électronique á balayage - Principe et équipement”. In : *Techniques de l'ingénieur* (2013).
- [143] C. SAINT-BLANQUET. *Thermodynamique*. online (Consulté le 13-06-2017). Juin 2005.

- [144] W. SCHUH. “Influence of Interrupted Dew Periods, Relative Humidity, and Light on Disease Severity and Latent Infections Caused by *Cercospora kikuchii* on Soybean”. In : *The American Phytopathological Society* 83.1 (1993), p. 109–113.
- [145] J. SCHWARTZENTRUBER. *Diagramme de l’air humide*. online (Consulté le 19-11-2014). Oct. 2013.
- [146] Jacques SCHWARTZENTRUBER. *Humidité absolue, humidité relative*. online (Consulté le 19-11-2014). Nov. 2013.
- [147] D. SEO, C. LEE et Y. NAM. “Influence of Geometric Patterns of Microstructured Superhydrophobic Surfaces on Water-Harvesting Performance via Dewing”. In : *Langmuir* 30.51 (2014), p. 15468–15476.
- [148] J.-M. SEYNHAEVE. *L’air humide*. online (Consulté le 08-02-2015). Sept. 2008.
- [149] P. SHOJAEI NASIRABADI, M. JABBARI et J.H. HATTEL. “Estimation of Water Diffusion Coefficient into Polycarbonate at Different Temperatures Using Numerical Simulation”. In : *International Conference of Numerical Analysis and Applied Mathematics*. 2015.
- [150] S.G. SLAVTCHEV et S.P. MILADINOVA. “Thermocapillary flow in a liquid layer at minimum in surface tension”. In : *Acta Mechanica* 127.1-4 (1998), p. 209–224.
- [151] M. SOKULER et al. “Dynamics of Condensation and Evaporation : Effect of Inter-Drop Spacing”. In : *EPL (Europhysics Letters)* 89.3 (2010), p. 36004.
- [152] T. SONG et al. “Molecular clustering physical model of steam condensation and the experimental study on the initial droplet size distribution”. In : *International Journal of Thermal Sciences* 48.12 (2009), p. 2228–2236.
- [153] C. SORGI et V. DE GENNARO. “Observations au MEB environnemental de l’influence de l’eau sur le comportement des craies dans le contexte des carrières souterraines”. In : *HAL* (2006).
- [154] D. STAVENGA et al. “Light on the moth-eye corneal nipple array of butterflies”. In : *Royal Society B : Biological Sciences* 273.1587 (2006), p. 661–667.
- [155] N. A. STELMASHENKO et al. “Topographic contrast of partially wetting water droplets in environmental scanning electron microscopy”. In : *Journal of Microscopy* 204.2 (2001), p. 172–183.
- [156] A. STEYER et al. “Growth of Droplets on a One-Dimensional Surface : Experiments and Simulation”. In : *EPL (Europhysics Letters)* 12.3 (1990), p. 211.
- [157] D. J. STOKES, B. L. THIEL et A. M. DONALD. “Direct Observation of Water/Oil Emulsion Systems in the Liquid State by Environmental Scanning Electron Microscopy”. In : *Langmuir* 14.16 (1998), p. 4402–4408.
- [158] Université de STRASBOURG. *Transitions de phases du premier ordre*. online (Consulté le 19-11-2014). 2000.
- [159] N. STUTZMANN et al. “Solid-State Replication of Relief Structures in Semicrystalline Polymers”. In : *Polymers. Adv. Mater.* 12.8 (2000), p. 557–562.
- [160] X. SUN et al. “Inhibition of Condensation Frosting by Arrays of Hygroscopic Antifreeze Drops”. In : *Langmuir* 31.51 (2015), p. 13743–13752.
- [161] J.-H. THOMAS. *Détection des contours*. online (Consulté le 15-09-2016). Juin 2007.

- [162] I.O. UCAR et H.Y. ERBIL. “Dropwise condensation rate of water breath figures on polymer surfaces having similar surface free energies”. In : *Applied Surface Science* 259.0 (2012), p. 515–523.
- [163] I.O. UCAR et H.Y. ERBIL. “Use of Diffusion Controlled Drop Evaporation Equations for Dropwise Condensation during Dew Formation and Effect of Neighboring Droplets”. In : *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 411.0 (2012), p. 60–68.
- [164] M. VAN DROOGENBROECK. *Traitement numérique des images*. online (Consulté le 09-09-2016). Institut Montefiore - Université de Liège. Sept. 2003.
- [165] J. VERA et al. “Factors influencing micro injection replication quality”. In : (). En cours de soumission.
- [166] J. VERA et al. “Influence of the Polypropylene Structure on the Replication of Nanostructures by Injection Molding”. In : *Journal of Micromechanics and Microengineering* 25.11 (2015), p. 115027.
- [167] J. VERDU. “Action de l’eau sur les plastiques”. In : *Techniques de l’ingénieur* (2000).
- [168] K.A. VIJAYALAKSHMI et al. “Studies on modification of surface Properties in polycarbonate (PC) film induced by DC glow discharge plasma”. In : *International Journal of Polymer Science* 2011 (2011), p. 426057.
- [169] J.L. VIOVY, D. BEYSENS et C.M. KNOBLER. “Scaling description for the growth of condensation patterns on surfaces”. In : *Phys. Rev. A* 37 (1988), p. 4965–4970.
- [170] N. WATANABE, M. ARITOMI et A. MACHIDA. “Time-series characteristics and geometric structures of drop-size distribution density in dropwise condensation”. In : *International Journal of Heat and Mass Transfer* 76 (2014), p. 467–483.
- [171] R.N. WENZEL. “Resistance of solid surfaces to wetting by water”. In : *Industrial & Engineering Chemistry* 28.8 (1936), p. 988–994.
- [172] B.M. WEON et J.H. JE. “Capillary force repels coffee-ring effect”. In : *Phys. Rev. E* 82 (2010), p. 015305.
- [173] B. WHITE, A. SARKAR et A.-M. KIETZIG. “Fog-harvesting inspired by the Stenocara beetle-An analysis of drop collection and removal from biomimetic samples with wetting contrast”. In : *Appl. Surf. Sci.* 284 (2013), p. 826–836.
- [174] B. R. WHITESIDE et al. “Micromoulding : process characteristics and product properties”. In : *Plastics, Rubber and Composites* 32.6 (2003), p. 231–239.
- [175] R. WILMSHURST. “Heat transfer during dropwise condensation of steam, ethane 1, 2 diol, aniline and nitrobenzene”. Thèse de doct. London University, 1979.
- [176] R. WILMSHURST et J. W. ROSE. “Dropwise and filmwise condensation of aniline, ethanediol and nitrobenzene”. In : *5th International Heat Transfer Conference*. T. 3. 1974, p. 269–273.
- [177] K.M. WISDOM et al. “Self-cleaning of superhydrophobic surfaces by self-propelled jumping condensate”. In : *PNAS* 110.20 (2013), p. 7992–7997.
- [178] P. WITHERS. “Cutaneous Water Acquisition by the Thorny Devil (*Moloch horridus* : Agamidae)”. In : *Journal of Herpetology* 27.3 (1993), p. 265–270.

- [179] X. YANPENG. “Voie innovante pour la nano micro texturation de surfaces métalliques à base d’assemblage de nanoparticules d’Au : Application super-hydrophobe”. Thèse de doct. en chimie des matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014.
- [180] C.-W. YAO et al. “Wetting behavior on hybrid surfaces with hydrophobic and hydrophilic properties”. In : *Applied Surface Science* 290.0 (2014), p. 59–65.
- [181] T.-F. YAO et al. “Fabrication of anti-reflective structures using hot embossing with a stainless steel template irradiated by femtosecond laser”. In : *Microelectronic Engineering* 88.9 (2011), p. 2908–2912.
- [182] M. YAROM et A. MARMUR. “Vapor–liquid nucleation : the solid touch”. In : *Advances in Colloid and Interface Science* 222 (2015), p. 743–754.
- [183] K.-Y. YEH, L.-J. CHEN et J.-Y. CHANG. “Contact Angle Hysteresis on Regular Pillar-like Hydrophobic Surfaces”. In : *Langmuir* 24.1 (2008), p. 245–251.
- [184] T.S. YU et al. “Fog Deposition and Accumulation on Smooth and Textured Hydrophobic Surfaces”. In : *Langmuir* 28.35 (2012), p. 12771–12778.
- [185] K.O. ZAMURUYEV et al. “Continuous Droplet Removal upon Dropwise Condensation of Humid Air on a Hydrophobic Micropatterned Surface”. In : *Langmuir* 30.33 (2014), p. 10133–10142.
- [186] B. ZHAO, R.T. HAASCH et S. MACLAREN. “Solvent-Induced Self-Assembly of Mixed Poly(methyl methacrylate)/Polystyrene Brushes on Planar Silica Substrates : Molecular Weight Effect”. In : *Journal of the American Chemical Society* 126.19 (2004), p. 6124–6134.
- [187] H. ZHAO et D. BEYSENS. “From Droplet Growth to Film Growth on a Heterogeneous Surface : Condensation Associated with a Wettability Gradient”. In : *Langmuir* 11.2 (1995), p. 627–634.
- [188] Y. ZHENG et al. “Direct water collection on wetted spider silk”. In : *Nature* 463 (2010), p. 640–643.
- [189] Y. ZHONG, A.M. JACOBI et J.G. JOHN G. GEORGIADIS. “Effects of surface chemistry and groove geometry on wetting characteristics and droplet motion of water condensate on surfaces with rectangular microgrooves”. In : *International Journal of Heat and Mass Transfer* 57.2 (2013), p. 629–641.