



HAL
open science

Formation et déplacement de gouttes confinées : Instabilités et dynamiques

Ludovic Keiser

► **To cite this version:**

Ludovic Keiser. Formation et déplacement de gouttes confinées : Instabilités et dynamiques. Physique [physics]. Université Sorbonne Paris Cité, 2018. Français. NNT : 2018USPCC080 . tel-02280106

HAL Id: tel-02280106

<https://theses.hal.science/tel-02280106v1>

Submitted on 6 Sep 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.

**THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PARIS DIDEROT**

Spécialité : Physique

École doctorale : « Physique en Île-de-France »

réalisée

au **Laboratoire Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes (PMMH)**

présentée par

Ludovic KEISER

pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS DIDEROT

Sujet de la thèse :

**Formation et déplacement de gouttes confinées:
instabilités et dynamiques**

soutenue le **29 janvier 2018**

devant le jury composé de :

M.	Thierry ONDARÇUHU	Rapporteur
M.	Benjamin DOLLET	Rapporteur
M.	Laurent LIMAT	Président du jury
M.	Jacco SNOEIJER	Examineur
Mme.	Hélène BERTHET	Examinatrice
M.	José BICO	Directeur de thèse
M.	Étienne REYSSAT	Co-directeur
M.	Bertrand LEVACHÉ	Invité

Résumé

Les écoulements biphasiques en milieux poreux sont généralement accompagnés par des phénomènes d'émulsification d'une phase dans l'autre. Les causes peuvent être nombreuses, de la digitation visqueuse aux instabilités purement capillaires. Cette thèse expérimentale a pour objet l'étude d'un mécanisme particulier d'émulsification de l'huile en milieu poreux, ainsi que le transport des gouttes produites dans des milieux confinés. Dans la première partie de cette thèse, l'instabilité gravito-capillaire de Rayleigh-Taylor est revisitée dans un coin formé entre deux plaques de verre centimétriques. La présence d'un gradient de confinement introduit une force capillaire supplémentaire à cette instabilité canonique, susceptible de stabiliser une couche de liquide suspendue au-dessus du vide. Le seuil de stabilité, les longueurs d'onde caractéristiques et les taux de croissance sont bien modélisés par une analyse de stabilité linéaire de l'interface. La caractérisation de cette force capillaire induite par le gradient de confinement nous amène par la suite à l'étude d'une instabilité purement capillaire se produisant lorsqu'un fluide en mouillage très favorable migre vers les régions les plus confinées d'un coin, occupées initialement par un fluide en mouillage moins favorable. Le gradient de confinement introduit alors une force déstabilisante, aboutissant à l'inversion de la position respective des deux phases. Le liquide le moins mouillant est complètement émulsifié et transporté vers les régions les moins confinées sous la forme de gouttelettes. Une analyse de stabilité linéaire de l'interface permet, là encore, de prédire cette sélection de taille. Les taux de croissance mesurés ne sont en revanche pas en accord avec la modélisation, basée sur la loi de Darcy. Leur valeur suggère une localisation de la dissipation visqueuse dans les lignes de contact déplacées durant le développement de l'instabilité, ainsi que dans les films de lubrification également déposés. Ces dynamiques "non-darciennes" nous ont amenés dans une seconde partie de la thèse à l'étude du transport de gouttes d'huile très visqueuses confinées dans de l'eau en mouillage total. Dans cette configuration, la présence de films de lubrification d'eau entre la goutte et le substrat assure la localisation de la dissipation dans les films peu visqueux, favorisant ainsi la mobilité des gouttes. Nous montrons également que la présence de rugosités sur les parois du confinement induit un ralentissement significatif de la vitesse des gouttes, lié à l'amincissement du film de lubrification par ces rugosités. L'interdépendance subtile entre friction visqueuse à l'avant de la goutte et dans son volume est notamment mise en lumière.

Dans une dernière partie, nous étudions l'instabilité capillaire se produisant lorsqu'une goutte binaire d'eau et d'alcool est déposée à la surface d'un bain d'huile. L'évaporation majoritaire de l'alcool à la surface de la goutte induit des variations locales de la tension de surface. Des écoulements interfaciaux de Marangoni se produisent, et aboutissent à la déstabilisation spectaculaire de la goutte en étalement.

Mots clés : Dissipation visqueuse, Instabilités hydrodynamiques, Capillarité, Loi de Darcy, Lubrification, Gouttes, Émulsions

Abstract

Title : Formation and transport of confined droplets : instabilities and dynamics

Biphasic flows in porous media generally lead to the emulsification of one phase into the other. This may be due to several phenomena, such as viscous fingering or pure capillary instabilities. In this experimental thesis, we study a particular emulsifying phenomenon of oil in a model porous medium, as well as the transport of the produced droplets in confined regions. In the first part of the manuscript, the Rayleigh-Taylor instability is revisited in a wedge formed between two centimetric glass plates. The gradient of confinement leads to a capillary force not present in the canonical Rayleigh-Taylor instability. This new force can stabilize liquid layer above air submitted to gravity. The threshold of the instability, the characteristic wavelength and the growth rate are captured by a linear stability analysis of the interface. This characterization of the confinement-induced capillary force drove us to the study of a pure capillary instability occurring when a wetting liquid migrates toward the most confined regions of a wedge, initially filled with a less wetting liquid. The gradient of confinement generates a destabilizing force, leading to the complete inversion of the position of both phases. The less wetting liquid is fully emulsified and the produced droplets are convected towards the less confined regions. A linear stability analysis of the interface here again predicts the characteristic size of the droplets. However, the measured growth rates are not in agreement with the model, based on the Darcy law. This suggests a localization of viscous dissipation in the contact lines displaced during the development of the instability. Another source of viscous dissipation can be in the deposited lubrication films. Those "non-Darcian" dynamics motivated the second part of this thesis, which focuses on the motion of very viscous and non-wetting droplets confined in water. In this configuration, the lubrication film of water between the drop and the substrate ensures the localization of viscous dissipation in those films of low viscosity. This favors the extremely high mobility of the droplets. We also show that wall roughness may induce a thinning of these lubrication films. We shed light on the intricate coupling between viscous friction at the front of the drop and in its bulk.

In a last part of this work, we study the capillary instability occurring when a binary droplet of water and alcohol is deposited at the surface of a vegetable oil bath. The dominant evaporation of alcohol at the surface of the drop induces local variations of surface tension. Interfacial Marangoni flows are thus observed, leading to the spectacular destabilization of the spreading droplet.

Keywords : Viscous dissipation, hydrodynamic instabilities, Capillarity, Darcy law, Lubrication, Droplets, Emulsions

Table des matières

1	Rayleigh-Taylor revisité	7
1.1	Introduction	7
1.1.1	État de l'art	7
1.1.2	Goutte mouillante dans un coin	8
1.1.3	Inclinaison du coin et effets de la pesanteur	12
1.2	Instabilité gravitaire d'une nappe d'huile : seuil et bifurcation	12
1.2.1	Stabilité d'une nappe	12
1.2.2	Sélection de longueur d'onde au-dessus du seuil	19
1.3	Conclusion et perspectives	25
2	Instabilités capillaires	29
2.1	Bulles et gouttes en mouillage nul	29
2.2	Nappe liquide en mouillage nul stabilisée par la pesanteur	33
2.2.1	Expériences	34
2.2.2	Stabilité linéaire de l'interface	35
2.2.3	Instabilité lorsque $x < x_c$	37
2.3	Détergence de coin, purement capillaire	40
2.3.1	Sélection de taille	40
2.3.2	Une dynamique inattendue	43
2.4	Perspectives	49
2.4.1	Détergence de pétrole	49
2.4.2	Mouillage dynamique d'un liquide dans un autre.	51
2.5	Conclusion pour les chapitres 1 et 2	52
3	Gouttes confinées dans un canal lisse	53
3.1	Introduction	53
3.2	Expériences et résultats	55
3.2.1	Dispositif expérimental	55
3.2.2	Résultats expérimentaux	57
3.3	Modélisation	59
3.3.1	Expression générale de la vitesse d'une goutte	59
3.3.2	Non-glissement : $m \gg 1$	61
3.3.3	Lubrification totale : $m \ll 1$	62
3.3.4	Dynamique générale et diagramme de configuration	67
3.3.5	Retour sur les hypothèses de départ	69
3.3.6	Autres perspectives : rhéologie et longueurs de glissement	71

3.4	Cas concrets	74
3.4.1	Mouillage partiel	74
3.4.2	Considérations pétrolières : dynamiques non-darcyennes?	77
3.5	Conclusion et perspectives	78
4	Gouttes confinées dans un canal rugueux	81
4.1	Introduction	81
4.2	Dispositif expérimental	84
4.2.1	Expériences et notations	84
4.2.2	Microfabrication des surfaces	84
4.3	Résultats expérimentaux : ralentissement des gouttes	87
4.4	Modélisation	89
4.4.1	Dip-coating de plaques rugueuses	90
4.4.2	Application à la sédimentation de gouttes.	92
4.4.3	Loi de friction à faible vitesse	96
4.4.4	Loi d'échelle pour V_c	99
4.5	Bilan	100
4.5.1	Augmentation de la friction globale induite par le glissement	100
4.5.2	Augmenter la viscosité de l'eau pour augmenter la vitesse des gouttes!	100
4.5.3	Conclusion	102
4.6	Perspectives	103
4.6.1	Microfluidique et biomédical	103
4.6.2	Longueurs de glissement	103
4.6.3	Considérations rhéologiques et pétrolières	104
5	Étalements fleuris de Marangoni	107
5.1	Introduction	107
5.1.1	Étalements	107
5.1.2	Gradients de tension de surface et écoulements Marangoni	108
5.2	Expériences et caractérisation	110
5.2.1	Expériences : notations et premières observations	110
5.2.2	Condition d'étalement	111
5.2.3	Épaisseurs de films	113
5.2.4	Évaporation	116
5.3	Modélisation	117
5.3.1	Expérience de goutte déposée	118
5.3.2	Expérience d'injection à débit constant	121
5.4	Instabilité	126
5.4.1	Limites de l'autosimilarité	126
5.4.2	Taille des gouttes, taille du bourrelet et origine de l'instabilité	126
5.5	Bilan & perspectives	129
A	"Tensiométrie" et mesure de γ	139
B	Washing wedges : capillary instability in a gradient of confinement	143

C Marangoni bursting : Evaporation-Induced Emulsification of Binary Mixtures on a Liquid Layer	159
D Drop friction on liquid-infused materials	173

Entrée en matière

Cette thèse a pour cadre général la récupération assistée du pétrole. Elle s'est déroulée au laboratoire PMMH, à l'ESPCI Paris, dans un environnement de recherche académique, en relation régulière avec les laboratoires de Total à Pau et Lacq, dans les Pyrénées-Atlantiques. Elle se décompose en deux grandes parties : la production de gouttes durant les processus d'extraction de pétrole (chapitres 1 et 2), et le transport de ces gouttes dans des milieux poreux modèles (chapitres 3 et 4). Une instabilité émulsifiante est enfin détaillée en chapitre 5.

Dans cette introduction, je décris dans un premier temps les différentes problématiques scientifiques liées aux processus d'extraction de pétrole. Ce n'est pas la vision d'un ingénieur-réservoir mais celle d'un doctorant entré dans sa thèse comme novice, et qui a essayé de s'imprégner au maximum des informations qu'il a pu recevoir durant ses visites en terres béarnaises.

J'aborde dans un second temps les aspects plus fondamentaux de mon travail en introduisant les forces capillaires, qui sont prépondérantes aux échelles micrométriques. La compétition entre la capillarité et des forces antagonistes est également discutée, à travers des exemples connus de la littérature. Ces exemples me permettront de faire des liens vers les différents problèmes abordés durant ma thèse.

Récupération du pétrole

Les problématiques liées à l'extraction pétrolière sont multiples et généralement très complexes. Elles concernent une large variété de disciplines scientifiques : géologie, hydrodynamique, physico-chimie, sismologie... L'image que nous avons tous en tête concernant l'extraction de pétrole est celle du jardinier qui, suite à un coup de pioche trop profond, se voit soudain enseveli sous des litres d'huile (figure 1). Cette vision caricaturale recèle toutefois d'une part de vérité. Dans un réservoir situé quelques centaines de mètres sous terre, la surpression "hydrostatique" est suffisante pour permettre au pétrole de remonter spontanément à la surface. De cette manière, environ 25% du pétrole contenu dans le réservoir peut être récupéré.

La pression dans le réservoir diminuant au fur et à mesure de sa vidange, elle finit par devenir trop faible pour faire remonter spontanément les 75% d'huile restante. La deuxième phase d'extraction se met alors en place. Elle consiste à forer un puits d'entrée et un puits de sortie de part et d'autre du réservoir. De l'eau est injectée à haute pression dans le puits d'entrée, poussant ainsi le pétrole vers la sortie, où il est récolté. Le rendement d'extraction s'épuise avec le temps, et c'est en moyenne 50% de la capacité du réservoir qui reste encore



DUPOND - Mon cher Dupont, pas d'erreur : le pétrole jaillit à l'état brut.
 DUPONT - Je dirais même plus... Heu... il jaillit brutalement !

Fig. 1 Première phase d'extraction de pétrole : la surpression dans le réservoir est suffisante pour que le pétrole remonte spontanément à la surface.

sous terre à la fin du processus. L'échec de cette seconde étape à récupérer la totalité du pétrole peut s'expliquer par plusieurs raisons :

- Le caractère poreux du réservoir induit la formation de chemins préférentiels par percolation (Lenormand *et al.*[97]) à travers lesquels l'eau d'injection s'écoule. Le pétrole présent initialement dans ce chemin est donc récupéré en sortie, mais la partie complémentaire tout autour peut être court-circuitée et devient alors difficilement accessible.
- Le pétrole est plus visqueux que l'eau. L'injection d'eau aboutit à la formation de doigts pénétrant dans l'huile (on parle de *digitation*). Cette observation, faite par les ingénieurs pétroliers au milieu du siècle dernier, a été également réalisée en cellule de Hele-Shaw par Saffman & Taylor[144], et constitue un grand classique des instabilités hydrodynamiques. Les doigts peuvent également former des chemins préférentiels et aboutir aux mêmes court-circuits.
- La géométrie du milieu poreux est constituée de ce qu'on peut appeler des *bras morts*, ou des *culs-de-sac*. Ces régions ne sont pas concernées par les écoulements, et le pétrole y résidant semble impossible à extraire.
- La mouillabilité du pétrole aux parois peut être plus forte que celle de l'eau (Morrow

[116], Robin[139]; Abdallah *et al.*[1]). Lors de son déplacement dans le réservoir poreux, le pétrole est susceptible de s'accrocher aux parois des pores par capillarité. Les vitesses atteintes dans les milieux poreux, de l'ordre de quelques dizaines de microns par seconde, sont insuffisantes pour induire un cisaillement de l'eau injectée susceptible d'arracher cette huile par entraînement visqueux.

Pour toutes ces raisons, environ 50% du pétrole reste sous terre. C'est alors qu'une troisième étape doit être mise en place : la récupération *assistée* du pétrole (*Enhanced Oil Recovery* dans la littérature, ou *EOR*). Contrairement aux deux premières méthodes peu coûteuses économiquement (c'est leur rentabilité qui fixe le prix du brut à une valeur minimale), celle-ci peut s'avérer très onéreuse. Si elle est appelée "assistée", c'est qu'elle nécessite généralement l'utilisation d'un produit chimique à mélanger à l'eau d'injection. À chacune des causes citées précédemment pour expliquer l'échec de l'extraction complète, il convient de rechercher une solution, dont quelques unes peuvent être discutées :

- Des polymères solubles dans l'eau peuvent être introduits afin d'augmenter la viscosité de l'eau injectée, permettant ainsi une atténuation des phénomènes de digitation visqueuse.
- Des polymères viscoélastiques mélangés à de l'eau peuvent déclencher des instabilités élastiques à fort taux de cisaillement (McKinley *et al.*[112]). Ils génèrent une certaine "turbulence" des écoulements qui sont alors susceptibles d'augmenter le balayage du front d'eau et d'emporter du pétrole coincé dans des bras morts (Clarke *et al.* [36]).
- L'ajout de tensioactifs augmente la mouillabilité de l'eau aux parois et permet la désorption du pétrole accroché par capillarité. En diminuant la tension interfaciale entre le pétrole et l'eau, les tensioactifs permettent également de favoriser la formation d'émulsions d'huile dans l'eau et d'eau dans l'huile.

C'est l'utilisation de polymères qui est pour le moment la plus répandue. Toutes ces méthodes d'EOR sont néanmoins onéreuses, et ne sont pas rentables lorsque les prix du baril sont au plus bas. Elles sont donc pour le moment surtout au stade de recherche et développement, et testées sur des puits *pilotes* (Levitt *et al.*[101]).

Outre le rendement du puits, un autre aspect d'importance réside dans la perte de charge résultant de la dissipation visqueuse dans les réservoirs poreux. C'est elle qui contrôle l'énergie (et une partie du coût) nécessaire à l'extraction. Elle est habituellement modélisée par la loi de Darcy. Moyennant une connaissance de la viscosité du pétrole et de la perméabilité du milieu poreux, il est possible de prédire de manière satisfaisante le débit injecté dans le puits d'entrée (ou *injectivité*) pour une pression imposée ΔP . Parfois, des pertes ou des gains d'injectivité sont néanmoins observés et sont liés à des mauvaises prédictions de la dissipation visqueuse dans le réservoir.

Dans cette thèse, nous nous concentrons sur l'injection de tensioactifs en récupération assistée du pétrole. Les chapitres 1 et 2 mettent l'accent sur la propension de l'eau injectée à émulsifier le pétrole par le biais d'instabilités capillaires. Ces gouttes de pétrole formées doivent ensuite être transportées dans le milieu poreux. Les chapitres 3 et 4 portent sur la dynamique de gouttes d'huile très visqueuses dans un milieu poreux modèle : une cellule de Hele-Shaw. Nous montrons que l'émulsification du pétrole, lorsque celui-ci est très visqueux, peut significativement diminuer la perte de charge liée à son déplacement. La loi de Darcy

doit alors être corrigée pour pouvoir modéliser les écoulements dans le réservoir.

Dans une perspective plus fondamentale, certains principes de base sur lesquels s'appuie le manuscrit sont brièvement expliqués dans la suite. Ils permettent d'effleurer les différents sujets ciblés durant ces trois ans.

Capillarité

Une grande partie des processus décrits dans cette thèse est contrôlée par des effets capillaires. La tension de surface d'un liquide γ est une force par unité de longueur qui tend à minimiser son interface. Elle est à l'origine de la sphéricité des bulles de savon, des bulles de champagne ou encore des petites gouttes de pluie. Les formes adoptées par les interfaces ne sont sphériques qu'en l'absence de force antagoniste conséquente.

La gravité a par exemple tendance à aplatir la forme de gouttes posées sur un support (de Gennes *et al.*[47]). À des échelles plus grandes, la surface des flaques d'eau est parfaitement plate. La forme est en effet contrôlée par un nombre sans dimension appelé nombre de Bond qui s'exprime $Bo = \rho g R^2 / \gamma$, où ρ est la masse volumique du liquide, g l'accélération de la pesanteur et R la taille caractéristique de l'objet étudié. Ce nombre peut être compris en loi d'échelle comme le rapport entre le poids de l'objet $\rho g R^3$ et la force capillaire γR . Il nous indique que plus la taille de l'objet est grande, plus la pesanteur domine les effets capillaires. C'est ce nombre sans dimension qui contrôle notamment l'instabilité observée lorsqu'une couche de liquide est suspendue au-dessus du vide, connue sous le nom d'*instabilité de Rayleigh-Taylor* (Rayleigh [130]; Taylor [164]). C'est cette instabilité que nous étudions dans le chapitre 1, dans une configuration originale : un coin étroit formé entre deux plaques de verre est utilisé comme support pour suspendre une nappe liquide. La compétition entre capillarité et pesanteur est modifiée par le gradient de confinement. On montrera notamment que l'on peut, dans cette configuration, inhiber cette instabilité grâce à l'amplification des forces capillaires induite par le coin.

Revenons à une situation physique où la gravité est négligeable. Lorsque, par une contrainte, on impose à une interface une forme qui n'est pas énergétiquement favorable et qu'on relâche cette contrainte, l'interface relaxe spontanément vers une forme d'équilibre. Par exemple, un filet d'eau sortant d'un robinet adopte initialement la forme d'un cylindre, contraint par le tuyau. En quelques dixièmes de secondes, la forme cylindrique du jet se déstabilise en un chapelet de gouttelettes, minimisant ainsi l'interface entre l'eau et l'air (de Gennes *et al.*[47], Eggers & Villermaux[55]). Cette instabilité capillaire est connue sous le nom d'*instabilité de Plateau-Rayleigh*. Dans le chapitre 2, nous contraignons un volume d'huile en mouillage nul à occuper les régions les plus confinées d'un coin rempli d'eau. Cette situation est très énergétiquement défavorable. En relâchant la contrainte, les forces capillaires déclenchent une instabilité à l'origine de la formation de gouttes d'huile. Cette instabilité est étudiée en détails et nous discutons de la pertinence de cette émulsification spontanée à rendre compte de phénomènes de détergence en milieux poreux. Cette instabilité révèle également des dynamiques étonnantes qui ne sont pas prises en compte par la loi de Darcy.

La friction visqueuse peut également déformer des interfaces. Le nombre sans dimension caractérisant cette compétition est le nombre capillaire $Ca = \mu V / \gamma$, où μ est la viscosité dynamique du liquide, et V sa vitesse caractéristique. Il résulte du rapport de la force de friction visqueuse $\mu V R$ et de la force capillaire γR . Une goutte d'huile soumise à un cisaillement visqueux adopte une forme sphérique lorsque $Ca \ll 1$, allongée lorsque $Ca \simeq 1$ et peut

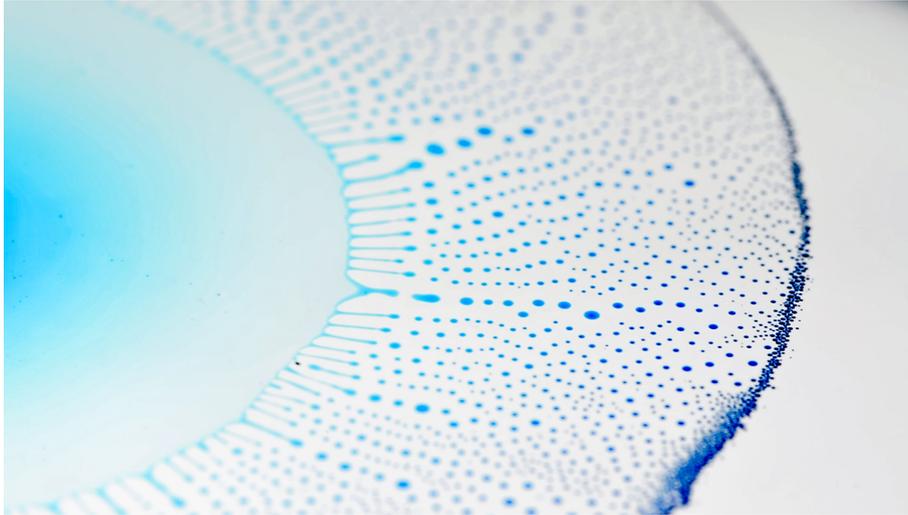


Fig. 2 Photographie de l'instabilité (détaillée au chapitre 5) d'un goutte d'un mélange d'eau et d'alcool s'étalant à la surface d'un bain d'huile. Crédits photo : Le Projet Lutétium [108].

même être brisée si $Ca \gg 1$ (Stone [159]). C'est également le nombre capillaire qui contrôle l'épaisseur des films déposés autour d'une bulle en mouillage nul avançant dans une capillaire cylindrique rempli d'huile (Bretherton [23]). La friction visqueuse à l'avant de la bulle déforme l'interface et tend à augmenter l'épaisseur déposée. La tension de surface en revanche s'oppose à cette déformation et tend à amincir les films. L'épaisseur résulte de la compétition entre ces deux effets. Dans les chapitres 3 et 4, nous travaillons dans une situation analogue. Une goutte d'huile en mouillage nul est transportée entre deux plaques parallèles contenant de l'eau en mouillage total. La goutte étant confinée, des films d'eau "de Bretherton" sont entraînés entre la goutte et les parois. Nous montrons que ces films peuvent avoir un rôle déterminant sur la dynamique de gouttes d'huiles extrêmement visqueuses. Ils leur permettent d'atteindre des mobilités nettement supérieures à celles attendues en l'absence de films de lubrification (chapitre 3). Dans le chapitre 4, ces gouttes sont significativement ralenties par la présence de rugosités sur les parois. La compréhension de cet effet a permis de mettre en évidence un phénomène très contre-intuitif : l'augmentation de la vitesse des gouttes en augmentant la viscosité du fluide extérieur ! Nous discutons également des implications de nos résultats sur la perte de charge dans les milieux poreux, notamment lorsque le pétrole à déplacer est extrêmement visqueux.

Enfin, nous montrons au chapitre 5 que l'évaporation d'un mélange binaire d'eau et d'alcool déposé sur un bain d'huile peut donner naissance à des gradients de tension de surface, appelés également *gradients de Marangoni* (figure 2). Ces gradients peuvent étirer l'interface de la goutte et vont jusqu'à la déstabiliser, pour former une émulsion à la surface du bain.

Ces trois années de thèse sont finalement bien courtes et de nombreuses autres pistes auraient pu être approfondies. Elles sont détaillées à la fin de chacun des chapitres.

Chapitre 1

Instabilité de Rayleigh-Taylor dans un gradient de confinement.

Les expériences figurant dans ce chapitre ont été réalisées par Hoai-Phuong Tran durant un stage de trois mois que j'ai encadré à partir de mai 2017.

Dans ce chapitre, nous étudions l'instabilité de Rayleigh-Taylor dans une géométrie originale. Nous réalisons cette expérience qui consiste à suspendre un liquide au-dessus du vide dans un gradient de confinement : un coin formé entre deux plaques de verre. Ce gradient de confinement permet d'introduire une force capillaire particulière susceptible de stabiliser une couche dense qui serait instable par la seule action de la gravité. Afin de présenter cette force capillaire induite par le gradient de confinement, nous décrivons dans un premier temps la trajectoire d'une goutte formant un pont capillaire dans un coin. La mise en compétition de la capillarité avec la pesanteur permet de définir une position d'équilibre. C'est autour de cette position d'équilibre que la stabilité d'une couche d'huile suspendue au-dessus du vide est analysée en deuxième partie.

1.1 Introduction

Dans la littérature, l'instabilité gravito-capillaire de Rayleigh-Taylor a été abondamment étudiée par de nombreux auteurs. Nous proposons dans un premier temps une description rapide de cette instabilité à travers différents exemples trouvés dans la littérature.

1.1.1 État de l'art

Une couche de liquide étalée sur un plafond se déstabilise sous l'effet de la pesanteur en formant des gouttelettes (figure 1.1a). C'est une observation que nous pouvons faire dans notre salle de bain lorsqu'un film d'eau s'est condensé sur le plafond suite à une douche un peu longue. Si la couche de liquide est suffisamment épaisse, ces gouttelettes peuvent même se détacher et tomber. C'est la pesanteur qui déstabilise la couche et lui fait perdre sa planéité. C'est une caractéristique commune à toutes les situations physiques impliquant la superposition d'une couche dense au-dessus d'un fluide moins dense : des instabilités gravitaires se développent. Ces instabilités sont omniprésentes dans la nature, jusque dans

les supernovae (Cabot & Cook[26], Schmidt[145]). Elles peuvent se produire entre deux fluides miscibles, comme lors de la fonte de la partie immergée des icebergs laissant échapper de l'eau douce dans une eau salée plus dense (figure 1.1b, Cohen *et al.*[38]). Lorsque de l'eau saturée en gaz carbonique est ajoutée dans des aquifères sous-terrains en vue de la séquestration du CO₂ des différences de densité peuvent également apparaître et susciter des écoulements instables (Riaz *et al.*[136]). Quand les fluides de densité différente sont miscibles, la diffusion moléculaire s'oppose au développement de l'instabilité en gommant les différences locales de densité par homogénéisation.

A défaut de champ de pesanteur suffisamment important, cette classe d'instabilités peut également être observée lors de l'accélération d'un fluide dense dans un fluide moins dense (Taylor [164]), comme l'illustrent les instabilités subies par une bulle d'air périodiquement excitée par un champ acoustique en sonoluminescence (Brenner *et al.*[22]).

Si les deux fluides ne sont pas miscibles, la tension de surface s'oppose à la déformation de l'interface (Rayleigh[130], Taylor [164]). L'étude de cette instabilité classique a connu de nombreux développements durant la deuxième moitié du vingtième siècle (Sharp [154]), visant notamment à comprendre la sélection de taille et l'arrangement spatial des gouttes formées (Fermigier *et al.*[59]). Une revue détaillée de cette compétition gravito-capillaire est fournie par Charru[29], et plus récemment par Gallaire & Brun[64]. Entre deux plaques parallèles, dans une configuration appelée dans la suite *cellule de Hele-Shaw*, Saffman & Taylor [144] prennent en compte la différence de densité entre deux fluides de viscosités différentes transportés par un gradient de pression. La relation de dispersion qu'ils obtiennent à nombre capillaire Ca nul correspond à ce que nous appellerons dans la suite *l'instabilité de Rayleigh-Taylor dans une cellule de Hele-Shaw*. Elle aboutit à la sélection d'une longueur d'onde proportionnelle à la longueur capillaire.

Des tentatives visant à inhiber le développement de l'instabilité de Rayleigh-Taylor ont été réalisées. Celle-ci peut notamment être supprimée par la convection de la couche d'huile au sommet d'une surface courbée (figure 1.2, Trinh *et al.*[166] et Balestra *et al.*[8]).

Dans ce chapitre, nous proposons d'utiliser un gradient de confinement afin de contrôler l'instabilité de Rayleigh-Taylor, dans la géométrie d'un coin formé entre deux plaques de verre. Cette configuration rappelle celle étudiée par Saffman & Taylor [144], mais un terme capillaire additionnel lié au gradient de confinement s'ajoute. La faculté des gradients de confinement à stabiliser des interfaces a déjà été éprouvée par Rocha & Miranda[140], Pihler-Puzovic *et al.*[123] et Al-Housseiny *et al.*[4] dans le cas de l'instabilité de digitation visqueuse dite *de Saffman-Taylor*[144].

Afin de comprendre l'influence que peut avoir un gradient de confinement, nous étudions en premier lieu la compétition entre capillarité et pesanteur que subit une goutte formant un pont capillaire dans un coin étroit entre deux plaques de verre.

1.1.2 Goutte mouillante dans un coin

Une goutte d'huile est insérée dans un coin d'angle $\alpha \ll 1$, formant un pont capillaire entre les parois de la cellule. Si la goutte est en mouillage total sur le verre, elle migre spontanément vers les zones les plus confinées du coin. Cette observation a été réalisée pour la première fois par Hauksbee, scientifique britannique du XVIII^e siècle [69], qui utilise à cet effet de l'huile d'orange. Au début du XX^e siècle, le physicien toulousain Henri Bouasse reproduit une expérience similaire [20]. Une migration capillaire semblable a également été

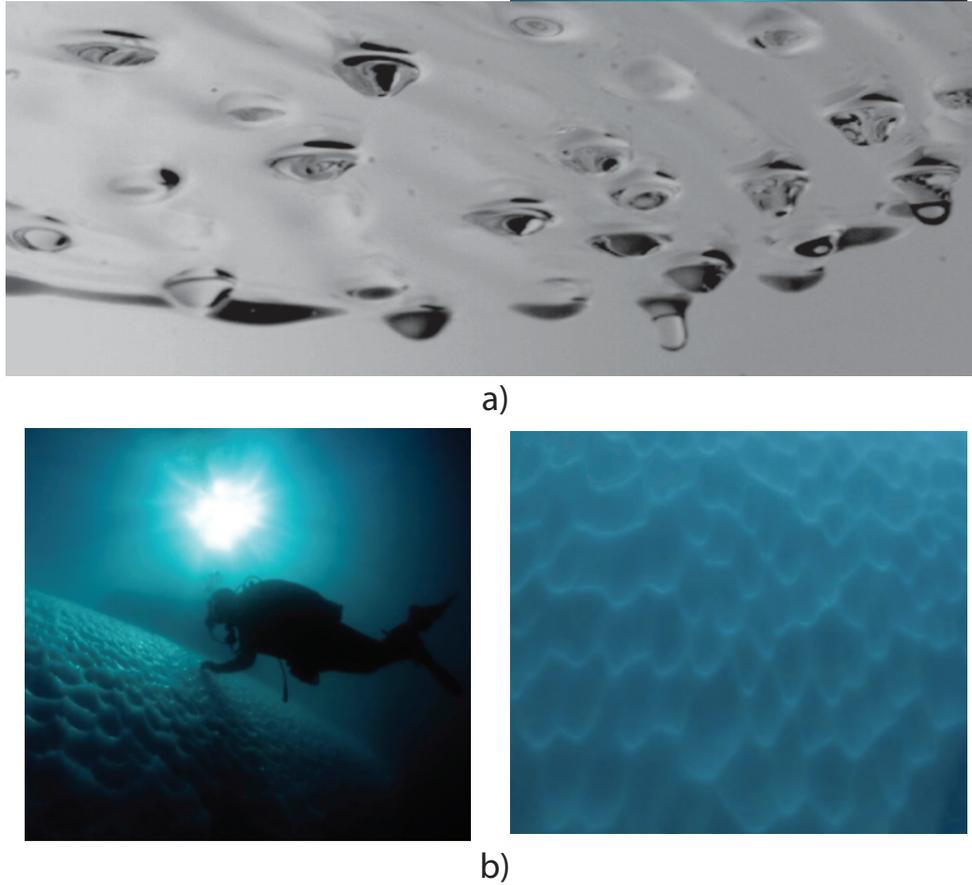


Fig. 1.1 a) Couche d'huile sur un plan incliné se déstabilisant (figure tirée de Brun & Gallaire[24]. b) Motif à la surface de la partie immergée d'un iceberg, issu d'instabilités gravitaires liées à l'apport d'eau douce par la fonte dans la mer, plus dense car constituée d'eau salée (tirée de Cohen et al.[38]).

étudiée par Renvoisé [131] et al. à l'intérieur d'un cône, et par Lorenceau et al. [106] à l'extérieur d'un cône.

En 2014, Etienne Reyssat [133] étudie la dynamique de migration de telles gouttes mouillantes, et détaille les différentes sources de dissipation d'énergie liées à cette migration spontanée.

Force motrice

Nous analysons dans un premier temps le cas d'une goutte dans un coin horizontal (figure 1.3). L'énergie potentielle capillaire d'une interface s'exprime : $E_{cap} = \gamma S$, où γ est la tension de surface de l'interface, et S la surface totale qu'elle occupe. À chaque interface entre deux phases correspond donc une énergie capillaire. Appelons, respectivement, $E_{cap}^{s/a}$, $E_{cap}^{s/l}$, et $E_{cap}^{l/a}$ les énergies potentielles capillaires solide/air, solide/liquide et liquide/air. Lorsque la goutte d'huile est en mouillage total sur le solide constituant le coin, un film de prémouillage d'huile d'épaisseur nanométrique recouvre la surface de verre autour de la goutte (Bonn et al.[19]).

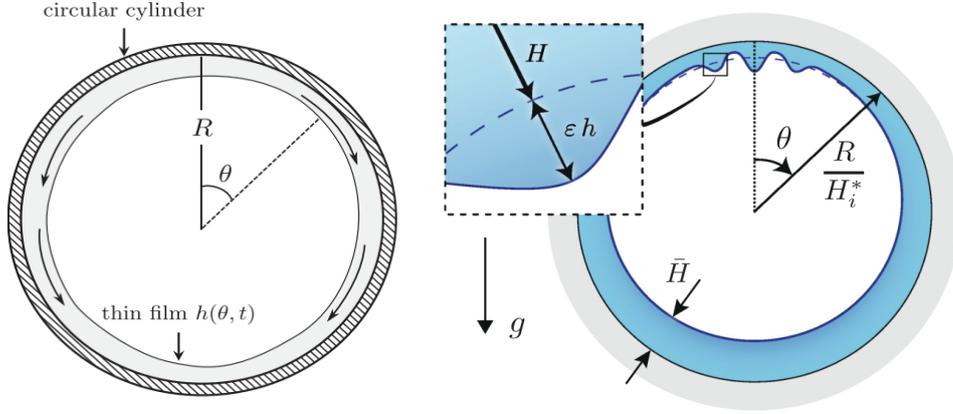


Fig. 1.2 L'instabilité de Rayleigh-Taylor peut être stabilisée par la courbure du plafond, générant des écoulements plus rapides que la vitesse d'amplification des modes (figures tirées de Trinh et al.[166] à gauche et Balestra et al.[8] à droite).

Ainsi, dans ce système, aucune interface solide/air n'est présente et $E_{cap}^{s/a} = 0$. De même, toute la surface solide du coin est recouverte d'huile, que ce soit par un film de prémouillage ou par la goutte. $E_{cap}^{s/l}$ est donc constante quelle que soit la position de la goutte et ne joue pas de rôle dans sa propulsion.

L'énergie potentielle capillaire du système se résume donc à $E_{cap} = E_{cap}^{l/a}$. Deux types d'interfaces huile/air sont présentes dans le système : l'interface entre le film de prémouillage (que l'on suppose réparti sur les deux plaques) et l'air, et l'interface entre la goutte et l'air. On fait l'approximation que la goutte a la forme d'un cylindre écrasé de rayon R et que son interface avec l'air est définie par une surface $S_g \simeq 2\pi R h$, où h est la distance entre les deux plaques au niveau de la goutte. La surface des films de prémouillage exposée à l'air s'exprime : $S_f = 2(Ll - \pi R^2)$. Nous ne considérons dans la suite que des gouttes très confinées telles que $h \ll R$. Ceci permet de négliger S_g devant la partie variable de S_f égale à $2\pi R^2$ et d'assimiler l'énergie capillaire du système à l'expression :

$$E_{cap} = 2\gamma (Ll - \pi R^2) \quad (1.1)$$

où γ représente la tension de surface de l'huile.

L'énergie potentielle du système diminue donc lorsque le rayon augmente, c'est-à-dire lorsque la goutte explore des régions confinées. Cette migration de la goutte vers les zones confinées permet en effet de recouvrir de plus grandes surfaces de films de prémouillage. En prenant $h = \alpha x$ ($\alpha \ll 1$), on a alors $\Omega \simeq \alpha x \pi R^2$ et donc :

$$E_{cap} = 2\gamma \left(Ll - \frac{\Omega}{\alpha x} \right) \quad (1.2)$$

La force de propulsion F_{cap} dérive de cette énergie potentielle :

$$F_{cap} = -\frac{dE_{cap}}{dx} = -\frac{2\gamma\Omega}{\alpha x^2} \quad (1.3)$$

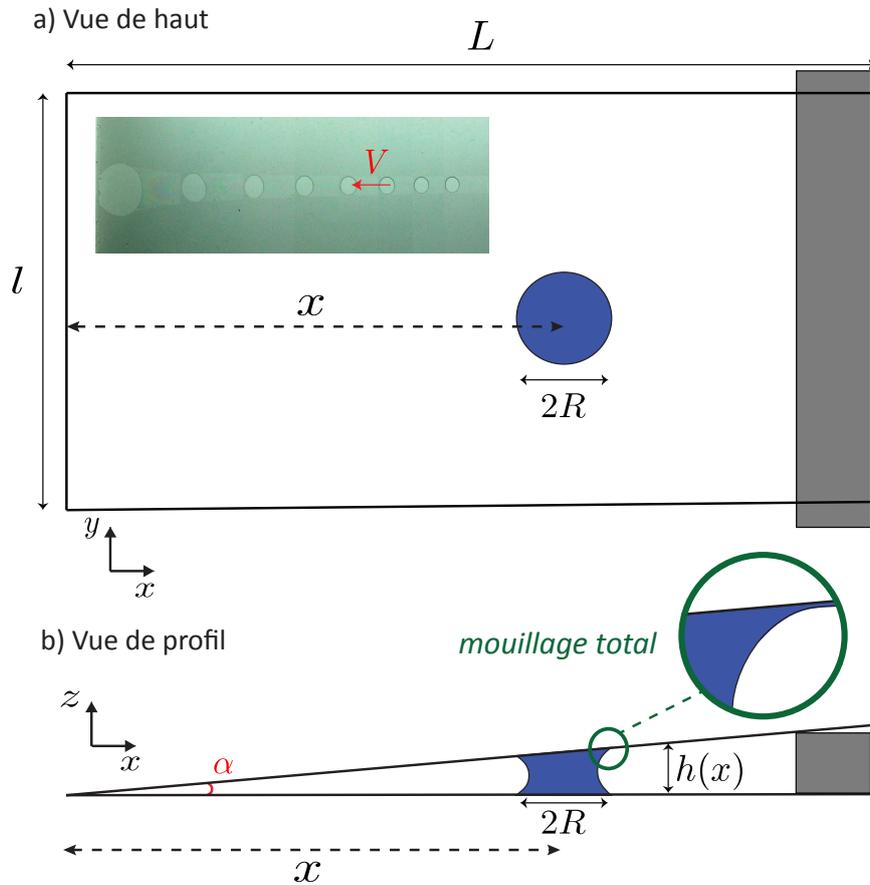


Fig. 1.3 Une goutte formant un pont capillaire dans un coin d'angle α formé par deux plaques de dimensions $L \times l$. La goutte est en mouillage total (voir insert dans le cercle vert). (a) Vue de haut du coin et chronophotographie de la migration spontanée de la goutte vers l'arête du coin (tiré de Reyssat[133]). (b) Vue de profil.

Cette force est orientée vers l'arête du coin. Reyssat[133] a étudié la dynamique d'autopropulsion d'une goutte soumise à cette force capillaire F_{cap} dans un coin, et a mis en évidence deux régimes de dissipation visqueuse. La friction dominante peut résulter du cisaillement dans le volume de la goutte, ou dans les ménisques périphériques.

Sans contribution de forces extérieures additionnelles, les seules forces capillaires aboutissent systématiquement à la migration de gouttes vers les régions les plus confinées du coin. Cette méthode de propulsion spontanée de liquide a même été envisagée par l'équipe de Weislogel [175, 176] aux Etats-Unis afin de fournir des solutions aux astronautes pour consommer des liquides en l'absence de pesanteur.

Dans la suite du chapitre, nous introduisons la pesanteur dans le problème en inclinant le coin par rapport à l'horizontale d'un angle θ (figure 1.4a).

1.1.3 Inclinaison du coin et effets de la pesanteur

Lorsque le coin est incliné de telle sorte son arête se retrouve en bas de la structure, le poids F_g s'ajoute à la force capillaire. La force totale s'appliquant sur la goutte dans la direction x s'écrit alors :

$$F(x) = -\rho g \Omega \sin \theta - \frac{2\gamma\Omega}{\alpha x^2} \quad (1.4)$$

La pesanteur accélère donc la formation d'une couche d'huile le long de l'arête, appelée dans la suite *nappe d'huile*.

En plaçant l'arête du coin en haut de la structure (figure 1.4a), la force totale s'exerçant sur la goutte dans la direction x s'écrit :

$$F(x) = \rho g \Omega \sin \theta - \frac{2\gamma\Omega}{\alpha x^2} \quad (1.5)$$

Dans ce cas, le poids et la force capillaire agissent sur la goutte dans des directions antagonistes. La figure 1.4c représente la force totale, tracée en fonction de la position x . L'équilibre est atteint à la position x_c telle que $F(x_c) = 0$. D'après l'équation 1.5, cette position s'exprime :

$$x_c = \sqrt{\frac{2\gamma}{\alpha \rho g \sin \theta}} \quad (1.6)$$

Cet équilibre est instable, comme l'illustre la figure 1.4c. Si une goutte est insérée dans le coin à une distance $x > x_c$, la gravité l'emporte sur la capillarité et la goutte est attirée vers le bas. Inversement, si une goutte est insérée dans le coin à une distance $x < x_c$, c'est la capillarité qui domine et la goutte migre vers le haut et jusqu'à atteindre l'arête, pour former une nappe parallèle à l'arête.

L'instabilité de l'équilibre $x = x_c$ rend imprécise la détermination expérimentale de x_c par l'injection de gouttes. La figure 1.4d illustre bien cette forte dépendance du mouvement de la goutte à sa position initiale, signe du caractère instable de l'équilibre. Dans le cas d'une goutte à l'intérieur d'un capillaire conique, Renvoisé *et al.*[131] observent d'ailleurs le même caractère instable de la position d'équilibre.

Dans notre cas, la nappe formée le long de l'arête adopte une largeur $\sqrt{2\Omega/(\alpha l)}$, où l représente la longueur de l'arête. Cette nappe est stable, bien que suspendue dans le vide et soumise à son poids. Nous discutons dans la suite cette stabilité, en revisitant l'instabilité de Rayleigh-Taylor.

1.2 Instabilité gravitaire d'une nappe d'huile : seuil et bifurcation

1.2.1 Stabilité d'une nappe

Dans la suite, x correspond à la position de l'interface de la nappe d'huile avec l'air (figure 1.5). Lorsque $x < x_c$, la nappe est stable conformément au bilan de force effectué précédemment sur une goutte (équation 1.6). Lorsque $x > x_c$ en revanche, la nappe est instable et des gouttes d'huile sont expulsées (figure 1.5). Deux méthodes différentes peuvent

1.2. INSTABILITÉ GRAVITAIRE D'UNE NAPPE D'HUILE : SEUIL ET BIFURCATION 13

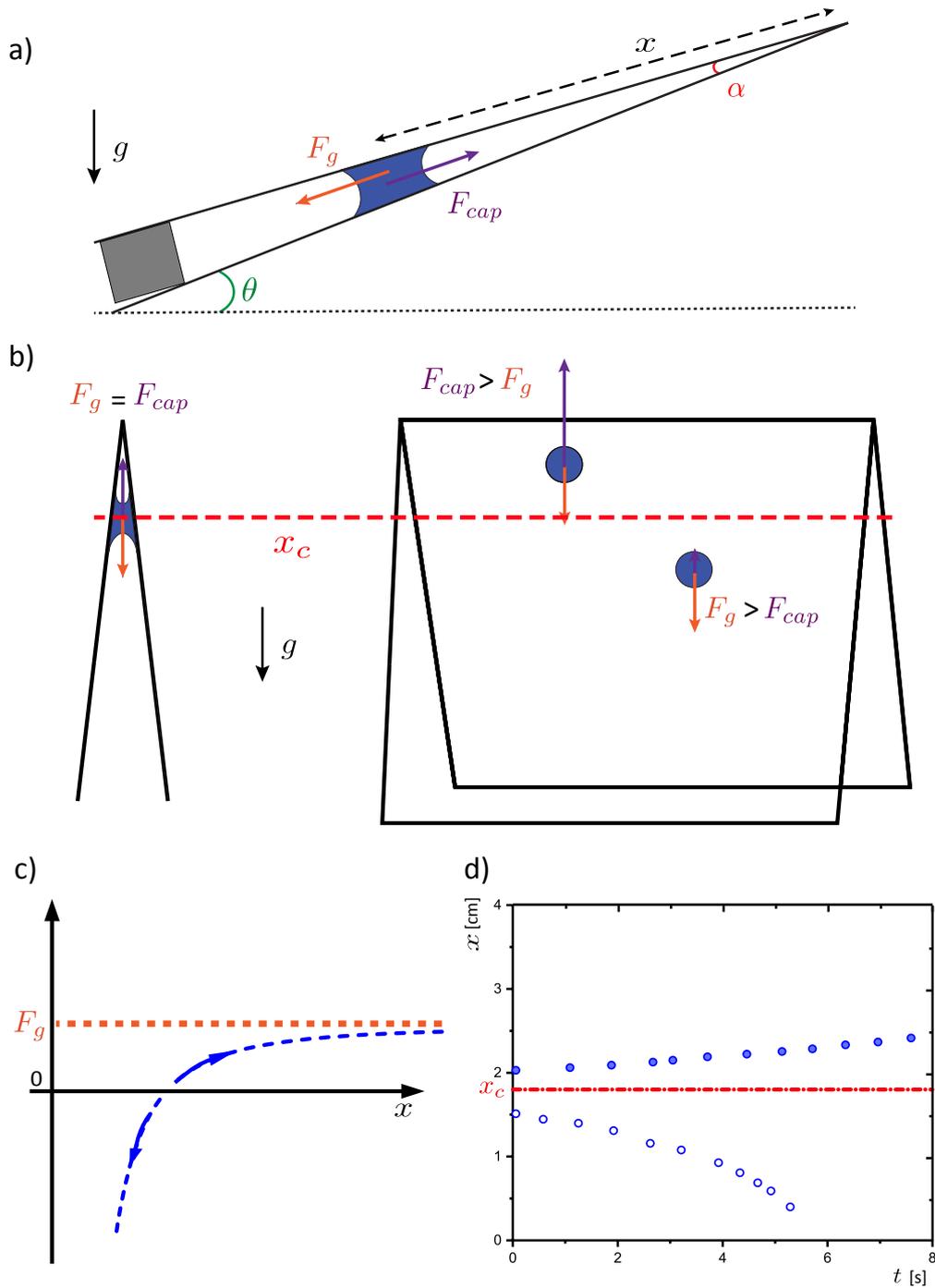


Fig. 1.4 a) Coin incliné par rapport à l'horizontale d'un angle θ , dont l'arête pointe vers le haut. Lorsqu'une goutte mouillante y est introduite, la force capillaire F_{cap} est orientée vers le haut et le poids est orienté vers le bas. b) F_{cap} est d'autant plus forte que la goutte est proche de l'arête, et l'emporte sur F_g si $x < x_c$. c) Force totale subie par la goutte mouillante en fonction de sa distance x à l'arête. Les flèches indiquent le caractère instable de la position d'équilibre $x = x_c$. d) Trajectoires de deux gouttes initialement placées à deux positions x différentes. La goutte positionnée à $x > x_c$ s'éloigne de l'arête, tandis que la goutte positionnée à $x < x_c$ se rapproche rapidement de l'arête du coin.

permettent de mesurer expérimentalement la position x_c : l'augmentation de x par injection de liquide dans la nappe, et la diminution de x_c en augmentant l'angle d'inclinaison θ . Ces deux méthodes expérimentales sont rapidement décrites dans la suite.

1. Augmentation de la quantité de liquide

Une nappe d'épaisseur $x < x_c$ est formée. En ajoutant délicatement et graduellement du liquide dans cette nappe à l'aide d'une seringue positionnée sur le côté, l'épaisseur de la nappe croît, jusqu'à atteindre la valeur critique x_c (équation 1.6). Aussitôt que l'épaisseur x dépasse x_c , l'interface de la nappe se déstabilise en formant un doigt dont l'amplitude croît dans le temps, jusqu'à son pincement et l'expulsion d'une goutte. La nappe est alors purgée de son excédent d'huile et son épaisseur x redevient inférieure ou égale à x_c . Nous pouvons ainsi par cette méthode facilement mesurer x_c et la relier aux prédictions de l'équation 1.6. Elle permet de sonder efficacement la dépendance de x_c avec l'angle du coin α , à inclinaison θ fixée.

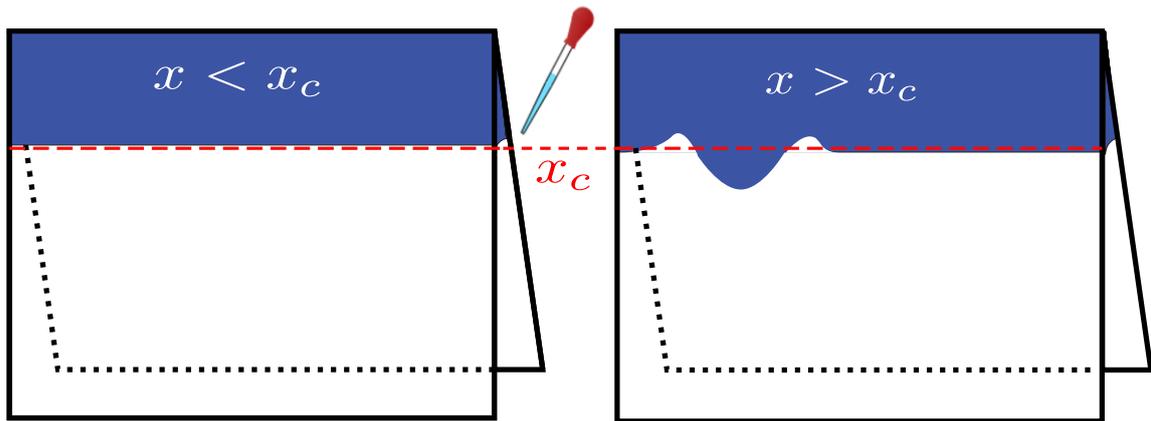


Fig. 1.5 Méthode de mesure du seuil x_c par augmentation de la quantité de liquide. De l'huile est ajoutée délicatement, goutte à goutte, dans la nappe stabilisée par capillarité. Lorsqu'une goutte se forme et se détache, la dernière épaisseur avant détachement x est considérée égale à x_c .

2. Augmentation de l'angle d'inclinaison

Le seuil x_c peut également être déterminé en utilisant un coin horizontal rempli d'une couche d'huile d'épaisseur x stable. En augmentant délicatement θ , la contribution de la pesanteur augmente, et la valeur du seuil x_c diminue. Lorsqu'un angle critique est atteint, la couche d'huile devient instable et une goutte est éjectée de la nappe. On peut alors considérer que $x = x_c$. L'angle critique θ_c correspond à la valeur de l'angle d'inclinaison satisfaite par l'équation 1.6, c'est-à-dire :

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{2\gamma}{\alpha\rho gx^2}\right) \quad (1.7)$$

Cette méthode permet de sonder efficacement la dépendance de x_c avec l'inclinaison θ , à angle de coin α fixé.

Résultats expérimentaux

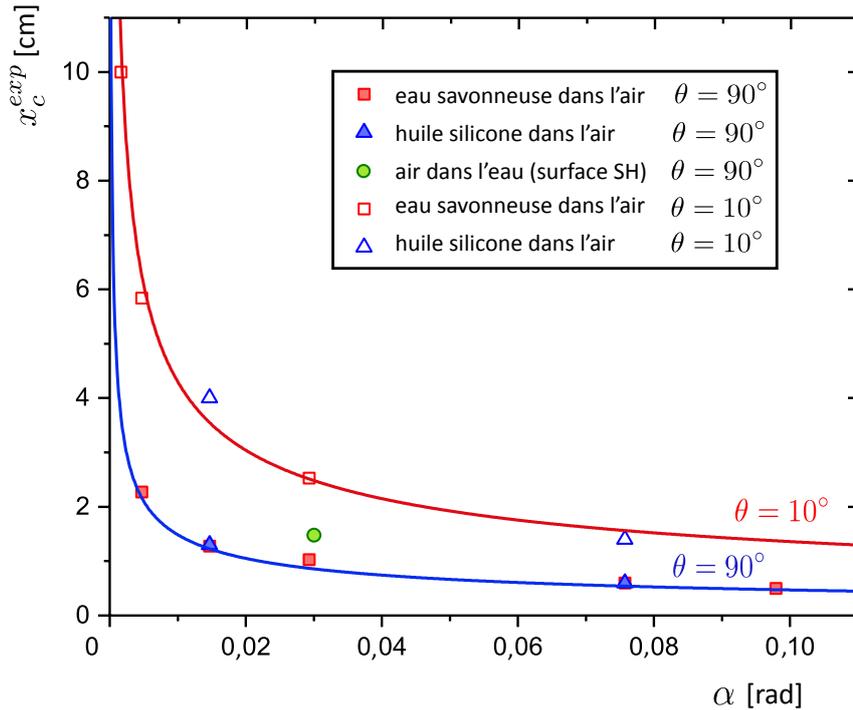


Fig. 1.6 x_c^{exp} est représenté en fonction de l'angle α , pour deux angles d'inclinaison θ différents. Des combinaisons différentes de fluides sont utilisées et décrites en légende. Les courbes en traits pleins correspondent à l'équation 1.6, et ajustent bien les données expérimentales sans paramètre d'ajustement. Le cercle vert correspond à des expériences avec de l'eau pure. La longueur capillaire est plus grande que pour l'eau savonneuse et l'huile silicone, d'où une position d'équilibre plus grande à θ et α fixés.

Les valeurs mesurées sont maintenant comparées au critère de l'équation 1.6. Pour une inclinaison θ donnée, la valeur expérimentale de x_c mesurée par la première méthode est une fonction décroissante de l'angle α , comme le montre la figure 1.6. Ce résultat s'explique par le fait que la diminution de α à x fixé conduit à une augmentation de la force capillaire F_{cap} . Les courbes en traits pleins correspondent à l'équation 1.6, dans le cas d'une goutte, et ajustent parfaitement les données expérimentales. La diminution de l'angle d'inclinaison θ (de 90° à 10°) aboutit à l'augmentation de la valeur de x_c , et on a bien $x_c \propto \sqrt{1/\sin\theta}$ conformément aux prédictions. Pour α et θ fixés, x_c augmente lorsque la tension de surface

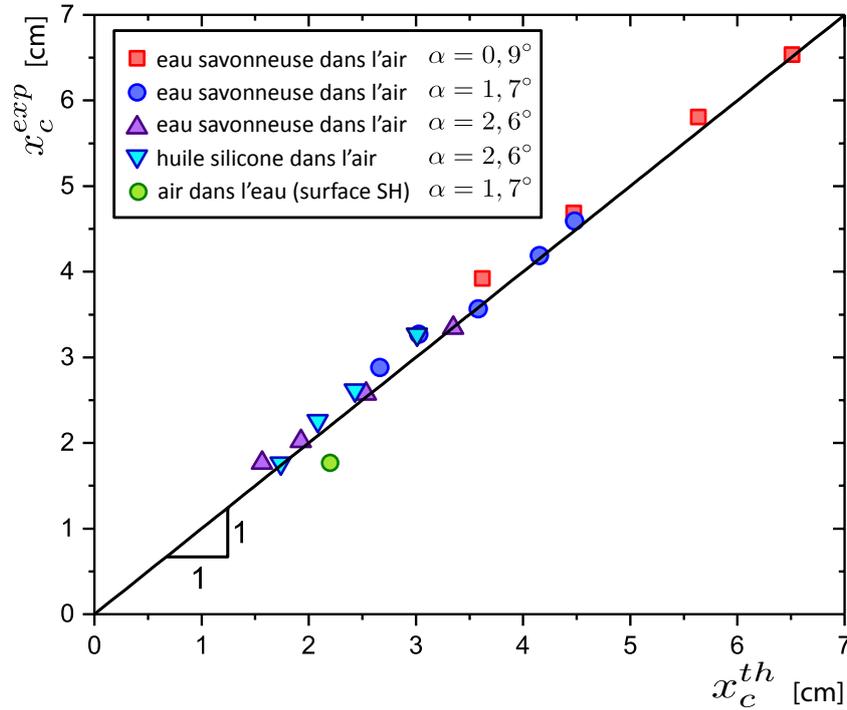


Fig. 1.7 Largeur seuil x_c^{exp} mesurée dans l'expérience de stabilité de nappe (par les deux méthodes décrites), en fonction de la valeur théorique x_c^{th} obtenue à la fois par un équilibre des forces sur une goutte de volume Ω arbitraire, et par une analyse de stabilité linéaire de l'interface. Chaque couleur correspond à un angle de coin α et à un couple de fluides, et les variations obtenues au sein d'une couleur sont obtenues par variation de l'angle d'inclinaison θ .

γ augmente. La quasi-totalité des expériences a été réalisée avec de l'huile silicone dans de l'air et une tension de surface $\gamma \simeq 20$ mN/m. D'autres données ont été obtenues avec de l'eau savonneuse dans de l'air, mais la longueur capillaire est alors quasi-similaire à celle de l'huile.

Pour sonder l'influence de la longueur capillaire, l'expérience peut également être réalisée avec de l'eau et de l'air ($\gamma \simeq 70$ mN/m). Sur des plaques superhydrophobes, l'air est un fluide mouillant en présence d'eau, comme l'illustrent de Maleprade *et al.*[48] dans des expériences d'étalement de bulles. En plongeant un coin superhydrophobe dans un bain d'eau, arête pointant vers le bas, nous pouvons ajouter de l'air dans une nappe stabilisée le long de l'arête. Lorsqu'une largeur d'air $x > x_c$ est ajoutée, la poussée d'Archimède domine les forces capillaires et une bulle d'air est relarguée de la nappe. Cette expérience a été réalisée à $\theta = 90^\circ$ et $\alpha = 1,5^\circ$, condition semblable à une expérience réalisée en présence d'huile silicone et d'air sur du verre. Les densités de l'eau et de l'huile étant très proches, la différence principale entre les deux expériences réside dans la tension de surface γ de l'interface, multipliée par 3,5 environ. Cette augmentation de γ se traduit bien par une augmentation de x_c , comme le montre le cercle vert sur la figure 1.6.

La figure 1.7 est une synthèse de tous les résultats obtenus concernant la stabilité d'une

nappe de fluide mouillant, en comparant la valeur x_c^{exp} mesurée et la valeur x_c^{th} prédite par l'équation 1.6. Les données correspondent à différentes valeurs de θ et α , ainsi qu'à trois liquides différents (huile silicone, eau et eau savonneuse). La correspondance entre les expériences et la valeur obtenue par un équilibre des forces sur une goutte est excellente. Cette position d'équilibre est donc également valide pour une nappe de liquide dans un coin.

Stabilité linéaire de l'interface

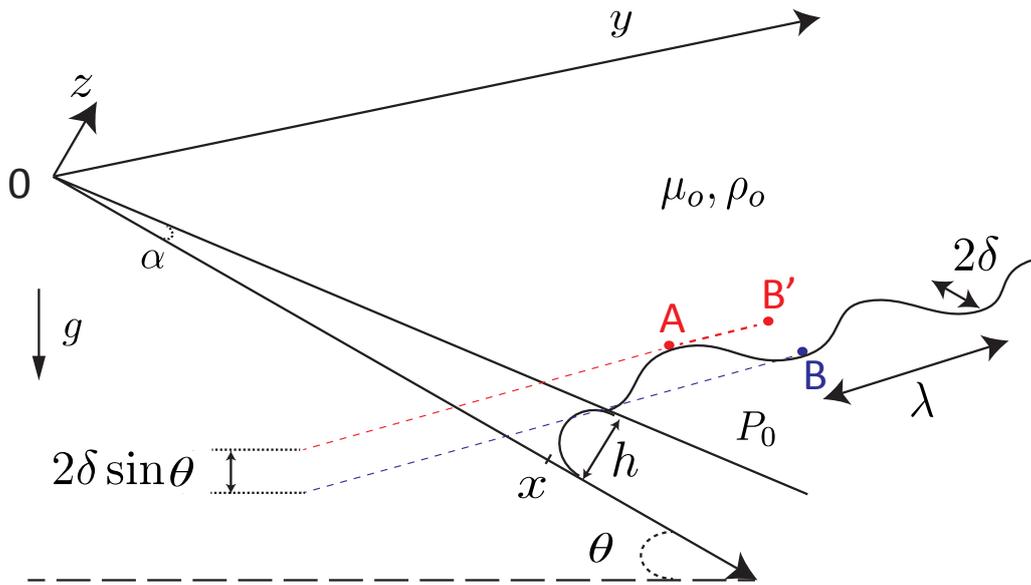


Fig. 1.8 Schéma représentant une interface, située à une distance x de l'arête, sinusoidalement perturbée dans la direction y , d'amplitude 2δ et de longueur d'onde λ . Les points A et B sont situés dans l'huile, le long de l'interface, et se situent respectivement dans un creux et dans une crête. Le point B' est un point situé à la même position y que B , et à la même abscisse x que le point A .

Nous nous intéressons maintenant à la dynamique de déstabilisation de la nappe. Pour cela, nous procédons dans la suite à une analyse de stabilité linéaire de son interface.

L'interface huile-air, située à une distance x de l'arête, est perturbée sinusoidalement par des ondes d'amplitude $\delta \ll x$ et de longueur d'onde $\lambda \gg \delta$ (figure 1.8). L'objectif de l'analyse est de déterminer la réaction du système à cette perturbation. Pour cela, on cherche à calculer la pression régnant dans l'huile le long de l'interface perturbée.

Soit A un point situé sur un minimum d'amplitude ($x_A < x$), et B un point situé sur un maximum d'amplitude ($x_B > x$). Le point B' correspond au point situé à la même position y que le point B et à une distance 2δ de B dans la direction x . Les points A et B' sont situés à une distance $x - \delta$ de l'arête du coin, et le point B' à une distance $x + \delta$.

L'air étant nettement moins visqueux que le liquide de la nappe, la pression y est considérée homogène et égale à P_0 . Au point A , la courbure de l'interface vaut :

$$C_A = \frac{\pi}{4} \frac{f''(y_A)}{(1 + f'(y_A)^2)^{3/2}} - \frac{2}{h_A} \quad (1.8)$$

où $f(y)$ est la fonction décrivant la position moyenne de l'interface dans la direction x : $f(y) = x + \delta \cos(2\pi y/\lambda)$. Le préfacteur $\pi/4$ est présent devant le terme en f'' , pour rendre compte de la condition de courbure constante le long de l'interface sur dans le plan Axz , comme l'ont montré Park & Homsy[121] théoriquement et Reyssat[134] expérimentalement. La courbure de l'interface en A dans le plan Axz est égale à $2/h_A$, et la courbure de l'interface en A dans le plan Axy est proportionnelle à $f''(y_A)$, la dérivée seconde de f au point d'abscisse y_A . Dans la limite des petites perturbations, $|f'(z)| \sim \delta/\lambda \ll 1$ et les termes non-linéaires au dénominateur de l'équation 1.8 peuvent être négligés. La loi de Laplace (de Gennes *et al.*[47]) implique que la pression P_A en A vaut : $P_A = P_0 + \gamma C_A$, c'est-à-dire :

$$P_A = P_0 - \gamma \frac{\pi}{4} \frac{4\pi^2 \delta}{\lambda^2} - \frac{2\gamma}{h_A} \quad (1.9)$$

où h_A représente l'épaisseur locale entre les deux plaques. Ici, $h_A = \alpha(x - \delta)$, dans la limite des petits angle α . Comme $\delta \ll x$, cette expression peut être linéarisée, pour finalement donner au premier ordre en δ/x :

$$P_A = P_0 - \gamma \frac{\pi}{4} \frac{4\pi^2 \delta}{\lambda^2} - \frac{2\gamma}{\alpha x} \left(1 + \frac{\delta}{x}\right) \quad (1.10)$$

En B , $h_B = \alpha(x + \delta)$ et la pression vaut :

$$P_B = P_0 + \gamma \frac{\pi}{4} \frac{4\pi^2 \delta}{\lambda^2} - \frac{2\gamma}{\alpha x} \left(1 - \frac{\delta}{x}\right) \quad (1.11)$$

La pression en B' est obtenue à partir de P_B en retranchant la contribution hydrostatique : $P_{B'} = P_B - \rho_o g 2\delta \sin \theta$. D'où :

$$P_{B'} = P_0 + \gamma \frac{\pi}{4} \frac{4\pi^2 \delta}{\lambda^2} - \frac{2\gamma(1 - \delta/x)}{\alpha x} - 2\rho_o g \delta \sin \theta \quad (1.12)$$

En appelant ΔP la différence de pression entre A et B' , on a :

$$\Delta P = -2\gamma \frac{\pi}{4} \frac{4\pi^2 \delta}{\lambda^2} - 4 \frac{\gamma \delta}{\alpha x^2} + 2\rho_o g \delta \sin \theta \quad (1.13)$$

La différence de pression entre A et B' dicte la stabilité de cette perturbation. Si $P_A < P_{B'}$, les crêtes se vident dans les creux et l'interface tend à s'aplanir : elle est stable. Inversement, si $P_{B'} < P_A$, les creux alimentent les crêtes et la perturbation initiale tend à s'amplifier : l'interface est instable. L'interface est donc instable si $\Delta P > 0$, soit :

$$2\rho_o g \delta \sin \theta > 2\gamma \frac{\pi^3 \delta}{\lambda^2} + 4 \frac{\gamma \delta}{\alpha x^2} \quad (1.14)$$

Le critère 1.14 est vérifié aux grandes longueurs d'onde dès que :

$$2\rho_o g \delta \sin \theta > 4 \frac{\gamma \delta}{\alpha x^2} \quad (1.15)$$

Cette condition se réécrit sous une forme que nous connaissons déjà pour une goutte mouillante :

$$x > x_c = \sqrt{\frac{2\gamma}{\alpha\rho_0 g \sin \theta}} \quad (1.16)$$

Comme l'a montré la figure 1.7, cette valeur ajuste convenablement les données expérimentales ce qui confirme la pertinence de l'analyse de stabilité linéaire pour la prédiction du seuil de stabilité x_c . Dans le cas où $x > x_c$, les λ instables vérifient :

$$\lambda > \lambda_c = \sqrt{\frac{\gamma\pi^3}{\rho_0 g \sin \theta - \frac{2\gamma}{\alpha x^2}}} \quad (1.17)$$

Cette longueur d'onde de coupure λ_c diverge lorsque $x \rightarrow x_c$.

Lorsque $x \gg x_c$, la gravité domine l'aspiration capillaire du coin dont la contribution disparaît dans l'équation 1.17, qui se réduit alors à :

$$\lambda > \left(\frac{\gamma\pi^3}{\rho_0 g \sin \theta} \right)^{1/2} \quad (1.18)$$

On retrouve la condition de stabilité d'une couche de liquide dense dans une cellule de Hele-Shaw aux parois parfaitement parallèles soumise à l'instabilité gravitaire de Rayleigh-Taylor[29]. Cette couche est instable vis-à-vis des perturbations de longueur d'onde λ supérieures à un multiple de la longueur capillaire effective $l_c^{eff} = \sqrt{\gamma/(\rho_0 g \sin \theta)}$:

$$\lambda > \lambda_{RT}^c = \sqrt{\frac{\pi^3\gamma}{\rho_0 g \sin \theta}} = \pi^{3/2} l_c^{eff}. \quad (1.19)$$

Dans ce cas sans gradient de confinement, la capillarité joue un rôle stabilisant pour les petites longueurs d'onde, mais ne permet pas de stabilisation des longueurs d'onde plus grandes que la longueur d'onde de coupure. L'instabilité de Rayleigh-Taylor classique est une instabilité sans seuil, et n'est donc pas une *bifurcation* - sauf à considérer, de manière assez théorique ρ , g et γ comme des variables pouvant prendre des valeurs négatives.

1.2.2 Sélection de longueur d'onde au-dessus du seuil

Nous discutons ici le comportement du système au-delà du seuil de stabilité, c'est-à-dire pour $x > x_c$. Le déroulé d'une expérience est le suivant : dans un coin horizontal d'angle α , on ajoute une certaine quantité d'huile mouillante, afin d'obtenir une nappe d'épaisseur x . Une fois la nappe établie et parallèle à l'arête du coin, nous pivotons la structure à angle droit par rapport à l'horizontale ($\theta = 90^\circ$), de telle sorte que $x > x_c$. Le système passe au-dessus du seuil de stabilité, l'interface se déstabilise et des doigts régulièrement espacés se forment. La figure 1.9 montre les prémices de la formation d'un motif de doigts de longueur d'onde λ .

La mesure de la longueur d'onde typique λ est très reproductible pour un écart au seuil $x - x_c$ donné. La figure 1.10 montre que λ est une fonction décroissante de l'écart au seuil $x - x_c$, à θ et α fixés. En insert, la longueur d'onde est également tracée en fonction de l'écart au seuil adimensionné $\epsilon = (x - x_c)/x_c$. Aux petites valeurs de ϵ , la longueur d'onde décroît rapidement, tandis qu'aux plus grandes valeurs de ϵ , λ tend vers une valeur constante.

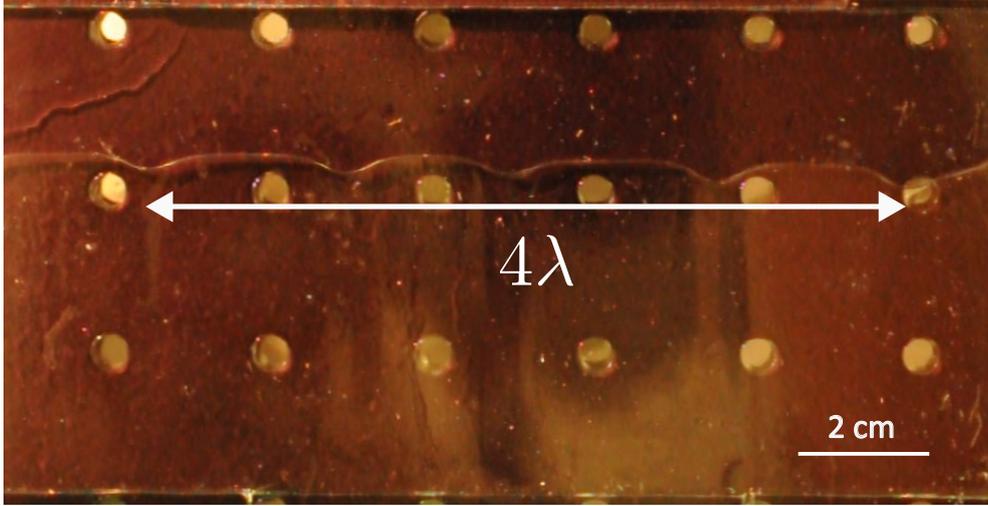


Fig. 1.9 Photographie prise quelques secondes après le déclenchement de l'instabilité gravitaire, dans un coin d'angle $\alpha = 0,42^\circ$, incliné de $\theta = 90^\circ$. Les cercles lumineux correspondent à des trous du plan optique sur lequel est posé le coin, et ne jouent aucun rôle dans l'expérience.

L'asymptote rouge de la figure 1.10 correspond à la longueur d'onde obtenue pour l'instabilité de Rayleigh-Taylor dans une cellule de Hele-Shaw sans gradient de confinement.

Le critère de stabilité de l'équation 1.17 nous informe que pour $x > x_c$, toute longueur d'onde $\lambda > \lambda_c$ est instable (équation 1.19). La relative monodispersité de taille des doigts n'est en revanche pas expliquée. Le système sélectionne une longueur d'onde particulière, que la simple analyse des pressions au sein de l'huile ne permet pas de prédire. Pour comprendre la sélection qui s'opère parmi l'infinité de longueurs d'ondes instables (équation 1.17), la dynamique du système doit être prise en compte.

Dynamique de l'instabilité, prédiction de λ

Les écoulements se font à bas nombre de Reynolds, et les contraintes visqueuses dominent les termes inertiels dans l'équation de la dynamique, qui se réduit alors à l'équation de Stokes :

$$\vec{\text{grad}}(P) = \mu \vec{\Delta} \vec{v} \quad (1.20)$$

En suivant l'analyse théorique de Park & Homsy [121] effectuée dans le cas de l'instabilité de Saffman-Taylor dans une cellule de Hele-Shaw, l'équation 1.20 se réécrit dans notre situation :

$$\frac{2\pi}{\lambda} \Delta P = 12\mu \frac{V}{h^2} \quad (1.21)$$

où ΔP correspond à la différence de pression calculée dans l'analyse de stabilité de l'interface (équation 1.13) et h est la hauteur entre les plaques : $h = \alpha x$. En injectant l'expression ΔP

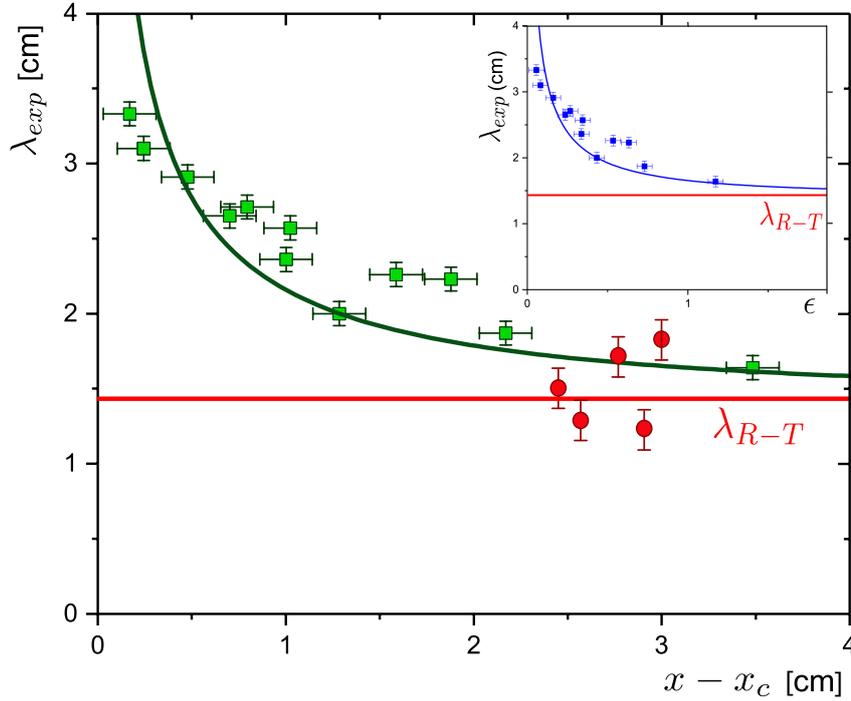


Fig. 1.10 La longueur d'onde mesurée λ^{exp} décroît très fortement avec l'écart au seuil $x - x_c$ pour les petites valeurs de $x - x_c$ et sature aux grandes valeurs de $x - x_c$ vers une valeur d'environ 1,4 cm. La courbe rouge correspond aux longueurs d'onde mesurées pour l'instabilité de Rayleigh-Taylor dans une cellule de Hele-Shaw, et les cercles rouges constituent des mesures expérimentales. En insert, λ^{exp} en fonction de l'écart au seuil renormalisé $\epsilon = \frac{x - x_c}{x_c}$.

de l'équation 1.13 et en assimilant la vitesse moyenne v à la dérivée temporelle de l'amplitude $\dot{\delta}$, on a :

$$\frac{\pi}{6} \left(2\rho_o g \sin \theta - 4 \frac{\gamma}{\alpha x^2} - 2\pi^3 \frac{\gamma}{\lambda^2} \right) \frac{\delta}{\lambda} = \mu \frac{\dot{\delta}}{\alpha^2 x^2} \quad (1.22)$$

ou encore :

$$\dot{\delta} = \sigma \delta \quad (1.23)$$

où le taux de croissance σ s'exprime :

$$\sigma(\lambda) = \frac{\pi \alpha^2 x^2}{3\mu} \left(\frac{\rho_o g \sin \theta}{\lambda} - \frac{2\gamma}{\alpha x^2 \lambda} - \frac{\pi^3 \gamma}{\lambda^3} \right) \quad (1.24)$$

La figure 1.11 illustre la croissance exponentielle de l'amplitude δ des doigts en fonction du temps en coordonnées semi-logarithmiques. La pente de ce graphe fournit le taux de croissance σ^* du mode dominant. En hydrodynamique, la longueur d'onde sélectionnée λ^* par les instabilités n'est pas celle correspondant au minimum énergétique car les systèmes ne sont pas à l'équilibre (Charru [29], Gallaire & Brun [64]). La longueur d'onde sélectionnée

est celle se développant le plus rapidement, c'est-à-dire celle correspondant au maximum du taux de croissance σ :

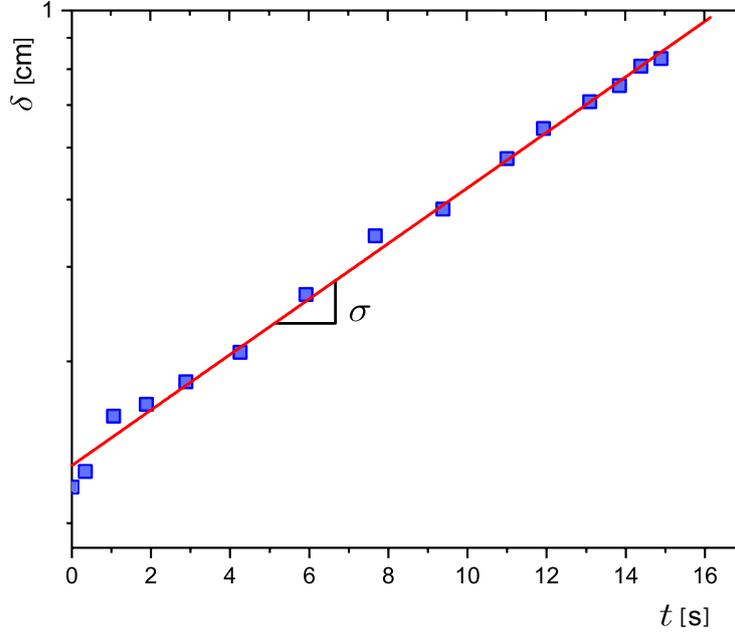


Fig. 1.11 Amplitude δ d'une perturbation en fonction du temps, en représentation semi-logarithmique. La croissance exponentielle de l'amplitude aux temps courts est confirmée par cette droite, dont la pente fournit le taux de croissance de ce mode. Données obtenues à partir de la croissance d'un doigt d'huile de viscosité $\mu = 100 \text{ mPa.s}$.

$$\frac{d\sigma}{d\lambda}(\lambda^*) = 0 \quad (1.25)$$

ce qui donne :

$$-\frac{\rho_o g \sin \theta}{\lambda^{*2}} + \frac{2\gamma}{\alpha x^2 \lambda^{*2}} + \frac{3\pi^3 \gamma}{\lambda^{*4}} = 0 \quad (1.26)$$

c'est-à-dire :

$$\lambda^* = \sqrt{\frac{3\pi^3 \gamma}{\rho_o g \sin \theta \left(1 - \frac{2\gamma}{\alpha x^2 \rho_o g \sin \theta}\right)}} \quad (1.27)$$

soit enfin :

$$\lambda^* = \sqrt{3\pi^3} \frac{l_c^{eff}}{\sqrt{1 - \left(\frac{x_c}{x}\right)^2}} \quad (1.28)$$

où l_c^{eff} est la longueur capillaire effective $l_c^{eff} = \sqrt{\gamma/(\rho g \sin \theta)}$. λ^* est comparée à la longueur d'onde mesurée (figure 1.12). Les valeurs prédites par cette analyse de stabilité linéaires sont

1.2. INSTABILITÉ GRAVITAIRE D'UNE NAPPE D'HUILE : SEUIL ET BIFURCATION 23

confirmées par les données expérimentales, obtenues à différents angles α , et pour différents écarts au seuil x .

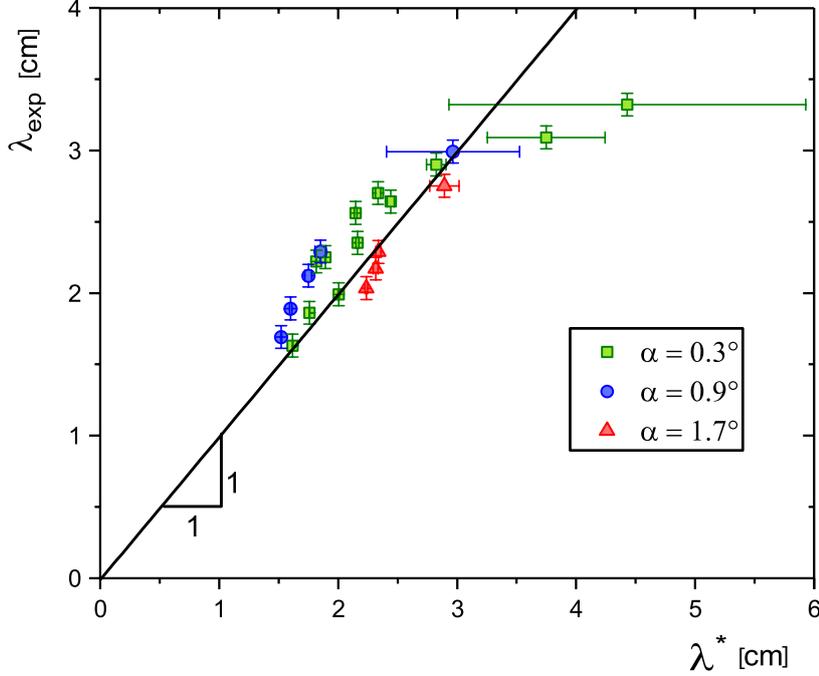


Fig. 1.12 Longueur d'onde expérimentale λ^{exp} en fonction de la longueur d'onde théorique λ^* , extraite de l'analyse de stabilité linéaire. La droite de pente 1 passe par les points expérimentaux, confirmant la pertinence de la prédiction théorique.

La longueur d'onde λ^* peut se réécrire en fonction de l'écart au seuil normalisé $\epsilon = (x - x_c)/x_c$:

$$\lambda^* = \sqrt{3\pi^3} \frac{l_c^{eff}}{\sqrt{1 - \left(\frac{1}{1+\epsilon}\right)^2}} \quad (1.29)$$

Soit, après linéarisation autour du seuil ($\epsilon \ll 1$) :

$$\lambda^* = \sqrt{3\pi^3} \frac{l_c^{eff}}{\sqrt{2\epsilon}} \quad (1.30)$$

En nous souvenant que la longueur de coupure dans le cas de l'instabilité de Rayleigh-Taylor sans gradient de confinement s'écrit : $\lambda_{R-T}^c = \sqrt{\pi^3} l_c^{eff}$, on a donc :

$$\lambda^* = \frac{\sqrt{3}\lambda_{R-T}^c}{2\epsilon} \quad (1.31)$$

Le nombre d'onde $k^* = 2\pi/\lambda^*$, s'écrit alors :

$$k^* = k_{R-T}^c \sqrt{2\epsilon} \quad (1.32)$$

où k_{R-T}^c est le nombre d'onde dominant de l'instabilité de Rayleigh-Taylor dans une cellule de Hele-Shaw : $k_{R-T}^c = 2\pi/\lambda_{R-T}^c$. Au-dessus du seuil de stabilité, le nombre d'onde croît comme la racine carrée de l'écart au seuil ϵ , pour les petites valeurs de ϵ . Ce résultat est semblable à d'autres instabilités caractérisées par un seuil, appelées communément *bifurcations*.

L'autre régime asymptotique que l'on peut caractériser correspond à la limite des grandes valeurs de ϵ . Dans cette limite, le dénominateur de l'équation 1.28 tend vers 1 et la valeur de la longueur d'onde tend vers la valeur de saturation λ_{R-T}^* :

$$\lambda_{R-T}^* = \sqrt{3}\lambda_{R-T}^c \quad (1.33)$$

Cette valeur de saturation aux grands ϵ , appelée λ_{R-T}^* correspond à la valeur de la longueur d'onde sélectionnée pour l'instabilité de Rayleigh-Taylor dans une cellule de Hele-Shaw. La contribution due au gradient de confinement diminue avec l'éloignement au coin, qui s'assimile à une cellule de Hele-Shaw lorsque $x \gg x_c$. Les cercles rouges sur la figure 1.10 correspondent à des mesures effectuées pour deux plaques parallèles et s'ajustent sur l'asymptote aux longueurs d'onde obtenues dans le coin pour les plus grands ϵ , conformément aux prédictions. La dynamique sélectionne majoritairement la longueur d'onde la plus instable, mais la croissance de longueurs d'onde proches de λ^* est permise, ce qui explique la relative dispersion des données.

Il est intéressant de remarquer que lorsque x se rapproche de x_c , λ tend à diverger et à dépasser la largeur l fixée de la cellule. Ceci se traduit par l'apparition d'un doigt singulier.

Nous caractérisons dans la suite la dynamique de croissance des doigts liquides.

Mesure des taux de croissance

Le taux de croissance du mode le plus instable $\sigma^* = \sigma(\lambda^*)$ peut s'écrire :

$$\sigma^* = \frac{\alpha^2}{9\sqrt{3\pi}} \frac{(\rho g)^{3/2}}{\mu \gamma^{1/2}} \frac{1}{x} (x - x_c)^{3/2} (x + x_c)^{3/2} \quad (1.34)$$

La figure 1.13 confirme que σ est bien inversement proportionnel à la viscosité du fluide le plus visqueux, à autres paramètres fixés. Ces variations significatives de la viscosité ont été obtenues avec de l'huile silicone, qui permet une modification de la viscosité sans modification significative de la tension de surface et de la masse volumique. Par une linéarisation autour du seuil x_c , on obtient finalement lorsque $x \rightarrow x_c$:

$$\sigma^* \simeq \frac{2^{7/4}}{3^{5/2}\pi^{1/2}} \frac{\gamma}{\mu} \frac{\alpha^{7/4}}{l_c^{5/2}} (x - x_c)^{3/2} \quad (1.35)$$

Le taux de croissance mesuré est tracé sur la figure 1.14 en fonction de l'écart au seuil $\epsilon = (x - x_c)/x_c$, et les données n'invalident pas la croissance de σ avec $\epsilon^{3/2}$.

Cela rend compte du fait que plus l'état de base est proche de l'équilibre, plus l'instabilité est lente à croître. C'est une caractéristique commune aux bifurcations communément appelée *ralentissement critique* (Charru [29]). La comparaison entre taux de croissance théorique et taux de croissance expérimental, fournie par la figure 1.15, est correcte sur plusieurs décades. La loi de Darcy appliquée pour modéliser la dissipation visqueuse décrit donc correctement les écoulements au cours de l'instabilité. Nous verrons au chapitre 2 que ce n'est plus le cas lorsque deux liquides sont en compétition dans un gradient de confinement.

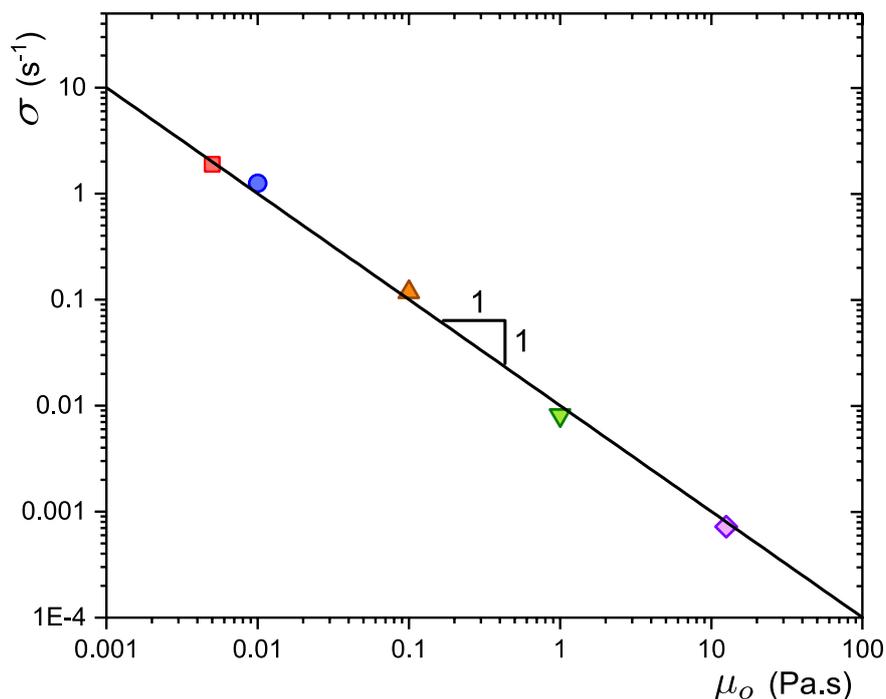


Fig. 1.13 Taux de croissance σ en fonction de la viscosité de l'huile μ , pour un doigt croissant à une distance $x = 27$ mm de l'arête, dans un coin rempli d'huile silicone ($\rho_o = 970$ kg/m³, $\gamma = 21$ mN/m), d'angle $\alpha = 0,85^\circ$ et incliné de $\theta = 90^\circ$ par rapport à l'horizontale ($x_c = 17$ mm).

1.3 Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons vu comment un gradient de confinement peut modifier la physique de l'instabilité de Rayleigh-Taylor. Cette instabilité résulte de la compétition entre capillarité et gravité. Le gradient de confinement ajoute une force capillaire additionnelle qui a pour effet de stabiliser l'interface de la nappe si sa largeur x est inférieure à un seuil x_c . Si $x > x_c$, la nappe est instable et les doigts formés ont une longueur d'onde plus grande que dans l'instabilité de Rayleigh-Taylor classique. La longueur d'onde observée est conforme aux prédictions expérimentales, tout comme les taux de croissance.

Cette adaptation de l'instabilité de Rayleigh-Taylor nous a également permis de caractériser l'influence du gradient de confinement sur le champ de pression à l'interface d'une nappe. Dans le chapitre suivant, nous étudions la situation strictement opposée : une nappe en mouillage nul stabilisée par la pesanteur dans un gradient de confinement. Nous n'avons pour le moment considéré que des situations impliquant un unique liquide en présence d'air. Dans le chapitre 2 deux liquides sont mis en compétition.

Vers un outil simple de tensiométrie

La correspondance excellente entre seuils x_c théoriques et expérimentaux (figure 1.7) nous encourage à envisager cette expérience comme une méthode efficace pour mesurer des

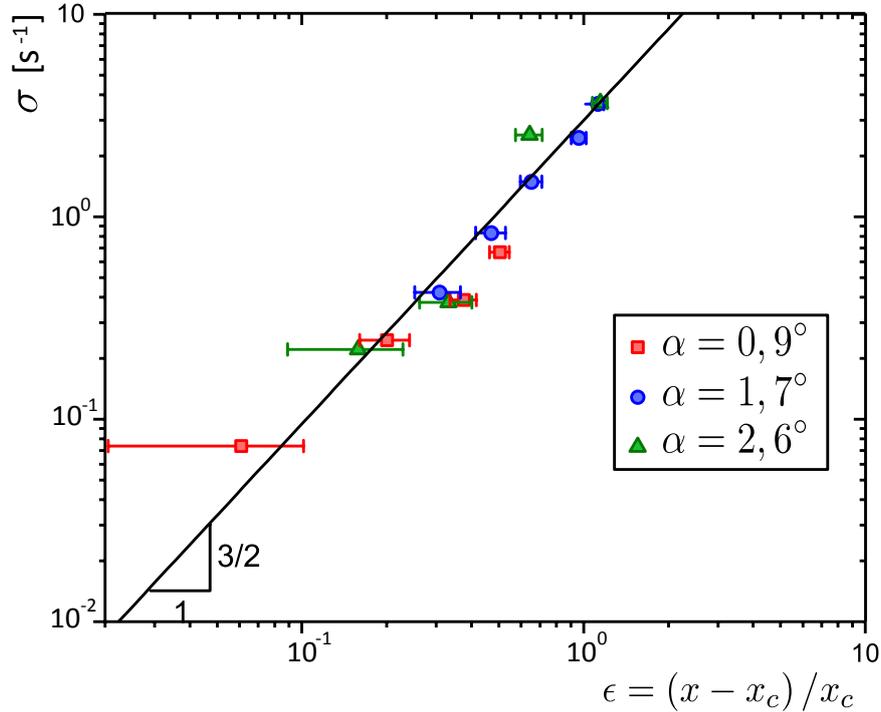


Fig. 1.14 Taux de croissance σ en fonction de l'écart au seuil ϵ . La droite de pente $3/2$ ajuste correctement les données expérimentales.

tensions de surface. En effet, moyennant une connaissance précise de la masse volumique du fluide et une mouillabilité parfaite du fluide au solide - sur du verre traité, beaucoup de liquides sont en mouillage total - le seuil x_c peut se réécrire à partir de l'équation 1.6 :

$$x_c \simeq \frac{\sqrt{2}l_c}{\sqrt{\alpha \sin \theta}} \quad (1.36)$$

avec l_c la longueur capillaire $l_c = \sqrt{\gamma/(\rho g)}$. Si l'on compare avec la méthode de la goutte pendante, pour laquelle la taille à mesurer est de l'ordre de l_c , un facteur $(\alpha \sin \theta)^{-1/2}$ est gagné, qui est de l'ordre de 10 pour des angles $\theta = 30^\circ$ et $\alpha = 1^\circ$. Il peut être encore arbitrairement plus grand avec des angles θ et α réduits. Cela implique que même les plus petites tensions de surface, associées à des longueurs capillaires infimes, peuvent être mesurées macroscopiquement grâce à ce système qui joue le rôle d'un *amplificateur*.

Nous n'avons jusqu'ici traité que de couples liquide/air, mais des couples liquide/liquide peuvent tout autant être utilisés et leur tension de surface mesurée, du moment que la condition de mouillage total est respectée pour l'un des deux fluides en présence de l'autre. Le chapitre 2 traite en profondeur de la confrontation entre deux liquides. L'annexe A fournit un résumé des différentes méthodes proposées pour faire de cette géométrie simple un outil de tensiométrie. Elle reprend des notions présentées au chapitre 2 et doit être lue après.

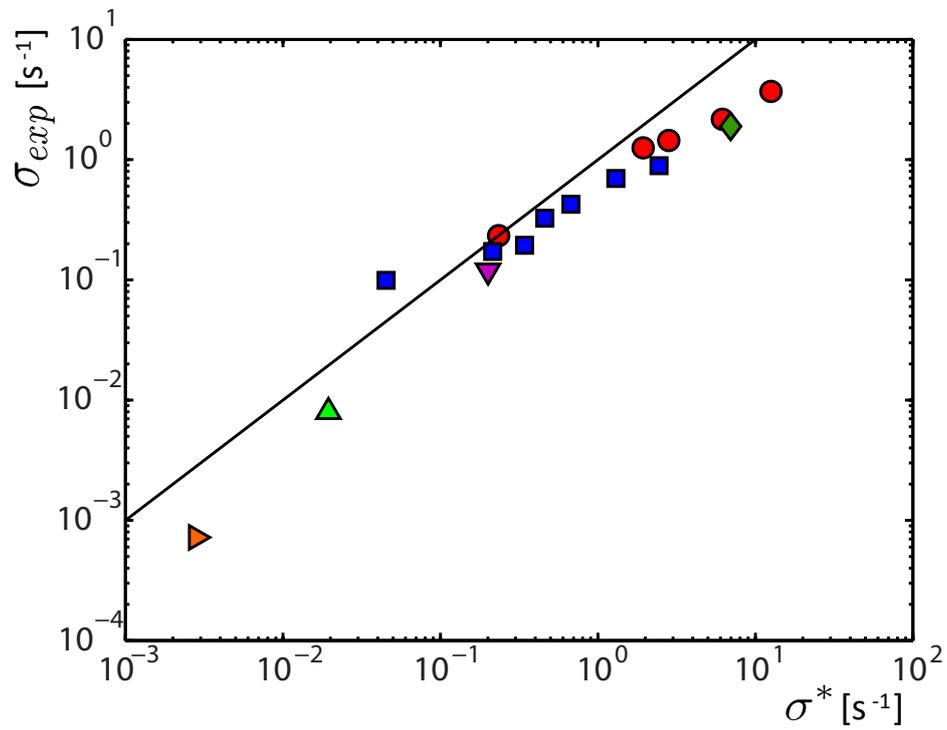


Fig. 1.15 Taux de croissance expérimentaux en fonction des taux de croissance théoriques σ^* . Le trait plein noir correspond à l'équation 1.35. Bien qu'elle n'ajuste pas parfaitement les données, cette équation modélise de manière acceptable la dynamique de l'instabilité.

Chapitre 2

Nappes en mouillage nul et instabilités capillaires

Les expériences qui figurent dans ce chapitre ont été réalisées avec l'aide de Rémy Herbaut et de Hoai-Phuong Tran durant des stages de trois mois.

Ce chapitre consiste en l'étude de liquides en mouillage nul dans un gradient de confinement. Après avoir décrit le comportement d'une goutte, nous analysons la stabilité d'une nappe d'huile en mouillage nul formée le long de l'arête d'un coin et stabilisée par la pesanteur. Le cas sans pesanteur est ensuite caractérisé en détails. Il donne lieu au dépiégeage de la nappe d'huile sous la forme d'une instabilité purement capillaire, aboutissant à son émulsification complète. Ce phénomène de détergence spontanée peut être appliqué à la récupération assistée du pétrole où des conditions analogues peuvent être réunies. Des dynamiques étonnantes sont mesurées et mettent en lumière la répartition de la dissipation visqueuse dans des régions variées de l'écoulement.

2.1 Bulles et gouttes en mouillage nul

Migration purement capillaire

Nous analysons dans un premier temps le cas d'une bulle d'air confinée dans un coin horizontal rempli d'huile silicone (figure 2.1a). L'huile silicone mouillant parfaitement le verre, la bulle d'air est en mouillage nul. Elle se déplace alors spontanément vers les régions les moins confinées et s'éloigne de l'arête [133] (figure 2.1b). Cette migration spontanée est régie par des lois analogues à celles contrôlant le déplacement d'une goutte mouillante, analysé au chapitre 1. En considérant une bulle d'air fortement confinée dans le coin ($2R \gg h$), on peut approximer la surface de contact entre l'air et l'huile aux interfaces avec les films de lubrification, dans le plan des plaques : $S_{l/a} \simeq 2\pi R^2$. L'énergie potentielle capillaire totale du système s'écrit donc :

$$E_{cap} \simeq 2\pi R^2 \gamma \tag{2.1}$$

Comme $\Omega \simeq \alpha x R^2$, l'énergie peut s'écrire comme une fonction explicite de x :

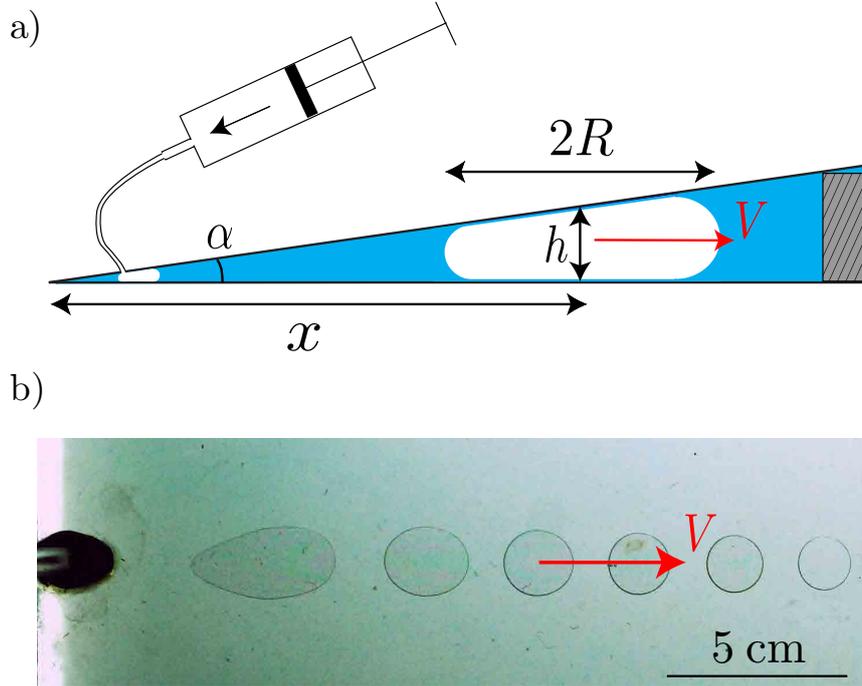


Fig. 2.1 Figure tirée de Reyssat [133]. a) Bulle non-mouillante dans un coin rempli d'huile en mouillage total sur les parois. b) La bulle migre spontanément par capillarité vers les régions les moins confinées du coin, diminuant ainsi sa surface de contact avec l'huile.

$$E_{cap} \simeq 2\gamma \frac{\Omega}{\alpha x} \quad (2.2)$$

Dans cette configuration, l'énergie potentielle du système s'abaisse lorsque x augmente, ce qui est conforme aux observations. La force motrice F_{cap} dérivant de cette énergie potentielle s'écrit alors :

$$F_{cap} = -\frac{dE_{cap}}{dx} = +\frac{2\gamma\Omega}{\alpha x^2} \quad (2.3)$$

Cette force entraîne donc la bulle non-mouillante vers les régions les moins confinées. Elle n'est pas spécifique aux bulles, et s'applique sur toute goutte liquide en mouillage nul, comme l'ont montré Selva *et al.* [152] et Dangla [45]. Dans toute la suite de ce chapitre, les gouttes en mouillage nul seront constituées d'huile silicone fluorée et le liquide environnant en mouillage total sera constitué d'eau savonneuse.

Avec pesanteur : équilibre stable d'une goutte d'huile fluorée

Un bain d'une solution aqueuse concentrée en tensioactifs est préparé en diluant environ 5% en masse du savon commercial *PAIC Citron* dans de l'eau. La concentration est environ 10 fois plus grande que la concentration micellaire critique (figure 2.2a), ce qui assure un

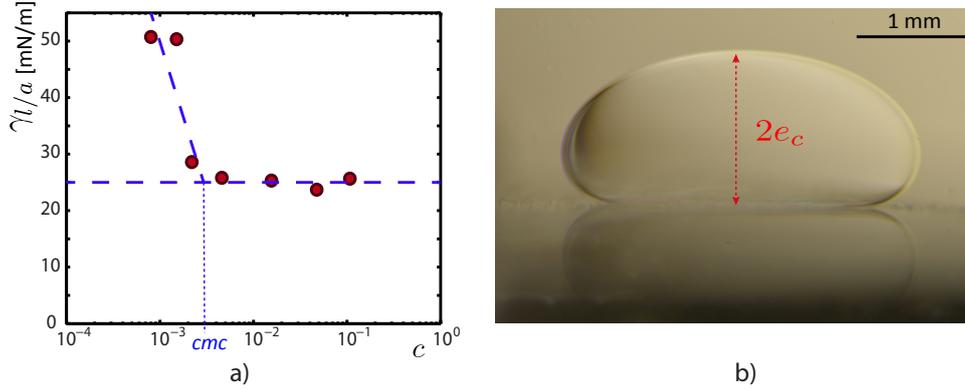


Fig. 2.2 a) Tension de surface γ d'une solution aqueuse de tensioactifs (PAIC) en fonction de sa fraction massique en tensioactifs c , en coordonnées lin-log. Au-dessus de la concentration micellaire critique $cmc \simeq 3 \cdot 10^{-3}$, la tension de surface sature à une valeur constante $\gamma \simeq 25 \text{ mN/m}$. Nous travaillons à des concentrations 10 fois supérieures à la concentration micellaire critique. b) Flaque d'huile fluorée posée, dans un bain d'eau savonneuse, sur une surface en verre. L'huile est en mouillage nul, et la hauteur de cette flaque est égale au double de la longueur capillaire. La connaissance des masses volumiques des deux liquides permet de déduire directement la tension interfaciale γ par l'expression : $e_c = 2l_c$ [47], où l_c est la longueur capillaire.

mouillage total de l'eau savonneuse sur le verre. Un coin d'angle α formé entre deux plaques de verre est plongé dans le bain, arête pointant vers le bas et incliné d'un angle θ par rapport à l'horizontale. Une goutte d'huile silicone fluorée (*poly(3,3,3)-trifluoropropylmethylsiloxane*) en mouillage nul est insérée dans le coin. La masse volumique de l'huile silicone fluorée $\rho_o = 1240 \text{ kg/m}^3$ est supérieure à celle de l'eau ($\rho_w = 1000 \text{ kg/m}^3$) et la goutte sédimente vers l'arête du coin (figure 2.3a). On observe toutefois que la goutte se stabilise à une position d'équilibre x_c , comme le montre la figure 2.3c). Comme la goutte d'huile est ici en mouillage nul, la force totale s'appliquant sur elle vaut :

$$F(x) = -(\rho_o - \rho_w)g\Omega \sin \theta + \frac{2\gamma\Omega}{\alpha x^2} \quad (2.4)$$

où γ est la tension interfaciale entre l'huile silicone fluorée et l'eau savonneuse, mesurée par la méthode de la goutte posée (figure 2.2) et égale à 4 mN/m , et où $(\rho_o - \rho_w)$ est la différence de masse volumique entre l'huile et l'eau, positive ici. La position d'équilibre x_c est trouvée lorsque $F(x_c) = 0$, et s'exprime :

$$x_c = \sqrt{\frac{2\gamma}{\alpha(\rho_o - \rho_w)g \sin \theta}} \quad (2.5)$$

C'est un équilibre stable, comme l'illustre la figure 2.3b)

La même expérience est répétée pour des gouttes de volumes Ω variables et toutes se stabilisent à la même position x_c , ce qui s'explique par le fait que poids apparent et force capillaire sont tous deux proportionnels au volume de la goutte.

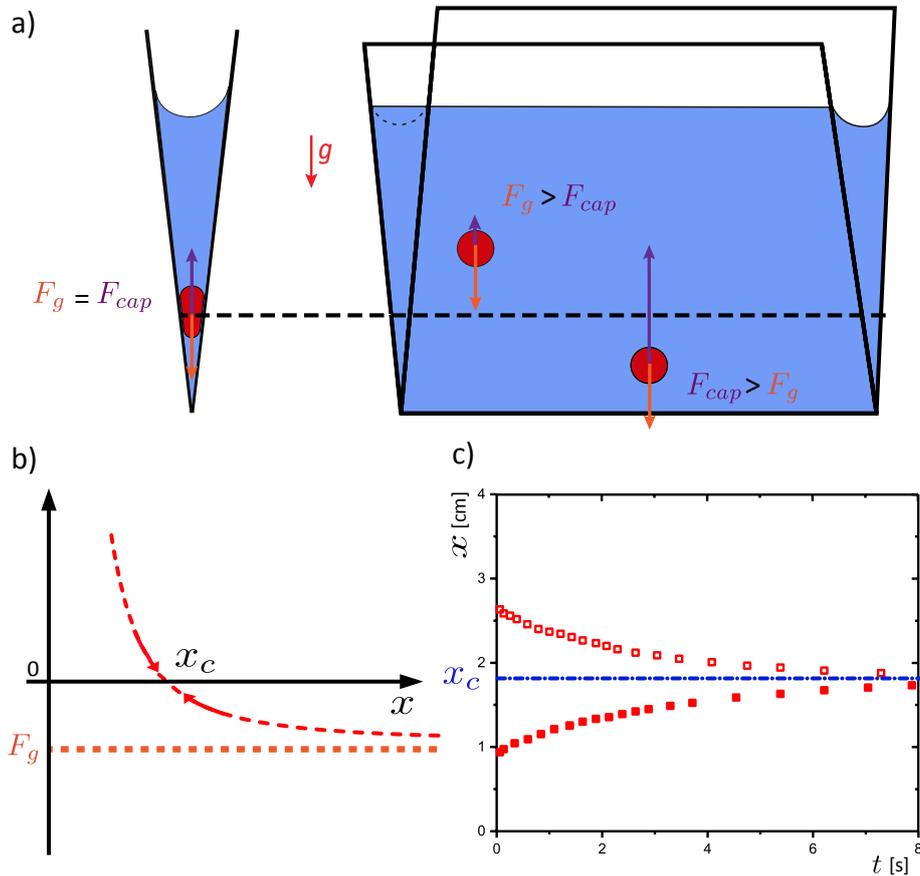


Fig. 2.3 a) Schéma de l'expérience réalisée. Un coin, d'angle $\alpha \ll 1$ est formé avec deux plaques de verre, arête pointant vers le bas, et est rempli d'eau savonneuse en mouillage total sur le verre. Une goutte d'huile fluorée, plus dense que l'eau et en mouillage nul sur le verre, y est insérée. Alors que le poids de la goutte est indépendant de sa position dans le coin, la force capillaire est d'autant plus forte que la goutte est proche de l'arête. Cette situation donne naissance à une position d'équilibre x_c . b) Force totale subie par la goutte mouillante en fonction de sa distance x à l'arête. Les flèches indiquent le caractère stable de la position d'équilibre $x = x_c$. c) Trajectoires de deux gouttes initialement placées à différentes positions. La goutte positionnée au-delà de la distance critique x_c se rapproche de l'arête, tandis que la goutte positionnée à une distance $x < x_c$ s'éloigne de l'arête.

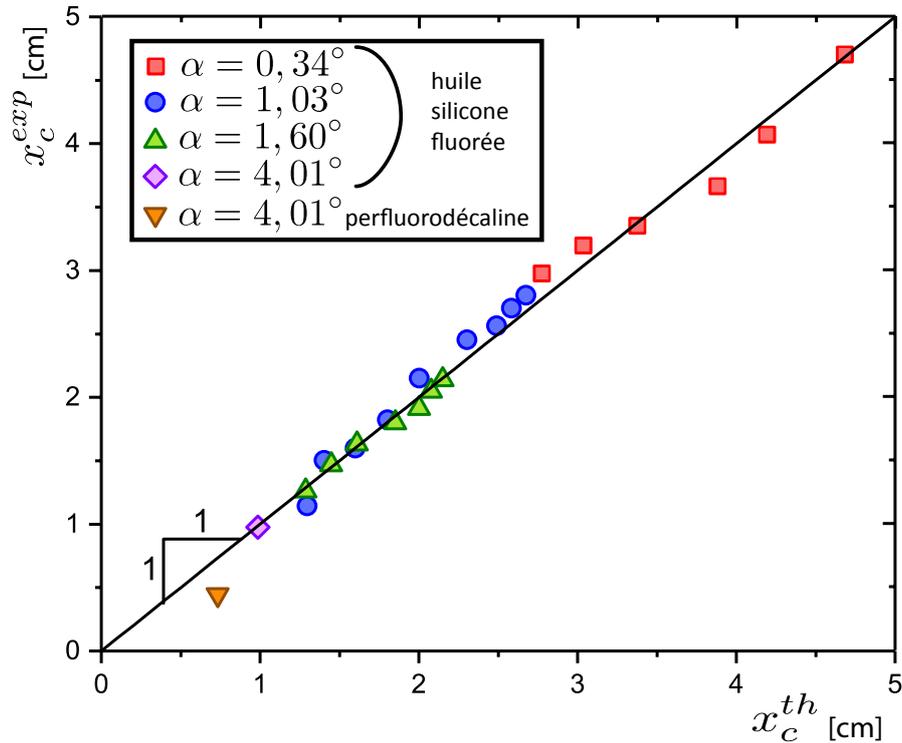


Fig. 2.4 Position d'équilibre mesurée x_c^{exp} en fonction de la position d'équilibre théorique résultant du simple équilibre des forces x_c^{th} . La droite de pente 1 ajuste parfaitement les données expérimentales, confirmant la valabilité du modèle.

Les angles α et θ sont ensuite variés, ainsi que l'huile utilisée, en injectant des gouttes de perfluorodécane, de masse volumique $\rho_o = 1920\text{kg/m}^3$. La tension interfaciale de la perfluorodécane avec l'eau savonneuse est mesurée par la méthode de la goutte posée et vaut $\gamma = 7\text{mN/m}$. Pour une combinaison variée de paramètres, les positions d'équilibre x_c sont mesurées. La figure 2.4 montre que ces mesures expérimentales sont correctement ajustées par l'équation 2.5.

Ces différentes mesures, réalisées en connaissant la tension interfaciale entre les deux fluides, nous ont permis de caractériser la position d'équilibre et de la relier à un critère simple. Réciproquement, connaissant la différence de masse volumique $\rho_o - \rho_w$, l'angle du coin et l'angle d'inclinaison, il est possible de se servir de ce dispositif pour mesurer la tension interfaciale γ entre les deux fluides, si celle-ci n'est pas mesurable autrement. Nous revenons plus en détails sur cette perspective dans l'annexe A.

2.2 Nappe liquide en mouillage nul stabilisée par la pesanteur

Par analogie avec l'analyse de stabilité d'une nappe mouillante déstabilisée par la pesanteur, nous réalisons ici l'expérience complémentaire : l'analyse de stabilité d'une nappe en mouillage nul stabilisée par la pesanteur.

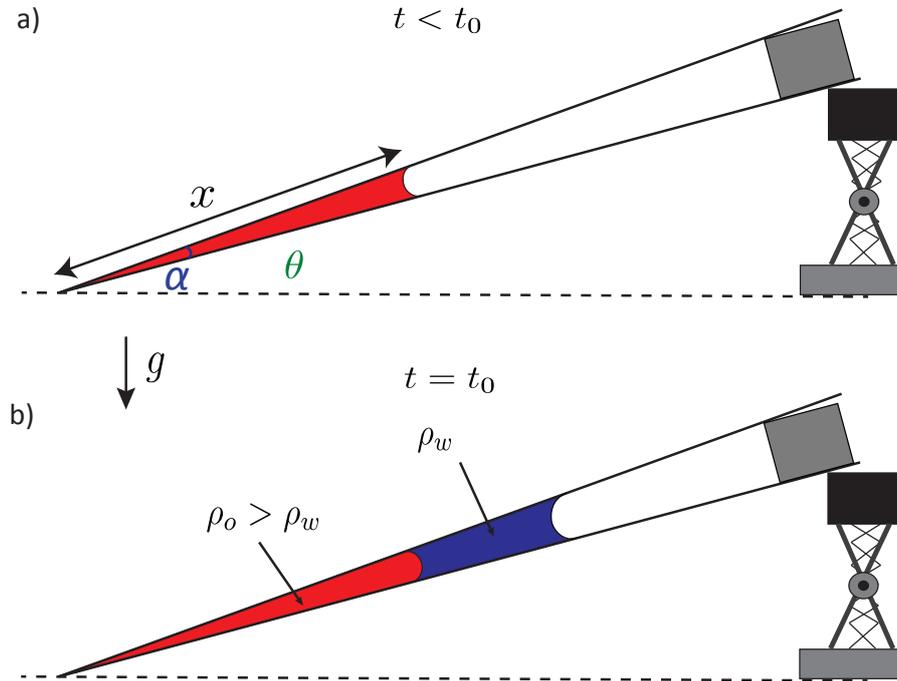


Fig. 2.5 Expérience de déstabilisation d'une nappe d'huile fluorée (rouge). a) Dans un premier temps, l'huile est ajoutée dans le coin. Comme celle-ci mouille le coin en présence d'air, une nappe stable et mouillante d'épaisseur x est formée le long de l'arête. b) De l'eau savonneuse (bleue) est ensuite ajoutée dans le coin. Le mouillage favorable de l'eau sur le verre la fait migrer vers l'arête. Elle arrête alors sa migration en formant une seconde nappe, au-dessus de la nappe d'huile. Une nouvelle interface huile/eau est formée, et l'huile passe alors en mouillage nul, ce qui explique le changement d'orientation du ménisque.

2.2.1 Expériences

Il est difficile de former une nappe d'un fluide en mouillage nul le long de l'arête. En effet comme nous l'avons discuté, le liquide non-mouillant migre spontanément vers les régions les moins confinées, et ne peut en aucun cas former une nappe le long de l'arête. Pour y parvenir, une goutte d'huile silicone fluorée est introduite dans un coin à l'air libre d'angle α et incliné d'un angle θ par rapport à l'horizontale. La goutte forme alors un pont capillaire entre les deux plaques car l'huile silicone fluorée est en mouillage total sur le verre en présence d'air. La goutte migre alors spontanément vers l'arête du coin, formant ainsi une nappe mouillante et stable de largeur x (figure 2.5a). De l'eau savonneuse est ensuite introduite dans le coin, ce qui inverse complètement la condition de mouillage : la nappe d'huile fluorée passe en situation de mouillage nul (figure 2.5b) et tend à être chassée par l'eau. Plus dense que l'eau, l'huile est en revanche stabilisée par la pesanteur. Si l'épaisseur x de la nappe est supérieure à la valeur d'équilibre x_c (équation 2.5), la situation est stable et la nappe n'est pas perturbée. Si en revanche, $x < x_c$, la nappe d'huile se déstabilise et

l'eau savonneuse envahit les régions les plus confinées en formant des doigts. Toute présence d'huile à des distances $x < x_c$ est alors instable par capillarité, et un front se propage indéfiniment jusqu'à l'arête et aboutit à l'émulsification complète de l'huile initialement piégée dans le coin. Les gouttes formées remontent alors pour se stabiliser à la position d'équilibre $x = x_c$.

C'est donc une situation très particulière. Supposons que, pour un angle d'inclinaison θ , on ait une nappe d'huile non-mouillante de largeur $x > x_c$, stabilisée par gravité le long de l'arête car surmontée d'une couche d'eau mouillante moins dense. Si maintenant l'angle d'inclinaison θ est diminué de telle sorte que x_c devienne plus grand que x , la nappe d'huile fini par être complètement émulsifiée par la progression du front d'eau jusqu'à l'arête. La destinée de la nappe d'huile est donc très fortement liée à son épaisseur. Si $x > x_c$, la nappe reste stable. Si $x < x_c$, les deux phases s'inversent et la nappe se transforme en une émulsion.

Afin d'interpréter ces résultats, une nouvelle analyse de stabilité linéaire de l'interface est réalisée.

2.2.2 Stabilité linéaire de l'interface

À une distance x de l'arête, l'interface eau-huile est perturbée sinusoïdalement avec une amplitude δ et une longueur d'onde λ telles que $\delta \ll \lambda$ et $\delta \ll x$. Dans le chapitre 1, la différence de pression entre un creux et une crête de l'interface perturbée s'écrivait :

$$\Delta P_{Ch.1} = -2\gamma \frac{\pi}{4} \frac{4\pi^2\delta}{\lambda^2} - 4 \frac{\gamma\delta}{\alpha x^2} + 2\rho g \sin \theta \delta \quad (2.6)$$

Dans cette nouvelle situation d'une nappe en mouillage nul stabilisée par la pesanteur, la condition de mouillage et la pesanteur sont inversés par rapport à l'équation 2.6, ce qui donne ici :

$$\Delta P = -2\gamma \frac{\pi}{4} \frac{4\pi^2\delta}{\lambda^2} + 4 \frac{\gamma\delta}{\alpha x^2} - 2(\rho_o - \rho_w)g \sin \theta \delta \quad (2.7)$$

L'interface est instable si $\Delta P > 0$ soit :

$$4 \frac{\gamma\delta}{\alpha x^2} - 2(\rho_o - \rho_w)g \sin \theta \delta > 2\gamma \frac{\pi^3\delta}{\lambda^2} \quad (2.8)$$

ce qui peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$\lambda > \sqrt{\frac{\pi^3\gamma}{\frac{2\gamma}{\alpha x^2} - (\rho_o - \rho_w)g \sin \theta}} \quad (2.9)$$

ou encore :

$$\lambda > \sqrt{\pi^3} \frac{l_c^{eff}}{\sqrt{\left(\frac{x_c}{x}\right)^2 - 1}} \quad (2.10)$$

où l_c^{eff} est la longueur capillaire effective du système : $l_c^{eff} = \sqrt{\gamma / ((\rho_o - \rho_w)g \sin \theta)}$. L'écart au seuil adimensionné est ici défini comme $\epsilon = (x_c - x)/x_c$. Cette condition n'est rencontrée que si $\epsilon > 0$, c'est-à-dire si $x < x_c$. L'interface ne se déstabilise donc que si les forces capillaires

déstabilisantes prédominant sur la pesanteur, stabilisante. Pour $x > x_c$, ΔP est strictement négatif et l'interface est stable. La largeur critique de stabilité d'une nappe d'huile non-mouillante x_c correspond donc à la position d'équilibre d'une goutte non-mouillante dans un coin. L'équilibre des forces sur une goutte et l'analyse de stabilité de l'interface d'une nappe concordent donc, là encore.

Lorsque $x < x_c$, l'interface est instable pour les longueurs d'onde définies par l'expression 2.10. Celle-ci est très proche de celle obtenue dans le chapitre 1, seul le dénominateur varie. Pourtant, nous allons voir que la situation physique est complètement différente. Une première différence essentielle réside dans le fait qu'une nappe non-mouillante est stable tant que $x > x_c$. C'est en effet la pesanteur qui la stabilise, et celle-ci domine la force capillaire pour les grandes valeurs de x . Inversement, la capillarité déstabilisante est dominante pour $x < x_c$, ce qui mène à l'expulsion de gouttes et à la rétraction de la nappe vers des positions x encore plus réduites. La nappe devient encore plus instable, ce qui aboutit à l'éjection encore plus rapide de gouttes. Ce phénomène d'emballement aboutit donc à la purge complète de la nappe par émulsification.

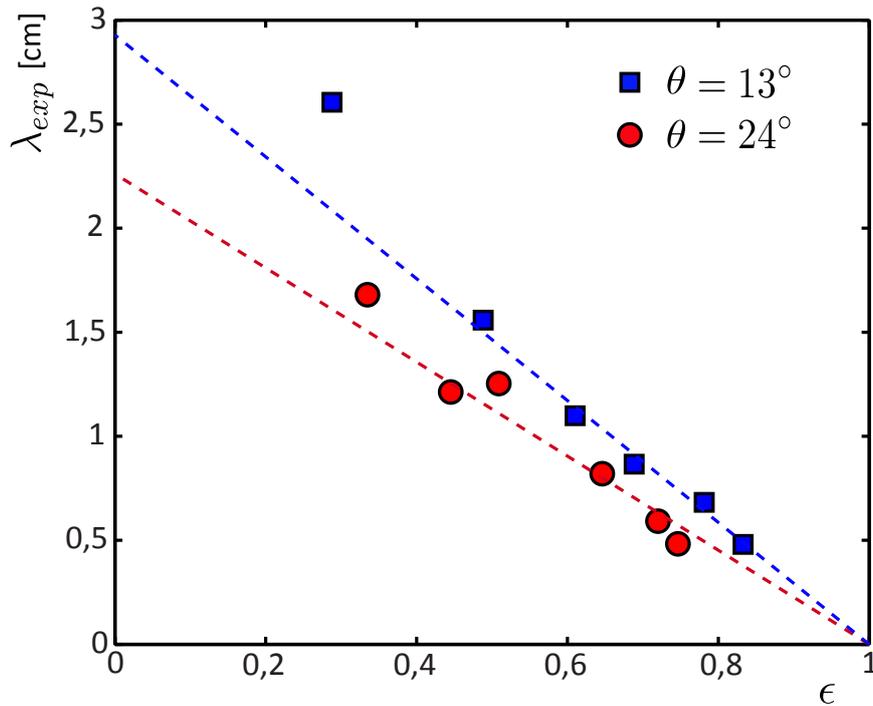


Fig. 2.6 Longueur d'onde mesurée λ_{exp} en fonction de l'écart au seuil adimensionné $\epsilon = (x_c - x)/x_c$, pour deux angles d'inclinaison $\theta = 13^\circ$ et $\theta = 24^\circ$, à $\alpha = 1^\circ$ fixé, pour de l'huile silicone fluorée de densité $\rho_o = 1240 \text{ kg/m}^3$ dépiégée par de l'eau savonneuse (5% de PAIC en masse). La longueur d'onde diminue lorsque ϵ augmente. Contrairement au cas du chapitre 1 et de la nappe mouillante déstabilisée par gravité, λ_{exp} ne sature pas aux grandes valeurs de ϵ . La décroissance est bien modélisée par une loi affine, discutée dans la suite (équation 2.18).

2.2.3 Instabilité lorsque $x < x_c$

Dans le même esprit que pour l'instabilité de Rayleigh-Taylor traitée au chapitre 1, nous réalisons des expériences pour des valeurs de $\epsilon > 0$ et mesurons les longueurs d'onde sélectionnées. Durant une expérience, des doigts grandissent simultanément, régulièrement espacés d'une distance appelée λ . Pour des angles θ et α fixés respectivement à 13° et 1° , la longueur d'onde λ mesurée décroît lorsque l'écart au seuil ϵ augmente (figure 2.6). Si l'angle d'inclinaison θ est augmenté à 24° pour un même α , une tendance similaire est observée, avec des longueurs d'onde légèrement réduites.

Pour l'instabilité de Rayleigh-Taylor traitée au chapitre précédent, la longueur d'onde est également une fonction décroissante de l'écart au seuil ϵ , mais sature aux grandes valeurs de ϵ à une valeur asymptotique λ_{R-T} . Ici en revanche, λ_{exp} ne sature pas aux grandes valeurs de ϵ et ne cesse de décroître. Afin de comprendre cette sélection de longueur d'onde, la dynamique du système est modélisée par l'équation de Darcy, adaptée de Park & Homsy[121] :

$$\frac{2\pi}{\lambda}\Delta P = 12(\mu_o + \mu_w)\frac{V}{h^2} \quad (2.11)$$

On postule ici que la dynamique est régie par la loi de Darcy, et que la résistance hydrodynamique est proportionnelle à la somme de la viscosité de deux liquides $\mu_o + \mu_w$ (nous verrons par la suite que cette hypothèse n'est pas toujours vérifiée). Combinant les équations 2.7 et 2.11, et en considérant $V = \dot{\delta}$ et $h = \alpha x$, l'équation de Stokes se réduit à une équation différentielle contrôlée par le taux de croissance suivant :

$$\sigma(\lambda) = \frac{\pi\alpha^2 x^2}{3(\mu_o + \mu_w)} \left(-\frac{(\rho_o - \rho_w)g \sin \theta}{\lambda} + \frac{\gamma}{\alpha x^2 \lambda} - \frac{2\pi^3 \gamma}{\lambda^3} \right) \quad (2.12)$$

La longueur d'onde λ^* correspondant au taux de croissance maximal est :

$$\lambda^* = \sqrt{\frac{6\pi^3 \gamma}{-(\rho_o - \rho_w)g \sin \theta + \frac{\gamma}{\alpha x^2}}} \quad (2.13)$$

ou encore :

$$\lambda^* = \sqrt{3\pi^3} \frac{l_c^{eff}}{\sqrt{\left(\frac{1}{1-\epsilon}\right)^2 - 1}} \quad (2.14)$$

Cette longueur d'onde λ^* est comparée à la longueur d'onde mesurée λ_{exp} sur la figure 2.7, et les valeurs prédites sont en excellent accord avec les données expérimentales, sans paramètre d'ajustement.

Aux valeurs extrémales de l'écart au seuil, deux régimes asymptotiques se distinguent. Aux valeurs de x très proches de x_c , $\epsilon \rightarrow 0$, ce qui donne :

$$\lambda_{\epsilon \rightarrow 0}^* \simeq \sqrt{3\pi^3} \frac{l_c^{eff}}{\sqrt{2\epsilon}} \quad (2.15)$$

qui est une forme similaire à celle du chapitre 1 pour la nappe mouillante déstabilisée par la pesanteur :

$$\lambda^* = \frac{\lambda_{R-T}^*}{\sqrt{2\epsilon}} \quad (2.16)$$

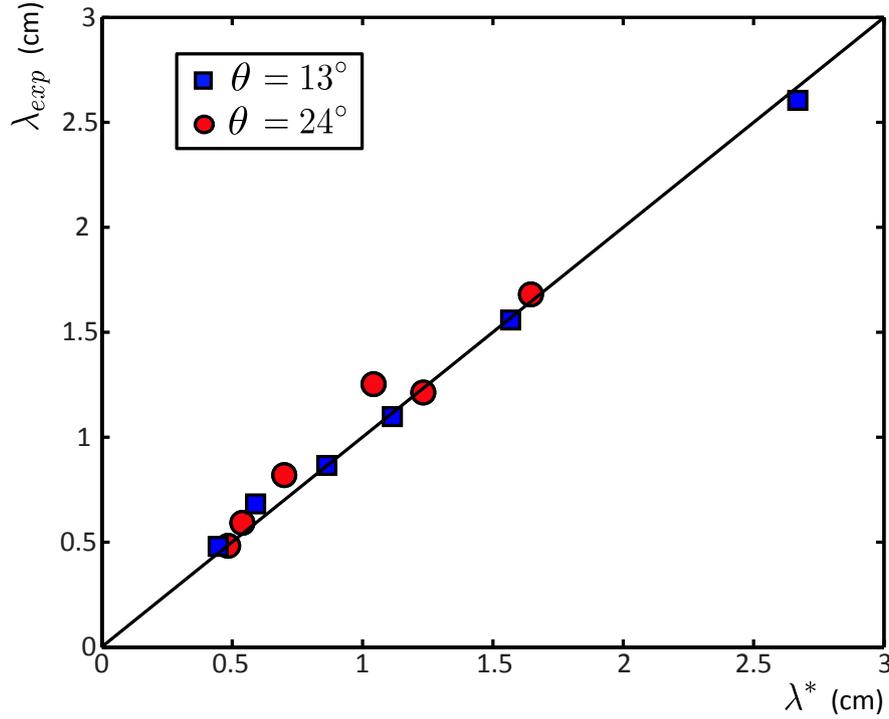


Fig. 2.7 Longueur d'onde expérimentale λ_{exp} en fonction de la valeur λ^* obtenue par l'équation 2.14, pour des angles θ de 24° (carrés bleus) et de 13° (cercles rouges). L'angle α du coin n'a pas été varié et est égal à $1,0^\circ$. Son influence est décrite en détails dans la partie finale du chapitre.

où λ_{R-T}^* correspond à la longueur d'onde qui serait obtenue pour l'instabilité de Rayleigh-Taylor dans une cellule de Hele-Shaw. Ce cas est traité dans le fameux article de Saffman & Taylor [144] et correspond au cas où $Ca \rightarrow 0$. En appelant k_{R-T} le nombre d'onde de l'instabilité de Rayleigh-Taylor, on obtient une expression caractéristique d'une bifurcation : $k^* = k_{R-T}^* \sqrt{2\epsilon}$. Pour des valeurs de ϵ négatives, l'interface est stable et pour $\epsilon > 0$ le nombre d'onde croît comme la racine carrée de l'écart au seuil. La loi est donc strictement la même que dans le cas complètement mouillant dans la limite des faibles ϵ . L'autre régime asymptotique correspond à la limite $\epsilon \rightarrow 1$ (ou $x \rightarrow 0$). La longueur d'onde s'exprime alors :

$$\lambda_{\epsilon \rightarrow 1}^* \sqrt{\frac{3\pi^3}{2}} \sqrt{\alpha x} \quad (2.17)$$

Cette valeur correspond à un domaine dans lequel la pesanteur joue un rôle négligeable dans les forces s'appliquant sur la nappe. La force stabilisante est capillaire et provient de la contribution de la tension de surface s'opposant à l'extension de l'interface dans le plan des plaques. La force déstabilisante est également capillaire, et provient de la contribution du gradient de confinement. La longueur d'onde sélectionnée dans ce cas "capillaro-capillaire" est alors purement géométrique, comme l'illustre l'équation 2.17. Quand ϵ tend vers 1, la longueur d'onde tend donc vers 0, en contraste avec la saturation à λ_{R-T}^* observée au chapitre 1. L'équation 2.17 peut également être exprimée en fonction de $\epsilon = (x_c - x)/x_c$:

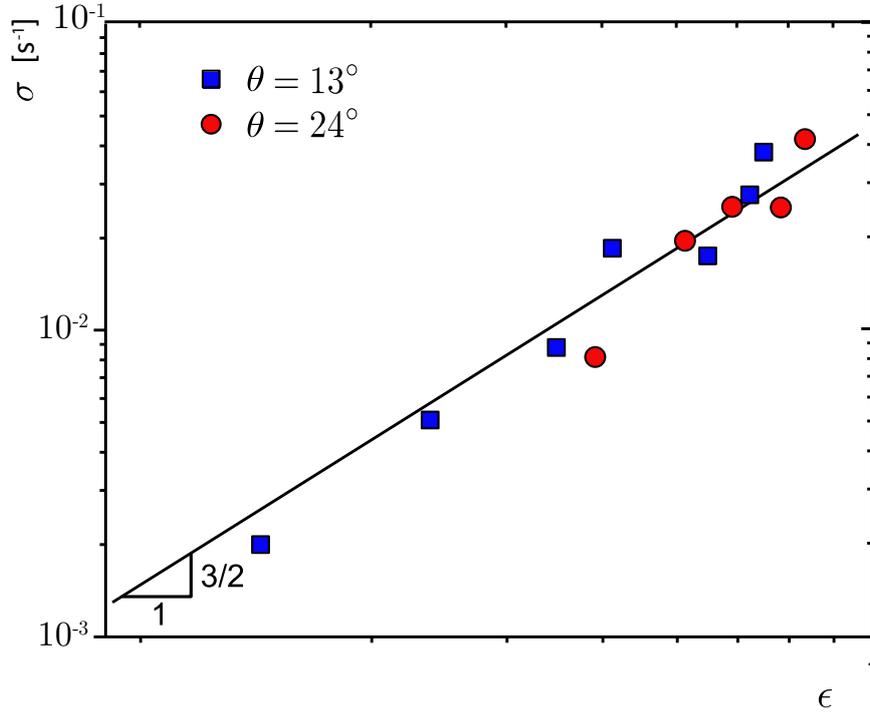


Fig. 2.8 Taux de croissance expérimental, en fonction de l'écart au seuil adimensionné ϵ , pour des angles θ de 24° (carrés bleus) et de 13° (cercles rouges). Les données sont correctement ajustées par une loi de puissance $3/2$.

$$\lambda_{\epsilon \rightarrow 1}^* \simeq \sqrt{\frac{3\pi^3}{2}} \sqrt{\alpha} x_c (1 - \epsilon) \quad (2.18)$$

où on retrouve bien le régime affine tracé en pointillés sur la figure 2.6.

Une comparaison entre les deux instabilités étudiées jusqu'ici entre le chapitre 1 et le chapitre 2 est proposée et discutée sur la figure 2.9.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les taux de croissance prédits par une approximation darcienne (utilisant la loi de Darcy) sont conformes aux mesures expérimentales dans le cas où l'huile mouillante est transportée dans de l'air. Ici en revanche, c'est de l'huile non-mouillante qui est transportée dans de l'eau. En supposant que ce système reste régi par une dynamique darcienne, les taux de croissance théoriques sont inversement proportionnels à la somme des viscosités $\mu_o + \mu_w$. Afin de questionner cette approximation darcienne de la dynamique, nous nous concentrons dans la suite sur le cas purement capillaire de l'instabilité ($\epsilon \rightarrow 1$, $x \ll x_c$).

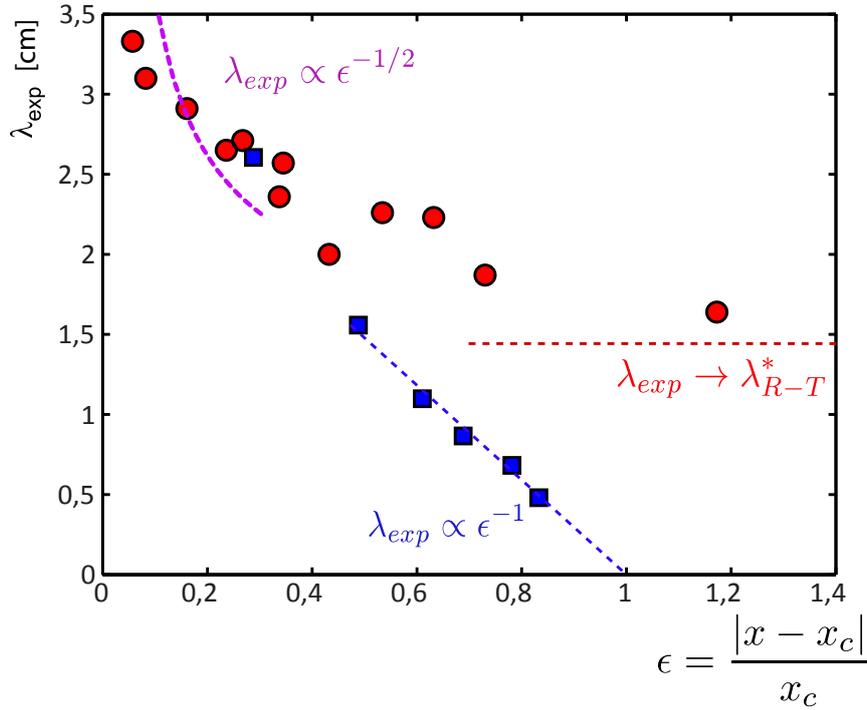


Fig. 2.9 Longueur d'onde mesurée en fonction de l'écart au seuil renormalisé ϵ dans le cas d'une nappe mouillante déstabilisée par la pesanteur (chapitre 1, cercles rouges), et dans le cas d'une nappe en mouillage nul stabilisée par la pesanteur (chapitre 2, carrés bleus). Les régimes asymptotiques à $\epsilon \rightarrow 0$ sont semblables pour les deux expériences, tandis que les régimes à grands ϵ se distinguent.

2.3 Détergence de coin, purement capillaire

Nous nous focalisons dans la suite sur la limite $\epsilon \rightarrow 1$ de l'instabilité que nous venons de décrire. Une manière de faire tendre $\epsilon = (x_c - x)/x_c$ vers 1 est d'augmenter fortement la valeur de $x_c = \sqrt{2\gamma/(\alpha(\rho_o - \rho_w)g \sin \theta)}$. Pour ce faire, nous travaillons avec des plaques horizontales, pour lesquelles $\theta = 0$. Dans cette situation, une nappe d'huile silicone préalablement formée dans le coin est intrinsèquement instable par capillarité dès l'ajout dans le coin d'eau savonneuse en mouillage total. La gravité ne joue plus de rôle stabilisant, et l'instabilité est purement capillaire. Nous discutons d'abord les longueurs sélectionnées en lien avec le résultat de l'équation 2.18, puis nous décrivons la dynamique de formation des doigts.

2.3.1 Sélection de taille

Confinements linéaires et paraboliques

Les expériences sont donc semblables à celles décrites plus haut, avec ici un angle $\theta = 0$ (figure 2.10a). De l'huile silicone, insérée dans le coin initialement rempli d'air, migre vers l'arête pour former une nappe. De l'eau savonneuse (solution aqueuse à 5% en masse de

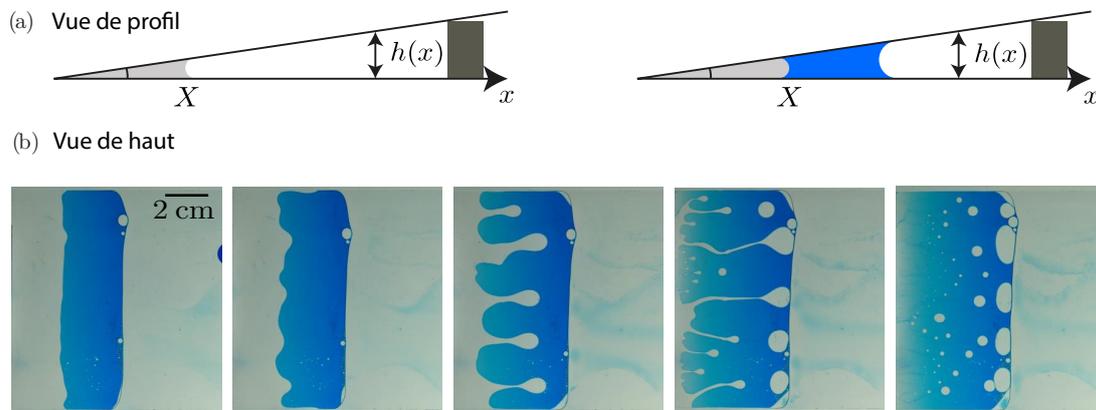


Fig. 2.10 a) Un coin horizontal est initialement rempli, par capillarité, d'huile silicone (schéma de gauche). De l'eau savonneuse (en bleu) est ensuite insérée dans le coin (schéma de droite). L'eau est en mouillage total sur le verre en présence d'huile, et l'huile en mouillage nul, d'où le changement d'orientation du ménisque. b) Chronophotographie d'une expérience, réalisée avec une huile de viscosité $\mu_o = 50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, dans un coin d'angle $\alpha = 1^\circ$. Entre le début de l'injection et le remplacement complet de l'huile par l'eau dans le coin, dix minutes se sont écoulées.

PAIC) est ajoutée et migre par capillarité en direction de l'arête jusqu'à former une seconde nappe le long de l'huile. L'eau étant en mouillage total sur le verre, et l'huile désormais en mouillage nul, l'interface entre les deux couches, initialement plane, se déstabilise pour former des doigts, puis des gouttes après pincement (figure 2.10b). Ces gouttes migrent ensuite vers les régions de plus faible confinement. À la fin, l'huile a été complètement remplacée le long de l'arête par l'eau savonneuse, plus mouillante. En l'absence de pesanteur, seules les forces capillaires agissent sur le système, ce qui explique l'état final obtenu : le fluide mouillant occupe les régions les plus confinées, le fluide en mouillage nul occupe les régions les moins étroites, le plus loin possible de l'arête (car $x_c \rightarrow \infty$).

Jusqu'ici, toutes les expériences ont été réalisées dans des coins à confinement linéaire, tels que $h(x) = \alpha x$. Ici, la détergence est également réalisée dans un coin parabolique, obtenu en mettant en contact une plaque de verre et une lentille optique en verre de rayon de courbure R_c allant de 7 à 29 cm (figure 2.11a). La hauteur h entre lentille et plaque s'écrit dans la limite où $x \ll R_c$: $h(x) = x^2/(2R_c)$. Comme le montre la série de photos de la figure 2.11, l'expérience aboutit également au dépiégeage complet de l'huile présente dans le confinement, sous la forme de doigts. Ces doigts se pincent pour former des gouttes, dont la taille est fonction de la distance à laquelle elle se trouve du centre au moment de leur formation.

Les huiles utilisées sont essentiellement des huiles de PDMS. L'utilisation d'huiles fluorées dans la partie précédente était nécessaire pour profiter de leur densité plus forte que celle de l'eau. Ici, en revanche, l'instabilité est purement capillaire, et les huiles de PDMS moins denses conviennent parfaitement. La tension interfaciale entre l'huile et l'eau savonneuse est mesurée par la méthode de la goutte pendante et vaut $\gamma = 3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$.

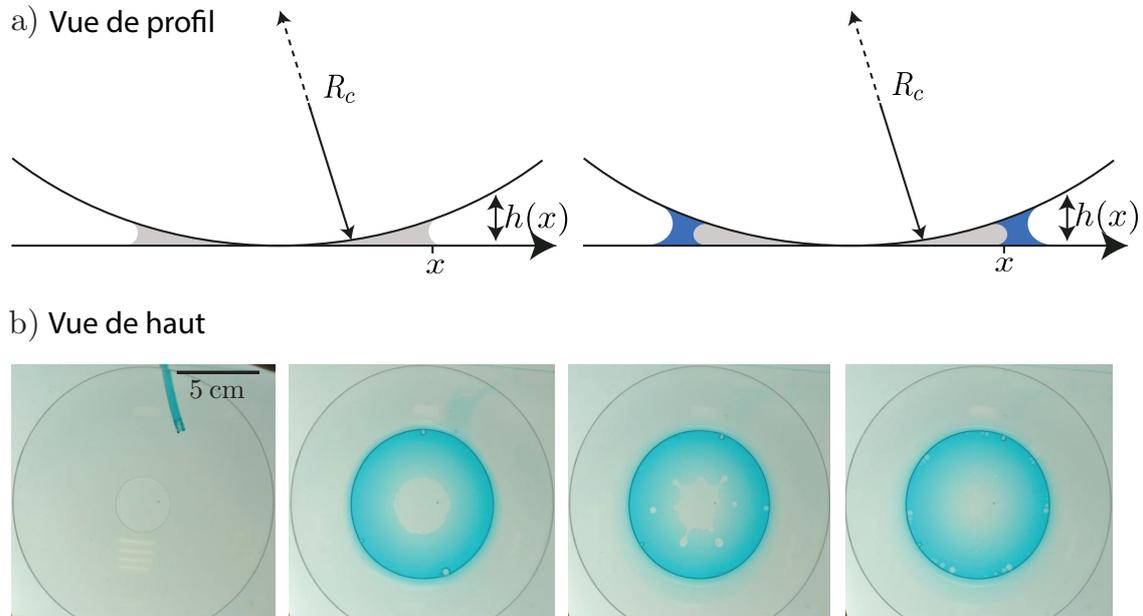


Fig. 2.11 *Expérience similaire à celle décrite en figure 2.10 avec un profil parabolique. Cette géométrie est obtenue en mettant en contact une lentille sphérique de rayon de courbure R_c et une plaque en verre.*

Taille des doigts

Deux tailles caractéristiques des doigts formés peuvent être mesurées. Lorsque plusieurs doigts grandissent simultanément à la même distance x de l'origine, leur séparation λ , appelée longueur d'onde, est mesurée (figure 2.12b). Néanmoins, la majorité des doigts croissent de manière isolée et il est alors impossible de leur associer une longueur d'onde caractéristique. Comme l'illustre la figure 2.10 la première génération de doigts formés croît de manière synchronisée et ordonnée, permettant de mesurer une longueur d'onde moyenne fiable. Les

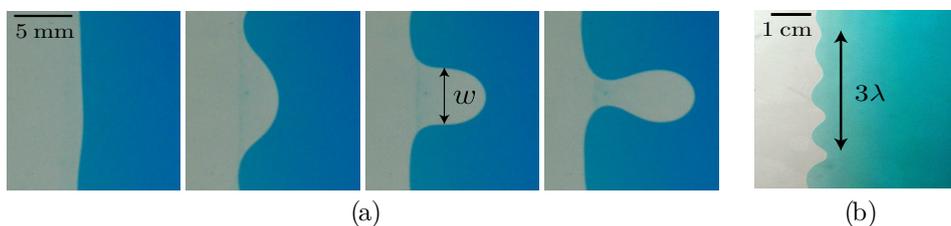


Fig. 2.12 a) *Définition de la largeur w caractéristique d'un doigt. Il s'agit de sa largeur juste avant que le processus de pincement ne démarre.* b) *Définition de la longueur d'onde mesurée λ . Une longueur d'onde n'est mesurée que dans les (rares) cas où plusieurs doigts croissent simultanément à la même position x .*

génération précédente, ne permettent pas de mesurer une longueur d'onde. Une nouvelle taille caractéristique w définie comme la largeur d'un doigt avant son pincement est mesurée (figure 2.12a). La définition de w nous permet de réaliser un nombre beaucoup plus important de mesures au sein d'une expérience, car toutes les générations de doigts peuvent ainsi être mesurées au cours de la rétraction de l'interface eau/huile vers l'arête.

L'équation 2.17 prédit que $\lambda^* \sim \sqrt{\alpha x}$. En figure 2.13a, la largeur w obtenue dans un confinement linéaire est tracée en fonction de x pour différentes valeurs de α et confirme la relation de proportionnalité. La pente des droites $s = w/x$ est représentée en fonction de l'angle α sur la figure 2.13b, et est bien ajustée par une loi en racine carrée.

Il nous reste à définir la valeur de λ^* dans le cas d'un coin parabolique. Jusqu'ici, la valeur de h est prise égale à αx , et les résultats obtenus sont spécifiques aux confinements linéaires. En gardant h , une expression plus universelle de la longueur d'onde indépendante de la géométrie est obtenue :

$$\lambda_{univ}^* = \sqrt{\frac{3\pi^3}{2} \frac{h(x)}{\sqrt{h'(x)}}} \quad (2.19)$$

où $h'(x)$ représente le gradient de confinement, c'est-à-dire la dérivée selon x de la hauteur h entre les deux parois. Pour un coin linéaire, $h(x) = \alpha x$, $h'(x) = \alpha$, et on retrouve l'expression 2.18. Pour un coin parabolique de rayon de courbure, $h(x) = x^2/(2R_c)$ et $h'(x) = x/R_c$, d'où la longueur d'onde :

$$\lambda_{parab}^* = \sqrt{\frac{3\pi^3}{8} \frac{x^{3/2}}{\sqrt{R_c}}} \quad (2.20)$$

Toutes les mesures de w sont confrontées à la longueur d'onde théorique de l'équation 2.19 en figure 2.14, et s'ajustent sur une droite. Sur cette courbe, les points expérimentaux concernent différents couples de liquide : huile silicone/eau+PAIC, perfluorodécane/éthanol et huile silicone/eau+SDS. Le fait que toutes ces conditions expérimentales différentes s'ajustent sur la même courbe $w \simeq 0,3\lambda^*$ souligne le caractère géométrique de la sélection de longueur d'onde, indépendant de la tension de surface entre les deux liquides choisis, du tensioactif utilisé et de la viscosité. Avec l'éthanol dépiégeant la perfluorodécane, preuve est apportée que l'instabilité peut se passer de tensioactifs pour se produire, pourvu qu'un liquide pur en mouillage total soit trouvé. Les cercles vides bleus correspondent à un confinement parabolique, ce qui confirme l'universalité de l'expression 2.19, indépendant de la géométrie. La pente d'environ 0,3 signifie que la largeur des doigts formés est évidemment plus faible que l'espacement λ entre deux doigts.

Les longueurs d'onde λ ayant pu être mesurées sont également comparées à λ^* en figure 2.14b et l'ajustement est excellent, sans paramètre ajustable. L'analyse de stabilité linéaire de l'interface permet donc, dans ce cas purement capillaire également, de prédire quantitativement la taille des doigts formés.

2.3.2 Une dynamique inattendue

La mesure systématique des temps caractéristiques de l'instabilité est réalisée dans la suite, et comparée aux résultats prédits pour le taux de croissance par l'équation 2.21.

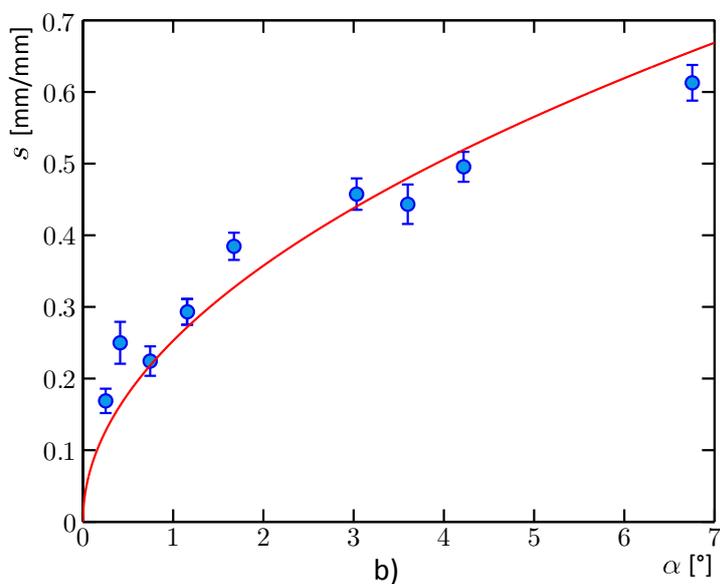
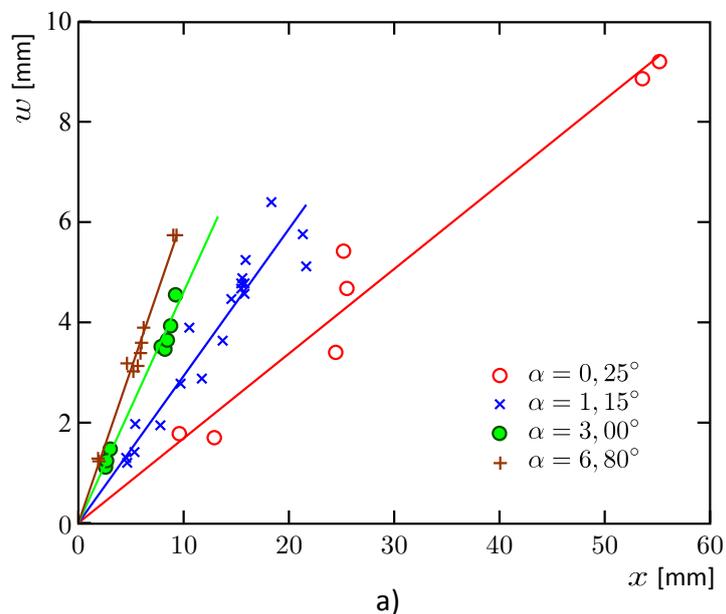


Fig. 2.13 a) Largeur w d'un doigt avant pincement en fonction de sa distance à l'arête x , à angle α constant. Les données sont fournies pour plusieurs angles différents, et à chacun correspond une couleur et un symbole. b) La pente de ces droites $s = w/x$ est tracée en fonction de l'angle α correspondant. Les données sont correctement ajustées par une loi de puissance $1/2$.

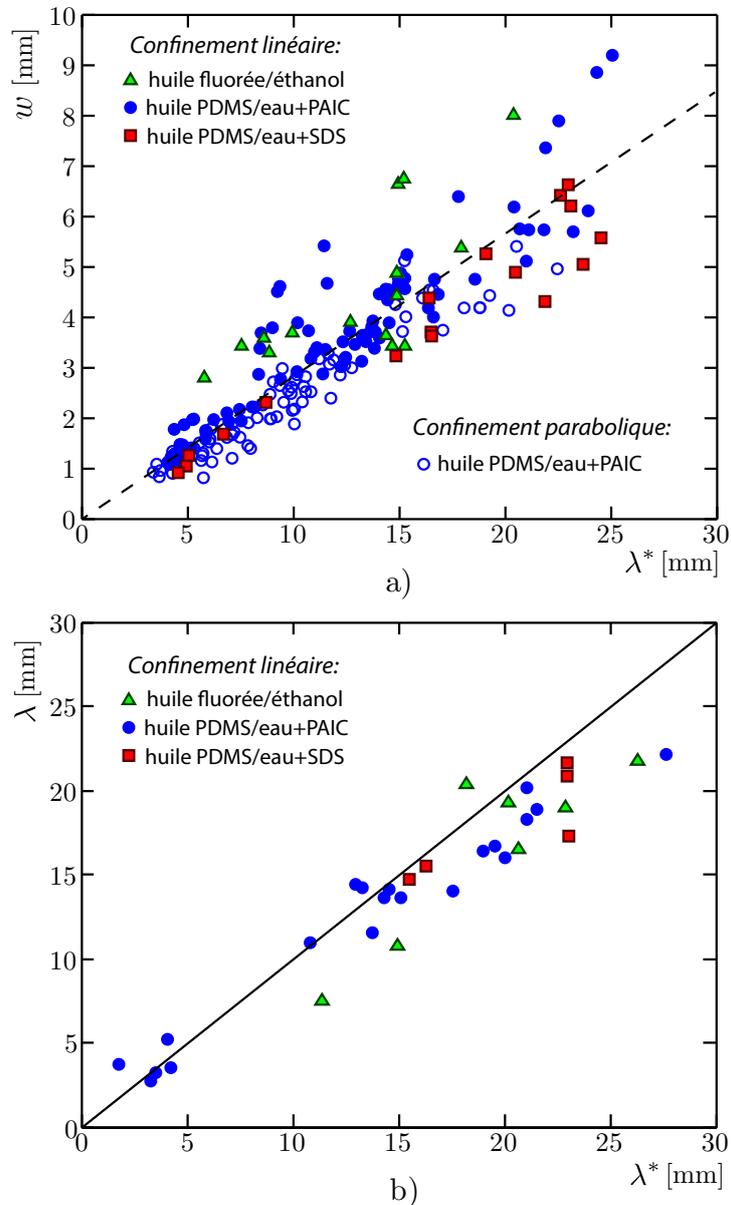


Fig. 2.14 (a) La majorité des données a été mesurée pour des doigts ne croissant pas simultanément. La mesure de leur largeur avant pincement w est plus aisée, et w est tracé en fonction de λ^* . w et λ^* sont proportionnelles, et la pente est inférieure à 1. Les mesures ont été réalisées avec des couples de liquides différents. Le tensioactif est modifié en utilisant du SDS, tout comme l'huile extraite, en utilisant de l'huile silicone fluorée, et le liquide extracteur, en utilisant également de l'éthanol. (b) Comparaison entre longueur d'onde théorique et longueur d'onde expérimentale. La droite de pente 1 passe au milieu du nuage de points, confirmant la validité de l'analyse de stabilité linéaire.

Nous nous limitons dans la suite aux confinements linéaires : $h = \alpha x$. La limite purement capillaire pour le taux de croissance correspond à la limite sans pesanteur de l'équation 2.12, en y injectant la valeur de λ^* de l'équation 2.17. Le taux de croissance théorique s'écrit alors :

$$\sigma^* = \left(\frac{8}{243\pi} \right)^{1/2} \frac{\gamma\sqrt{\alpha}}{(\mu_o + \mu_w)x} \quad (2.21)$$

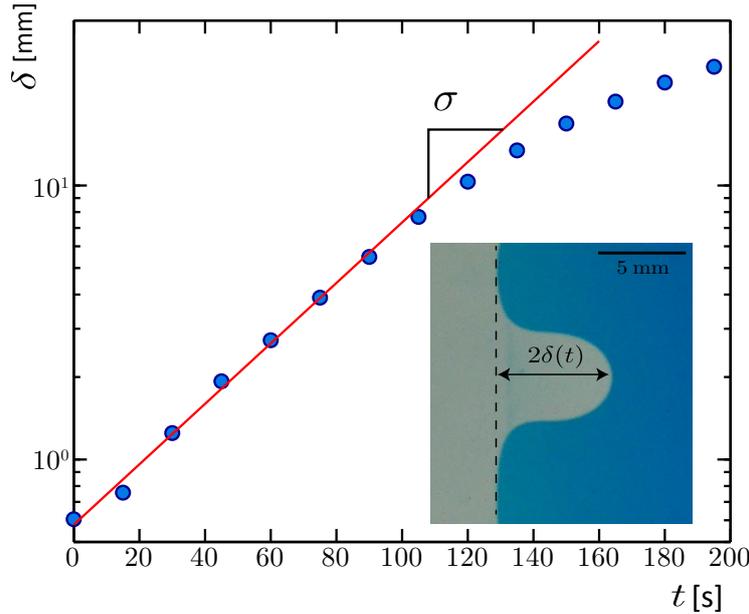


Fig. 2.15 La longueur δ d'un doigt croît exponentiellement au début du développement. Le taux de croissance σ de l'instabilité est représenté par la pente de la droite dans cette représentation semi-logarithmique. En insert, définition de l'amplitude δ d'un doigt.

Soit un temps caractéristique de croissance $\tau^* = 1/\sigma^*$ égal à :

$$\tau^* = \left(\frac{243\pi}{8} \right)^{1/2} \frac{(\mu_o + \mu_w)x}{\gamma\sqrt{\alpha}} \quad (2.22)$$

Les taux de croissance expérimentaux σ_{exp} sont mesurés en ajustant par une fonction exponentielle les courbes de croissance de l'amplitude d'un doigt $\delta(t)$ (figure 2.15), et on en déduit le temps de croissance $\tau_f = 1/\sigma_{exp}$ d'un mode. Un autre temps caractéristique de l'instabilité correspond au "temps global d'extraction" τ_e d'un volume donné d'huile. Il correspond au temps nécessaire à complètement dépiéger un volume donné d'huile.

Pour des valeurs fixées $x = 20,5 \pm 2,5$ mm et $\alpha = 0,95^\circ$, ces deux temps expérimentaux τ_f (en bleu) et τ_e (en rouge) sont représentés en fonction de la viscosité de l'huile de PDMS μ_o sur la figure 2.16a. Dans ces expériences, la condition $\mu_o \gg \mu_w$ est respectée et l'équation 2.22 prédit une dépendance linéaire de τ_f avec μ_o . La loi de puissance observée sur près de trois décades de viscosité est plutôt de l'ordre de 0,7 (traits pointillés verts). La ligne noire représente l'équation 2.22 et sous-estime assez fortement τ_f , sauf aux grandes viscosités.

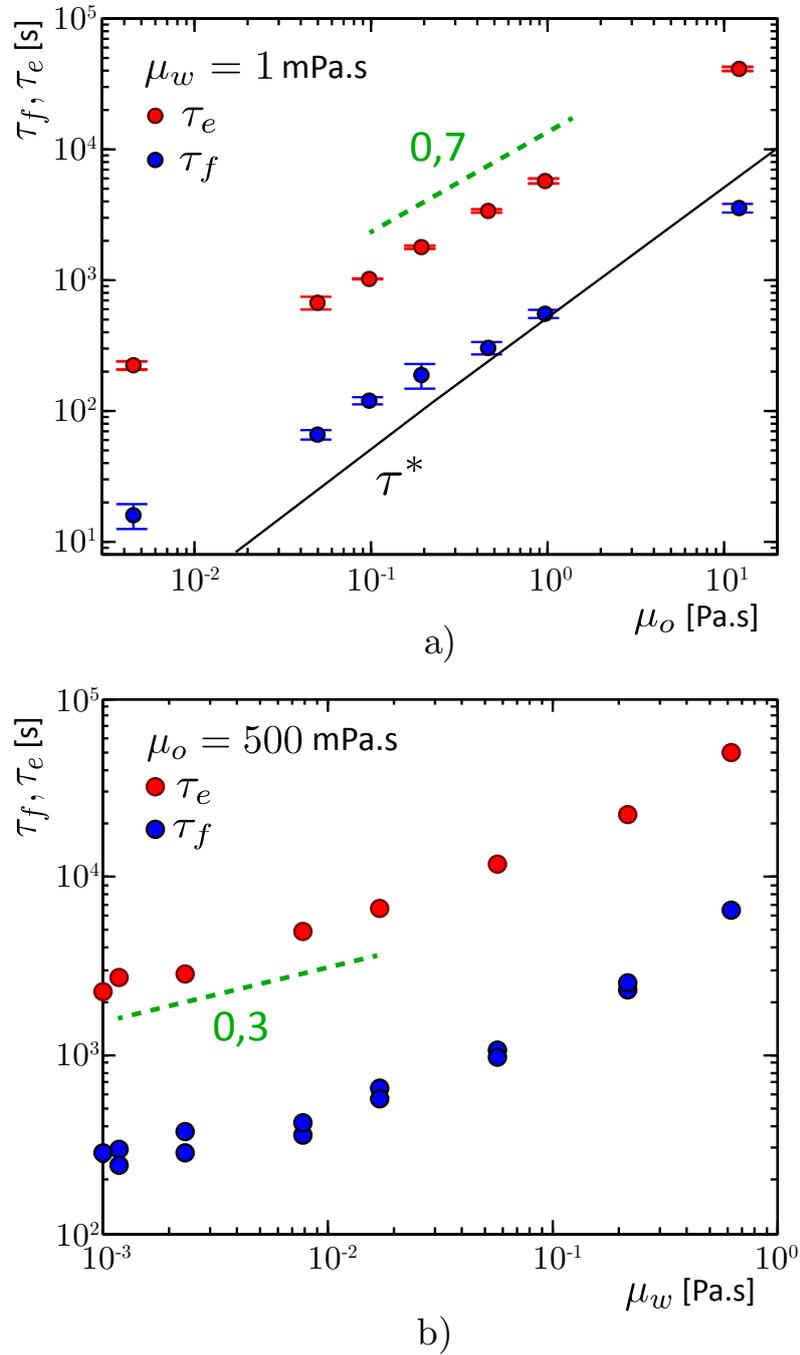


Fig. 2.16 a) Temps de croissance τ_f d'un doigt (en bleu) et temps total d'extraction τ_e (en rouge) en fonction de μ_o , pour une viscosité d'eau fixée à $\mu_w = 1$ mPa.s. Dans la limite $\mu_w \ll \mu_o$, les données sont correctement ajustées par une loi de puissance $\tau \propto \mu_o^{0,7}$ (en pointillés verts). La ligne noire correspond à la valeur τ^* prédite par une dynamique darciennne (équation 2.22). b) τ_f (en bleu) et τ_e (en rouge) en fonction de μ_w pour une viscosité d'huile fixée à $\mu_o = 500$ mPa.s. Dans la limite $\mu_w \ll \mu_o$, les données sont correctement ajustées par une loi de puissance $\tau \propto \mu_w^{0,3}$ (en pointillés verts).

La viscosité de l'eau savonneuse μ_w peut être modifiée également en créant des mélanges avec du fructose. La viscosité μ_w peut ainsi atteindre des valeurs de plus de 600 mPa.s. Des mesures par la méthode de la goutte pendante confirment que la tension interfaciale n'est pas modifiée par l'ajout de glycérol. Pour une viscosité d'huile fixée à $\mu_o = 500$ mPa.s, les temps caractéristiques τ_f et τ_e sont représentés en fonction de μ_w sur la figure 2.16b. Dans la limite où $\mu_o \gg \mu_w$, la loi complémentaire $\tau_f \propto \mu_w^{0,3}$ ajuste correctement les données expérimentales, alors que le modèle appliquant la loi de Darcy prédit l'indépendance de τ avec μ_w dans ces régimes. Lorsque les viscosités μ_w et μ_o sont du même ordre de grandeur, la dépendance du temps en $\mu_w^{0,3}$ n'ajuste plus les données. Une manière frappante de réaliser l'échec de la loi de Darcy à modéliser la dynamique de cette instabilité consiste à représenter les temps caractéristiques τ_f et τ_e en fonction de la somme des viscosité $\mu_w + \mu_o$ (figure 2.17). Les données ne sont pas du tout ajustées par l'équation 2.22, et les temps de croissance τ_f peuvent être jusqu'à 10 fois plus long que ce que prédit la loi de Darcy.

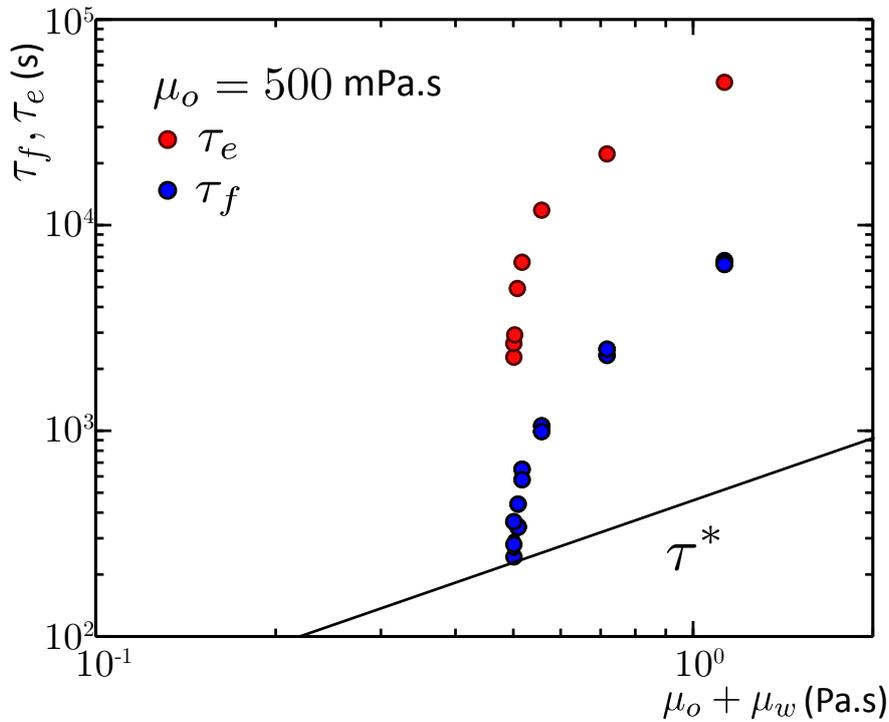


Fig. 2.17 τ_f (en bleu) et τ_e (en rouge) en fonction de la somme des viscosités $\mu_o + \mu_w$, pour une valeur de μ_o fixée à $\mu_o = 500$ mPa.s. C'est μ_w qui varie. Les données ne sont pas compatibles avec une dynamique darcienne, comme l'illustre le trait noir représentant τ^* (équation 2.22).

Il semble donc exister dans cette instabilité une dissipation visqueuse supplémentaire que nous n'avons pas prise en compte. Cette dissipation peut être nettement plus élevée que ce que la loi de Darcy prédit. La loi de Darcy rend en effet compte de la dissipation située dans les volumes d'eau et d'huile déplacés durant la croissance de l'instabilité, et d'un cisaillement visqueux qui s'opère dans l'épaisseur entre les deux plaques. Dans le chapitre

précédent, c'est cette dissipation qui limitait pourtant le développement de l'instabilité de la nappe d'huile en présence d'air. La différence principale entre les deux expériences réside dans la viscosité de la phase mouillante. Dans le chapitre précédent, la phase en mouillage total est également la plus visqueuse. Ici en revanche, c'est la phase la moins visqueuse qui mouille. Il est envisageable que l'excès de dissipation visqueuse soit lié aux écoulements dans la région de l'interface, comme l'illustre la figure 2.18. Les doigts d'huile avancent en déposant un film de lubrification d'eau savonneuse qui les isole de la plaque de verre. Les doigts d'eau savonneuse qui se propagent dans l'huile déplacent une ligne de contact dont l'angle dynamique θ_a est une fonction de la vitesse. Dans cette région, l'eau peu visqueuse est cisailée sur des épaisseurs qui peuvent être extrêmement minces au voisinage de la ligne de contact. L'huile nettement plus visqueuse est cisailée sur des épaisseurs beaucoup plus épaisses.

Ces deux situations peuvent mener à une dissipation visqueuse répartie dans les deux phases, et pourrait expliquer la dynamique composite $\tau \propto \mu_w^{0,3} \mu_o^{0,7}$ observée lorsque $\mu_o \gg \mu_w$. Entre les deux pistes envisagées pour expliquer le surplus de dissipation observé dans les expériences, la région de la ligne de contact du doigt d'eau pénétrant l'huile semble être la candidate la plus sérieuse. Les doigts d'huile très visqueuse pénétrant dans l'eau savonneuse sont en effet lubrifiés par un film d'épaisseur finie et aucune singularité de la contrainte visqueuse n'est envisageable. De plus, le chapitre 3 nous prouvera que cette configuration d'écoulements lubrifiés aboutit à des mobilités plus grandes et à une dissipation visqueuse moindre que ce que la loi de Darcy prédit. Afin de modéliser cette situation de mouillage dynamique dans les doigts d'eau, des expériences commencées par une stagiaire de master à la fin de la rédaction de ce manuscrit sont suggérées en perspectives.

Notons enfin qu'il est curieux que la longueur d'onde calculée en cherchant le maximum d'un taux de croissance manifestement faux (figure 2.17) ajuste aussi bien les résultats expérimentaux (figure 2.14).

2.4 Perspectives

Dans ce chapitre, nous avons étudié la stabilité d'une nappe en mouillage nulle stabilisée par la pesanteur, en compétition avec de l'eau savonneuse. À grands largeurs de nappes x , la pesanteur domine et stabilise la nappe. À petites valeurs de x , c'est la capillarité qui domine et la nappe est instable. Elle est alors complètement remplacée par l'eau savonneuse dans les régions les plus confinées du coin. En réalisant la même expérience dans un coin horizontal, la pesanteur disparaît complètement du problème et l'instabilité est purement capillaire : la sélection de taille est fixée par la géométrie. Les dynamiques observées ne correspondent pas à celles modélisées par la loi de Darcy, mais sont en général ralenties. Les temps caractéristiques du développement de l'instabilité semblent proportionnels à $\mu_o^{0,7} \mu_w^{0,3}$. Cette dynamique particulière offre comme perspective des études fondamentales de mouillage dynamique de liquides peu visqueux dans des liquides visqueux, comme nous le discutons en perspectives.

2.4.1 Détergence de pétrole

Ce système pourrait être un modèle de détergence en récupération assistée du pétrole, où la stratégie consiste à extraire le pétrole que les précédentes étapes de récupération ont

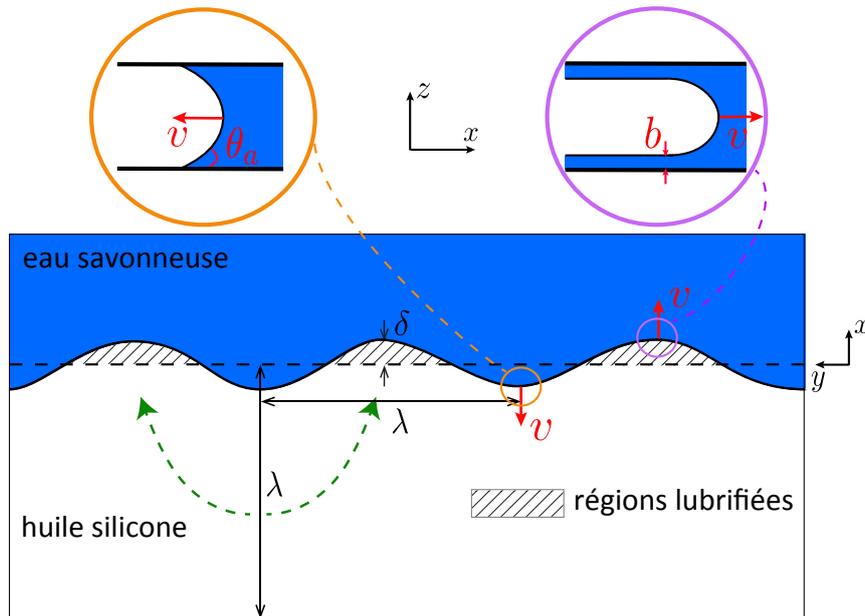


Fig. 2.18 Régions lubrifiées (la partie avancée des doigts), et régions non-lubrifiées durant les premières étapes de développement de l'instabilité. La partie du doigt qui "avance" (cercle violet) est lubrifiée par un film dont l'épaisseur b est une fonction croissante de la vitesse suivant la loi de Bretherton[23] $b \propto hCa^{2/3}$. Cette configuration est étudiée en détails dans les chapitres 3 et 4. La partie du doigt qui "recule" (cercle orange) est caractérisée par un angle de contact dynamique $\theta_a > 0$, fonction croissante de la vitesse. Des expériences sont suggérées en perspectives pour quantifier la dissipation visqueuse dans cette région.

échoué à mobiliser. Pour récupérer ce résidu de pétrole, une stratégie peut être d'augmenter la mouillabilité de l'eau injecté aux parois du réservoirs en ajoutant des tensioactifs.

La situation étudiée dans ce chapitre n'est probablement pas le procédé d'émulsification le plus répandu dans les puits de pétrole, comme le rappelle la longue liste de phénomènes proposée en introduction du chapitre suivant. Elle illustre toutefois la forte propension des systèmes biphasiques à se mélanger et s'émulsifier, sous l'effet de contraintes hydrodynamiques ou comme ici spontanément sous l'effet de la seule capillarité. Dans la géométrie de coin parabolique, l'expérience a également été réalisée avec une bille de verre millimétrique. L'observation au microscope de l'extraction d'huile confirme la formation de goutte, signe de l'invariance d'échelle de cette instabilité capillaire. Cette universalité nous encourage à envisager ce phénomène ce mécanisme également dans les milieux poreux (figure 2.19)

Dans les milieux poreux, le mouillage de l'eau aux parois est généralement partiel en présence de pétrole [116]. Dans ces conditions, il est probable que l'instabilité que nous avons décrite soit inhibée. Le mouillage partiel s'accompagne d'un certain accrochage de l'interface au solide du fait de l'hystérésis de l'angle de contact (Johnson & Dettre[82]). Or l'instabilité capillaire que nous avons décrite démarre avec une interface parfaitement plane. Les gradients de pression initiaux sont très faibles. Si la ligne de contact présente une

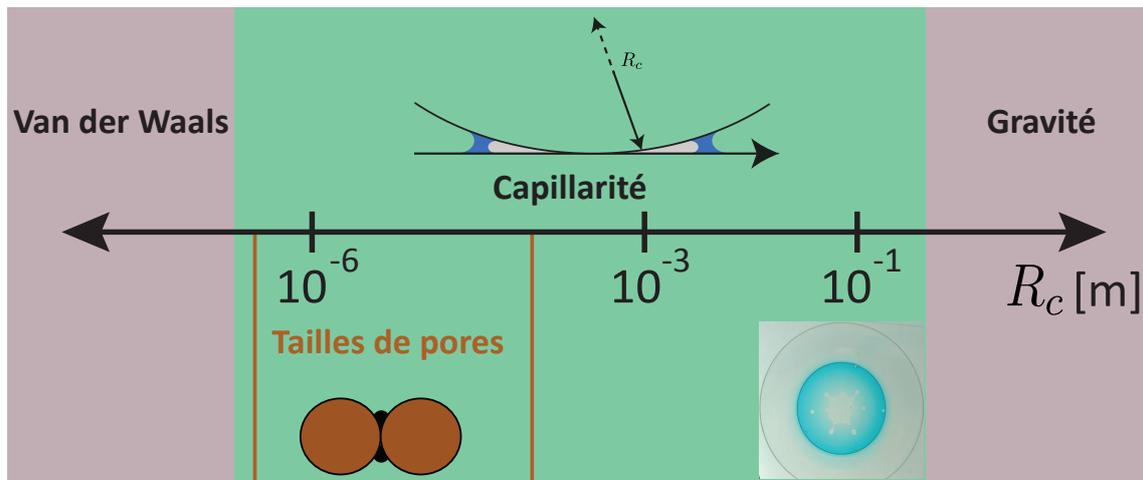


Fig. 2.19 Frise représentant les différentes échelles de taille ciblées, dans une géométrie de coin parabolique. La grande majorité des expériences a été réalisée avec des lentilles de rayon de courbure de l'ordre de 10 cm, elle a également été réalisée avec des billes de verre de 1 mm de diamètre. Cette géométrie est la même que celle d'un contact entre deux grains de sable de $10\ \mu\text{m}$ de diamètre entre lesquels du pétrole pourrait être piégé. Les zones vertes correspondent au domaine de validité de l'instabilité capillaire que nous avons caractérisée. La sélection de taille étant géométrique, ce phénomène est invariant de taille. À plus grande échelle, la gravité domine la capillarité. Aux très petites échelles, les forces de van der Waals peuvent modifier les lois établies dans ce chapitre et perturber le phénomène.

adhésion, il est impossible que ces gradients de pression puissent déplacer l'interface. Pour augmenter la mouillabilité de l'eau d'injection aux parois du milieu poreux afin d'éviter ces effets indésirables d'accrochage, une solution peut être d'ajouter des tensioactifs. Nous revenons à la fin du chapitre 3 sur cette idée, en la mettant en lien avec des notions de rhéologie et de perte de charge.

2.4.2 Mouillage dynamique d'un liquide dans un autre.

En reprenant l'expérience décrite par Voinov [173] et Tanner [161] de l'étalement d'une goutte en mouillage total sur une plaque solide, nous souhaitons apporter un certain éclairage sur les dynamiques que nous avons mesurées dans notre instabilité. Alors que les expériences de Tanner concernent des huiles visqueuses mouillantes s'étalant dans l'air, nous souhaitons inverser les contrastes de viscosité et faire s'étaler des gouttes mouillantes peu visqueuses dans de l'huile. Ce n'est que récemment que de telles configurations ont été étudiées. En 2016, de Maleprade *et al.* [48] observent l'étalement d'une bulle d'air dans de l'eau. La dynamique est toutefois limitée par l'inertie, et les temps caractéristiques mesurés ne sont pas fonction de la dissipation dans la ligne de contact. En 2017, Jose & Cubaud [83] observent des dynamiques composites dans les premières étapes de l'étalement d'une goutte mouillante aqueuse sur un solide à l'intérieur d'un bain d'huile. Les temps caractéristiques mesurés sont également des lois d'échelle mêlant la viscosité des deux liquides.

Dans une autre configuration, en imprégnation forcée dans un capillaire cylindrique,

Fermigier & Jenffer[60] mesurent des angles de contact entre deux liquides en fonction du nombre capillaire, dans des expériences analogues à celles d'Hoffman [72]. Une expérience intéressante à réaliser est également celle de l'imprégnation spontanée de liquides mouillants peu visqueux dans des capillaires imbibés d'une huile de forte viscosité.

Ces deux expériences suggérées sont lancées au laboratoire depuis un mois avec Ariane Gayout, une stagiaire de master.

2.5 Conclusion pour les chapitres 1 et 2

Cette partie traite des aventures de gouttes écrasées dans un gradient de confinement modèle : un coin formé par deux plaques parfaitement planes. Ces gouttes sont soumises à une force capillaire qui les met en mouvement. En inclinant les plaques par rapport à l'horizontale, le poids s'additionne à l'ensemble des forces s'appliquant sur les gouttes. Alors que le poids de la goutte est une constante ne dépendant pas de sa position dans le coin, l'amplitude de la force capillaire augmente avec le rapprochement de la goutte à l'arête du coin. Cette caractéristique induit, lorsque capillarité et pesanteur tirent dans des directions opposées, une position d'équilibre dans le coin, qui est *instable* (Ch.1) ou *stable* (Ch.2) suivant l'orientation respective des deux forces par rapport à l'arête du coin. La caractérisation de ces équilibres, réalisée à l'aide de gouttes *mouillantes* (Ch.1) et *non-mouillantes* (Ch.2), prépare le terrain, dans chacun de ces deux chapitres, pour une analyse de stabilité d'une nappe de liquide coincée le long de l'arête du coin, soumise à ces deux mêmes forces antagonistes : pesanteur et capillarité. La capillarité est *stabilisante* (Ch.1) ou *déstabilisante* (Ch.2) et inversement pour la pesanteur. En fonction de l'épaisseur de la nappe par rapport à la position d'équilibre des forces, des gouttes peuvent se former, dont la taille est parfaitement prédite par une *analyse de stabilité linéaire de l'interface*. Alors que la dynamique de l'instabilité est assez triviale pour un système biphasique composé d'huile et d'air (Ch.1), et s'appuie sur une littérature assez foisonnante, la dynamique est en revanche plus complexe lorsque deux liquides sont en compétition dans le coin (Ch.2), et particulièrement si la phase non-mouillante est nettement plus visqueuse que la phase mouillante.

Ces régimes de dissipation biphasique, sur lesquels se heurte la compréhension de la dynamique de l'instabilité dans les coins, nous conduisent désormais à la deuxième partie de cette thèse. Celle-ci consiste en l'étude, dans une géométrie simplifiée de cellule de Hele-Shaw aux parois parfaitement parallèles, de la dynamique de gouttes d'huile très visqueuses en mouillage nul se déplaçant dans une solution de d'eau savonneuse de faible viscosité. La dissipation dominante peut être à la fois localisée dans l'eau environnante et dans la goutte d'huile. En mesurant la vitesse de sédimentation, notre but est de caractériser les mécanismes de friction dans une situation proche de celle que nous venons de traiter : la phase mouillante est nettement moins visqueuse que celle en mouillage nul.

Chapitre 3

Dynamique de gouttes confinées dans un canal lisse

L'idée originale ayant abouti à ce travail provient de discussions avec Armelle Keiser. Les expériences ont été réalisées en partie avec l'aide de Khalil Jaafar et d'Armelle Keiser.

3.1 Introduction

Pétrole en gouttes

Dans ce chapitre, nous caractérisons la dynamique de transport de gouttes d'huile uniques confinées dans une cellule de Hele-Shaw. Cette situation comporte un intérêt pour l'extraction pétrolière, car de nombreux mécanismes peuvent aboutir à l'émulsification du pétrole dans les milieux poreux. Le chapitre 2 a fourni l'illustration d'une instabilité capillaire subie par une couche d'huile non-mouillante dans un gradient de confinement (voir aussi l'annexe B et Keiser *et al.*[86]). Ce phénomène est une illustration d'une classe plus large d'événements appelés *snap-off* dans la littérature. Ransohoff *et al.*[129] et Gauglitz & Radke[65] notamment décrivent la propension de l'air à former spontanément une mousse durant son transport dans un milieu poreux contenant un fluide mouillant (figure 3.1c). Cette caractéristique n'est pas spécifique à l'air et peut s'appliquer à n'importe quel écoulement biphasique en milieu poreux. Dangla *et al.*[45] tirent justement profit de cette instabilité capillaire de snap-off pour former, à haut débit, des gouttes d'huile non-mouillantes en microfluidique.

Contrairement à l'image d'Épinal le pétrole ne jaillit pas spontanément du sous-sol dès qu'un trou est foré, et il faut le pousser avec de l'eau dans des milieux poreux à la structure complexe. Les écoulements peuvent déformer les interfaces entre l'eau et l'huile, comme l'illustrent notamment Saffman & Taylor[144]. Inspirés par des problématiques rencontrées par les ingénieurs pétroliers, ces derniers étudient l'instabilité aboutissant à la propagation de doigts lorsqu'un fluide pousse un liquide plus visqueux dans un milieu poreux (voir aussi la revue de Homsy[73]). Des interfaces sont ainsi créées, susceptibles de se déstabiliser pour former des gouttes. Plus récemment, Pihler-Puzovic *et al.*[123] et Al-Housseiny *et al.*[5] ont étudié l'influence d'un gradient de confinement sur l'instabilité de Saffman & Taylor et montrent que celle-ci peut-être inhibée ou amplifiée en fonction de la mouillabilité des fluides et de l'orientation du gradient (voir aussi la revue de Juel *et al.*[84]).

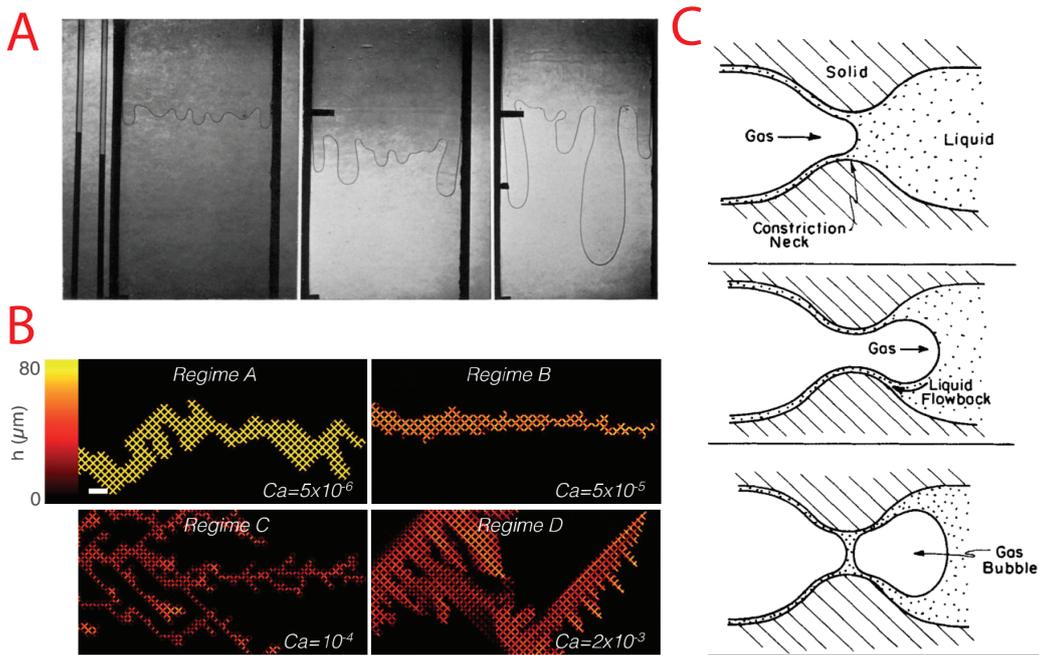


Fig. 3.1 A. Digitation visqueuse dans une cellule de Hele-Shaw d'un liquide moins visqueux (en haut) dans un liquide plus visqueux, tirée de Saffman & Taylor[144]. B. Imbibition forcée d'eau (colorée) dans un milieu poreux modèle en 2D rempli d'huile silicone (en noir). Les quatre images, tirées de Odier et al.[120], correspondent à des nombres capillaires différents, et le code couleur indique l'épaisseurs des films d'eau s'infiltrant dans l'huile. C. Instabilité de "snap-off" d'un gaz en mouillage nul passant à travers une constriction, tirée de Ransohoff et al.[129]. La géométrie quasi-cylindrique atteinte (deuxième image) durant le passage est instable par capillarité, et un pincement aboutit à la formation d'une bulle.

Lorsque l'eau est en mouillage favorable dans le milieu poreux, on parle alors d'*imbibition* forcée. Cette situation peut également donner lieu à des instabilité interfaciales, comme l'ont récemment illustré Levaché & Bartolo[100] dans une cellule de Hele-Shaw, et Odier *et al.*[120] dans un milieu poreux modèle bidimensionnel. Les milieux poreux sont tri-dimensionnels, et constitués d'une multitude de zones interconnectées et de "carrefours" entre pores. Quand une interface est confrontée à un embranchement entre plusieurs pores, l'écoulement peut l'étirer et la déstabiliser (Lenormand *et al.*[97]; Cieplak & Robbins[33]; Cottin *et al.*[41]).

Le transport du pétrole peut donc s'assimiler au transport de gouttes d'huiles dans l'eau, ou de gouttes d'eau dans l'huile. La modélisation de ces écoulements biphasiques est rendue difficile par les déformation des interfaces entre l'eau et l'huile dans l'écoulement (Zinchenko & Davis[182]). Ces déformations d'interfaces agissent en retour en perturbant l'écoulement, et influent sur le champ de pression et la dissipation visqueuse. Les tailles de gouttes sont généralement de l'ordre de celle des pores, et les gouttes peuvent donc être comprimées, notamment lors de leur passage dans des constriction [182]. Afin de modéliser spécifiquement la perte de charge liée au transport de gouttes confinées en milieux poreux, nous étudions dans ce chapitre la dynamique d'une goutte d'huile non-mouillante confinée dans une cellule

de Hele-Shaw remplie d'eau. La viscosité de l'huile est nettement plus forte que celle de l'eau et les films d'eau s'intercalant entre les gouttes et les parois sont susceptibles de jouer un rôle fortement lubrifiant.

Microfluidique digitale

Dans une tout autre perspective, cette configuration se rapproche de celle de la microfluidique de gouttes, qui s'est particulièrement développée au cours des dix dernières années (Baroud *et al.*[10]; Seeman *et al.*[148]). La microfluidique de gouttes implique en effet le transport de gouttes, généralement non-mouillantes, dans des canaux à section rectangulaire. Les gouttes peuvent par exemple servir de réacteur pour des réactions chimiques, de vecteur de médicaments ou encore de milieu fermé propice à la culture de cellules ou de bactéries. Ces gouttes sont propulsées par l'entraînement visqueux d'un liquide porteur. Leur vitesse dépend alors directement de la dissipation visqueuse résistant à l'entraînement. On pourrait dans un premier temps penser que la vitesse des gouttes est simplement égale à la vitesse du fluide porteur. La réalité est cependant plus nuancée, notamment à cause des films minces de fluide porteur qui s'intercalent entre la goutte et les parois du canal, et que l'on appellera pas la suite *films de lubrification*. En fonction du rapport des viscosités entre la goutte et le fluide porteur, la goutte peut aller plus vite (comme les bulles de Taylor & Saffman[163]) ou plus lentement que le fluide porteur[10]. De nombreuses études expérimentales, théoriques et numériques ont été réalisées ces dernières années pour caractériser ces dynamiques (Shen *et al.*[155], Huerre *et al.*[77], Yahashi *et al.*[178], Ling *et al.*[105], Zhu & Gallaire[181], Balestra *et al.*[9]) et nous nous appuyons sur cette littérature pour la modélisation de nos résultats.

3.2 Expériences et résultats

3.2.1 Dispositif expérimental

Une boîte rectangulaire de dimensions $3 \times 4 \times 8 \text{ cm}^3$ est remplie d'une solution de surfactants, composée de 4,5% en masse de liquide vaisselle PAIC. La solution a une tension de surface avec l'air de 25 mN/m , mesurée au chapitre 1. Dans ce bain d'eau savonneuse, une cellule de Hele-Shaw constituée de deux plaques de verre rectangulaires de dimensions $2 \times 9 \text{ cm}^2$ espacées d'une distance e , est plongée verticalement (figure 3.2). L'eau savonneuse mouille totalement le verre en présence de nombreux fluides, dont l'air, l'huile silicone, et toutes les huiles fluorées que nous utiliserons par la suite. Ainsi, une goutte d'huile ajoutée, à l'aide d'une seringue, à l'intérieur de la cellule de Hele-Shaw est en mouillage nul, situation représentée par la figure 3.2. La goutte n'est pas en contact direct avec le verre, car des films de lubrification d'eau savonneuse s'intercalent entre le verre et l'huile. Si la goutte est immobile, l'épaisseur du film de lubrification est régie par les interactions intermoléculaires à longue portée et est de l'ordre de la dizaine de nanomètres (Israelachvili[81] 2011). Lorsque la goutte est en mouvement, l'épaisseur de ces films augmente avec la vitesse, et est régie par une compétition entre tension de surface et contrainte de cisaillement visqueux à l'avant de la goutte (Bretherton [23]; Huerre *et al.*[77]).

Les gouttes sont constituées d'huile silicone fluorée (*poly(3,3,3)-trifluoropropyl methylsiloxane*), de viscosité dynamique μ_o comprise entre 180 et 18000 mPa.s. La tension interfaciale γ entre l'huile et l'eau savonneuse est mesurée par la méthode de la goutte posée, et vaut

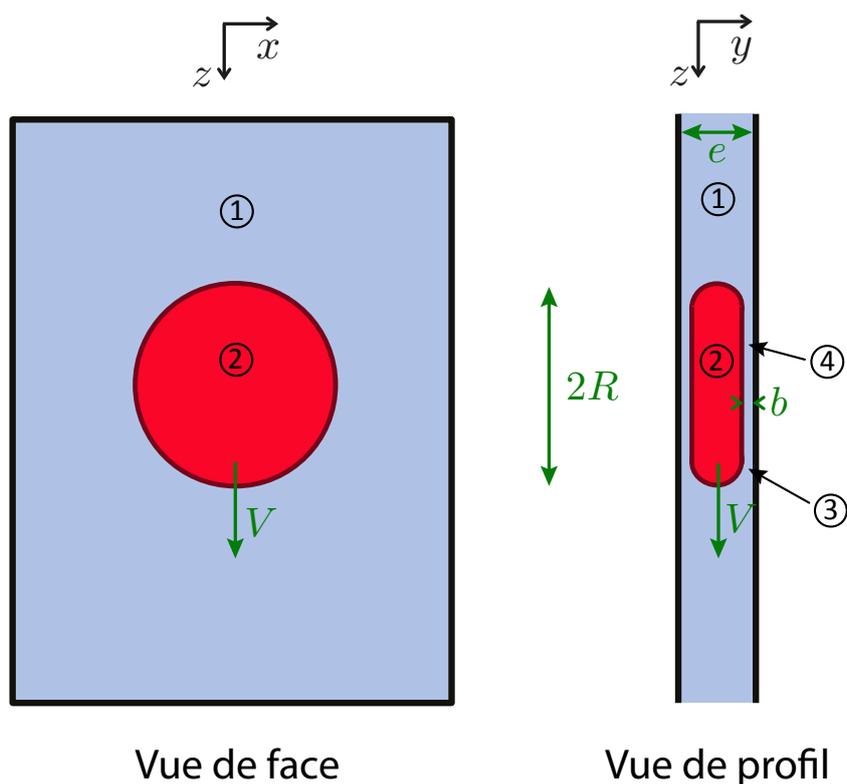


Fig. 3.2 Vues de face et de profil du dispositif expérimental : une goutte d'huile fluorée (en rouge) de rayon R est confinée dans une cellule de Hele-Shaw d'espacement e entre les plaques. Cette cellule est immergée dans un bain de solution de surfactant (fluide bleu). La goutte, plus dense que l'eau, sédimente à vitesse constante V . Un film mince de lubrification d'eau, d'épaisseur b est entraîné sous la goutte, et l'isole complètement des plaques. La région n°1 représente les volumes d'eau autour de la goutte, la région n°2 représente le volume de la goutte. La région n°3 représente les ménisques d'eau à la périphérie de la goutte, et la région n°4 les films de lubrification d'eau sous la goutte.

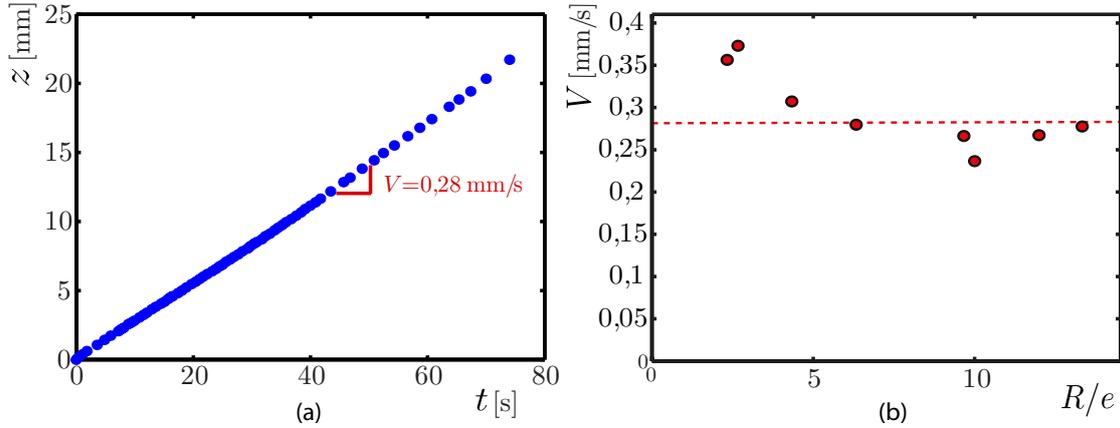


Fig. 3.3 (a) Position dans la direction z d'une goutte sédimentant dans une cellule de Hele-Shaw, en fonction du temps. $\mu_o = 1500$ mPa.s, $e = 400\mu\text{m}$ and $R = 2,5$ mm. La goutte sédimente à vitesse constante $V \simeq 0,28$ mm/s (b) Pour des valeurs de e et μ_o données, V est tracée en fonction du rapport d'aspect de la goutte R/e . Les vitesses décroissent légèrement avec le rayon pour les petits R/e , et saturent lorsque $R/e > 4$. C'est dans cette limite de fort confinement que nous nous plaçons dans la suite.

entre 3 et 6 mN/m selon les huiles. Leur volume Ω est tel que les gouttes sont toujours *confinées*, c'est-à-dire que leur rayon R est au moins quatre fois plus grand que l'espacement e entre les plaques. Dans cette limite, on peut assimiler le volume de la goutte à celui d'un cylindre écrasé : $\Omega = \pi R^2 e$, où l'épaisseur b des films de lubrification est négligeable devant e .

Nous faisons ici l'hypothèse que l'épaisseur b des films de lubrification est homogène sur toute la région entre la goutte et les plaques de verre. Cette hypothèse est réaliste lorsque l'épaisseur est fixée par la pression de disjonction dans le film d'eau savonneuse. En revanche, cette vision est erronée lorsque l'épaisseur est fixée par le cisaillement visqueux à l'avant de la goutte (Park & Homsy[121], Burgess & Foster[25]). Nous revenons sur cette hypothèse par la suite.

3.2.2 Résultats expérimentaux

Les gouttes d'huile sont plus denses que l'eau ($\rho_o = 1240$ kg/m³ contre $\rho_w = 1000$ kg/m³) et sédimentent dans la cellule à une vitesse constante, comme le montre la figure 3.3a. Pour une série de gouttes de différents rayons R , dans une cellule d'entrefer e fixé, la vitesse de sédimentation dépend faiblement du rayon. Lorsque $R/e > 4$, la vitesse des gouttes est même indépendante du rayon, comme l'illustre l'asymptote de la figure 3.3. Cette tendance est confirmée pour toutes les valeurs de e et de μ_o utilisées. On appelle par la suite V la vitesse d'une goutte, quel que soit son rayon supérieur à $4e$.

Sur la figure 3.4, la vitesse V de sédimentation est tracée en fonction de e pour $\mu_o = 180$ mPa.s (carrés bleus), $\mu_o = 1500$ mPa.s (triangles verts) et $\mu_o = 18000$ mPa.s (cercles rouges). V augmente d'environ cinq ordres de grandeur lorsque e passe de 30 à 1100 μm . Une observation

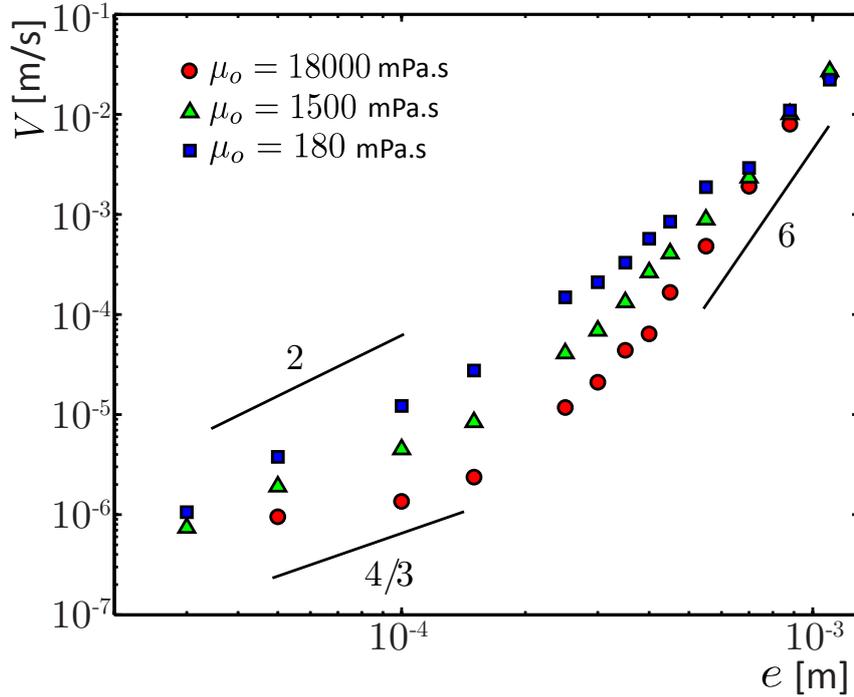


Fig. 3.4 Evolution de la vitesse V en fonction de l'épaisseur de la cellule e . Chaque symbole correspond à une huile de viscosité particulière : $\mu_o = 180$ mPa.s (carrés bleus), $\mu_o = 1500$ mPa.s (triangles verts) et $\mu_o = 18000$ mPa.s (cercles rouges). Les lignes noires représentent les différentes lois de puissance que nous trouvons dans la suite de l'analyse.

attentive du graphe dévoile une grande richesse de comportements.

Dans la gamme $700 \mu\text{m} < e < 1100 \mu\text{m}$, toutes les gouttes ont la même vitesse quelle que soit leur viscosité. Dans cette partie du graphe, les données sont assez bien ajustées par une très abrupte loi de puissance $V \propto e^6$.

Pour les valeurs de $e < 700 \mu\text{m}$, les comportements diffèrent d'une huile à l'autre. L'huile de viscosité la plus faible ($\mu_o = 180$ mPa.s) a une vitesse qui semble être proportionnelle au carré de e . L'huile de viscosité la plus forte ($\mu_o = 18000$ mPa.s) a un comportement différent. Le régime en puissance 6 est prolongé sur une plus grande gamme de valeurs de e (jusqu'à $e = 250 \mu\text{m}$ environ). Pour les épaisseurs de cellule plus faibles, la croissance de V avec e est nettement plus douce. Il est difficile en revanche de définir un comportement asymptotique clair à partir de ces données. Nous pouvons simplement constater qu'elles ne sont pas incompatibles avec une croissance de V avec $e^{4/3}$. Pour les données obtenues avec la viscosité intermédiaire ($\mu_o = 1500$ mPa.s), les vitesses obtenues sont intermédiaires et aucune loi d'échelle n'est distinguable.

Aux plus faibles espacements e , les vitesses tendent à se rapprocher pour les trois huiles de viscosités différentes. Bien qu'il y ait un facteur 100 entre les viscosités les plus extrêmes, on n'observe jamais de telles différences dans les vitesses. La faible dépendance de la vitesse avec la viscosité des gouttes suggère que la dissipation visqueuse n'est dans ce régime pas

entièrement localisée dans leur volume, mais également dans l'eau savonneuse environnante.

3.3 Modélisation

L'objectif de cette section est de déterminer le rôle lubrifiant de ces films, par des considérations simples d'égalité des contraintes visqueuses à l'interface du film de lubrification.

3.3.1 Expression générale de la vitesse d'une goutte

On fait, dans la suite, l'hypothèse que la goutte a la forme d'un cylindre aplati de très faible rapport d'aspect (d'une "crêpe", ou *pancake* dans la littérature) d'épaisseur e et de rayon R (figure 3.2). Le poids effectif de la goutte, dans une cellule remplie d'eau, s'écrit donc :

$$F_g = \Delta\rho g \pi R^2 e \quad (3.1)$$

où $\Delta\rho = (\rho_o - \rho_w)$ est la différence de masse volumique entre l'huile et l'eau, et $g = 9,81\text{m/s}^2$ est l'accélération de la pesanteur. Des forces de friction, localisées dans les différentes régions de l'écoulement (numérotées sur la figure 3.2) s'opposent à l'avancée de la goutte. Du fait des grandes valeurs du rapport de viscosités μ_o/μ_w (> 100), la dissipation visqueuse liée aux écoulements volumiques de l'eau savonneuse située autour de la goutte (régions n°1) est négligée dans la suite. Nous négligeons également la dissipation visqueuse dans les ménisques d'eau qui délimitent la goutte (régions n°3). Ils jouent pourtant un rôle prépondérant dans la dynamique des gouttes mouillantes et des mousses pour lesquelles le rapport des viscosités entre la phase mouillante et la phase en mouillage nul est complètement inversé par rapport au nôtre (Reyssat 2014[133]; Cantat 2013[27]; Viola *et al.*[170]). Ces deux hypothèses sont dans un premier temps utilisées sans justification supplémentaire. Nous revenons dessus avec des arguments quantitatifs à la fin de cette rubrique de modélisation.

Dans nos expériences, la source de friction principale correspond aux contraintes visqueuses s'appliquant sur la surface de la goutte sur une surface d'aire totale $2\pi R^2$ délimitée par les deux films de lubrification. Elle correspond à une dissipation visqueuse localisée dans le volume de la goutte (région n°2) et dans le film de lubrification (région n°4). Comme le poids apparent F_g et la résistance visqueuse sont proportionnels à R^2 , il est attendu que la vitesse de sédimentation des gouttes soit indépendante de leur volume, ce qui est confirmé par les expériences (figure 3.3). Les gouttes sont séparées des plaques de verre par un film d'eau savonneuse dont l'épaisseur b résulte d'un équilibre entre contraintes visqueuses et pression capillaire au niveau du ménisque avant. De même que dans le problème classique de la bulle d'air pénétrant dans un tube capillaire rempli d'huile (Bretherton 1961 [23]), b est ici une fonction du nombre capillaire de l'eau $Ca = \mu_w V/\gamma$. Dans nos expériences, Ca est compris entre 10^{-7} et 10^{-2} .

Le profil de vitesse dans une coupe au centre de la goutte est représenté sur la figure 3.5. Nous faisons l'hypothèse que les écoulements sont uniquement dirigés dans la direction de déplacement de la goutte, et que les gradients de vitesses sont uniquement normaux aux parois. On néglige donc complètement les écoulements 2D à la périphérie de la goutte (Rio *et al.*[137], dans une situation différente) et dans le volume de la goutte et des films de lubrification. On définit enfin V_{int} la vitesse à l'interface, à une hauteur $y = \pm(e/2 - b)$ (figure

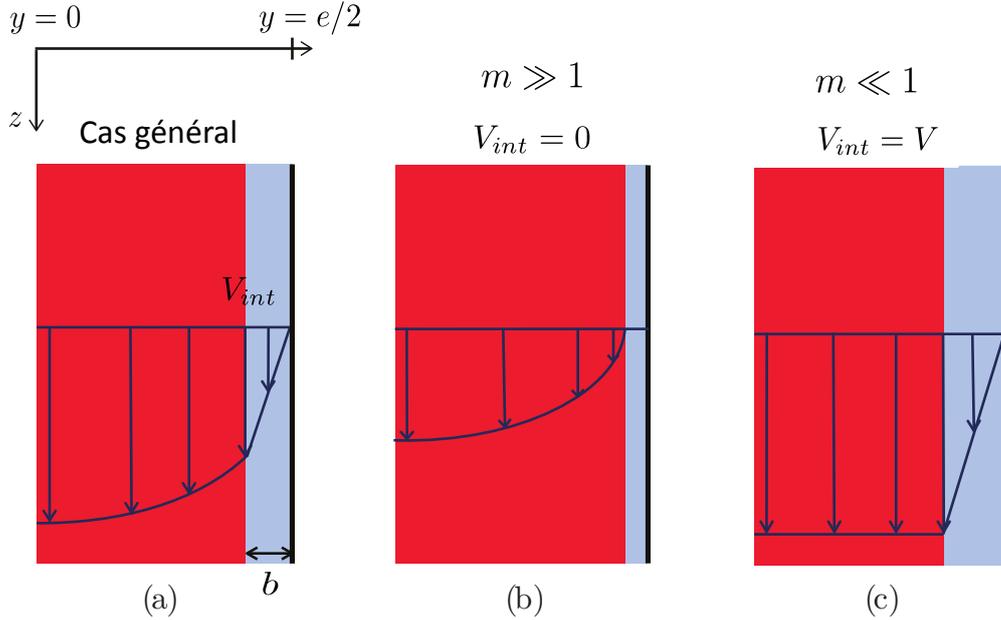


Fig. 3.5 (a) Profil de vitesse dans une coupe au centre de la goutte, où l'interface avec le film de lubrification est supposée parallèle aux murs. Le paramètre $m = \mu_w e / (6\mu_o b)$ a une valeur intermédiaire : $m \simeq 1$. (b) Profil de vitesse dans la limite où $m \gg 1$. Le film de lubrification ne joue aucun rôle dynamique, et la goutte subit un écoulement de Poiseuille. (c) Profil de vitesse dans la limite où $m \ll 1$. La goutte est translaturée comme un bouchon solide et le film subit un écoulement de Couette, avec un taux de cisaillement égal à V/b .

3.5). Dans la goutte ($|y| < (e/2 - b)$), le profil de vitesse dans la goutte est parabolique, de vitesse moyenne V , et tel que :

$$v_{goutte}(y) = \frac{3}{2}(V - V_{int}) \left[1 - \left(\frac{y}{e/2 - b} \right)^2 \right] + V_{int} \quad (3.2)$$

Dans la région complémentaire ($e/2 - b < |y| < e/2$), le film de lubrification subit un cisaillement simple, avec une vitesse nulle le long du mur, à $|y| = e/2$:

$$v_{film}(y) = V_{int} \frac{e}{2b} (2|y|/e - 1) \quad (3.3)$$

À l'interface goutte/film ($|y| = e/2 - b$), la continuité de la contrainte de cisaillement visqueux impose $\mu_o \frac{dv_{drop}}{dy} = \mu_w \frac{dv_{film}}{dy}$. Comme $b \ll e$ pour nos expériences, on peut écrire :

$$6\mu_o \frac{V - V_{int}}{e} \simeq \mu_w \frac{V_{int}}{b} \quad (3.4)$$

La vitesse à l'interface V_{int} s'écrit alors :

$$V_{int} \simeq \frac{V}{1 + m} \quad (3.5)$$

où $m = \mu_w e / (6\mu_o b)$ est un nombre sans dimension représentant « l'inverse d'un nombre de glissement », soit un « nombre de non-glissement ». Ce paramètre m caractérise en effet le glissement de la goutte par rapport aux parois solides, immobiles dans le référentiel du laboratoire : lorsque $m \gg 1$, la lubrification est peu efficace et la goutte est fortement cisailée ($V_{int} \simeq 0$), tandis que lorsque $m \ll 1$, la goutte "glisse" complètement ($V_{int} \simeq V$).

La contrainte de cisaillement exercée par le film d'eau et s'opposant au mouvement de la goutte s'écrit : $\mu_w V_{int}/b$. De son intégration sur la surface $2\pi R^2$ des deux films de lubrification résulte la force de friction $F_f = 2\pi R^2 \mu_w V_{int}/b$ freinant la goutte. Par identification de V_{int} avec l'équation 3.5, on peut écrire :

$$F_f = \frac{2\pi R^2 \mu_w V}{b(1+m)} \quad (3.6)$$

L'équilibre entre force de friction F_f et poids apparent F_g permet ainsi d'exprimer la vitesse de la goutte :

$$V = \frac{\Delta \rho g e b}{2\mu_w} (1+m) \quad (3.7)$$

Nous nous intéressons désormais aux deux limites asymptotiques, représentées par les valeurs extrêmes que peut prendre le paramètre m .

3.3.2 Non-glissement : $m \gg 1$

Dans la limite où $m \gg 1$, la goutte se comporte comme en l'absence de film de lubrification : une condition de non-glissement est prise à l'interface goutte/film et le film, tel une paroi solide, peut être considéré comme à l'arrêt. La goutte d'huile est, au contraire, parcourue par un écoulement au profil de vitesse parabolique, de type "écoulement de Poiseuille". Le profil de vitesse s'exprime : $v(y) \simeq \frac{3}{2}V(1 - (2y/e)^2)$. Ce régime conduit à la force de friction :

$$F_f = 12\mu_o V \pi R^2 / e \quad (3.8)$$

ce qui aboutit à la vitesse de sédimentation suivante :

$$V_{Poiss} = \frac{\Delta \rho g e^2}{12\mu_o} \quad (3.9)$$

Ce régime décrit parfaitement les vitesses observées pour l'huile de viscosité la plus faible ($\mu_o = 180$ mPa.s), aux plus forts confinements ($e < 200$ μ m). Le graphique de la figure 3.6 représente la vitesse mesurée des gouttes renormalisée par la vitesse V_{Poiss} en l'absence de glissement. On y retrouve bien, de par la valeur 1 prise par cette vitesse adimensionnée aux plus forts confinements, que l'huile la moins visqueuse est principalement freinée par la dissipation dans son volume.

Ce graphique nous enseigne toutefois que toutes les vitesses obtenues pour les huiles les plus visqueuses ($\mu_o = 1500$ mPa.s et $\mu_o = 18000$ mPa.s) sont plus grandes, parfois de plusieurs ordres de grandeurs, que la valeur prédite par le régime asymptotique de Poiseuille (eq. (3.9)). La goutte est en effet lubrifiée, ce qui lui permet d'atteindre de très fortes mobilités. C'est également le cas pour l'huile de viscosité $\mu_o = 180$ mPa.s pour $e > 200$ μ m. Cette situation correspond à des régimes tels que le paramètre m est petit devant 1.

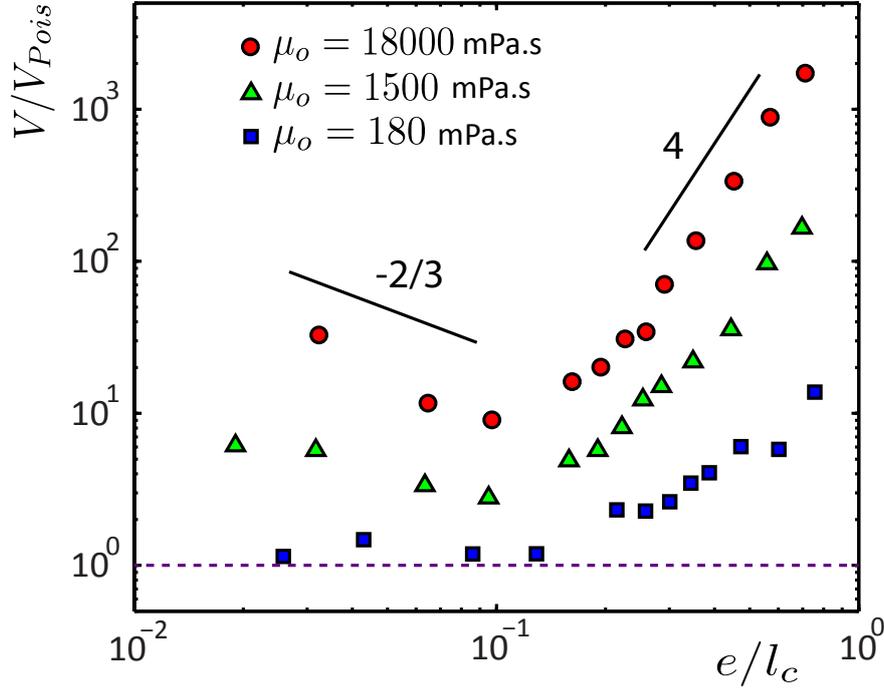


Fig. 3.6 Vitesse des gouttes adimensionnée par la vitesse V_{Pois} associée à un régime limité par la dissipation dans l'écoulement de Poiseuille dans la goutte (équation 3.9), en fonction de la taille de la cellule adimensionnée par la longueur capillaire $l_c = \sqrt{\gamma/(\Delta\rho g)}$. Les différents symboles correspondent à des huiles de viscosités différentes : $\mu_o = 180$ mPa.s (carrés bleus), $\mu_o = 1500$ mPa.s (triangles verts), $\mu_o = 18000$ mPa.s (cercles rouges). Les pointillés correspondent au régime de Poiseuille.

3.3.3 Lubrification totale : $m \ll 1$

Dans cette limite, la goutte est translattée, telle un palet solide, sans être cisailée. Le film de lubrification, au contraire, est le siège d'un écoulement de cisaillement simple (ou écoulement de Couette), de vitesse $V_{int} = V$, où V_{int} est la vitesse à l'interface goutte/film. La force de friction F_f , dans ce cas limite, s'écrit :

$$F_f = 2\pi R^2 \frac{\mu_w}{b} V \quad (3.10)$$

Dans cette expression, l'épaisseur b du film de lubrification reste à définir.

Épaisseur du film de lubrification

Bretherton[23] décrit le phénomène d'entraînement d'un film d'huile mouillante d'épaisseur b sous une bulle d'air transportée dans un tube capillaire à vitesse V . La problématique est analogue à celle, décrite par Landau & Levich[91] et Derjaguin[53], d'une plaque retirée à vitesse V d'un bain de liquide mouillant et sur laquelle se dépose une épaisseur h constante de liquide. L'épaisseur du film d'huile se déposant sous la goutte de Bretherton est régie par la loi : $b = 1,34rCa^{2/3}$, où r est le rayon du tube, et Ca est le nombre capillaire du

fluide entraîné, qui compare les contraintes visqueuses (épaississantes) et la pression capillaire (amincissante). Cette loi est en bon accord avec les expériences dans la gamme des nombres capillaires $10^{-5} < Ca < 10^{-2}$.

Aux plus hautes valeurs de Ca , l'épaisseur déposée tend à saturer quand elle n'est plus négligeable par rapport au rayon du tube, comme le montrent Taylor[162], Aussillous & Quéré[7] et Klaseboer *et al.*[89]. Dans un article récent, Atasi *et al.*[6] discutent de l'effet de la gravité dans ces régimes de grands Ca .

Dans la limite opposée des petits nombres capillaires, les forces répulsives de van der Waals deviennent dominantes lorsque l'épaisseur des films de lubrification est inférieure à la centaine de nanomètres (Israelachvili[81] 2011). La pression de disjonction, positive dans notre situation de mouillage total de l'eau savonneuse, stabilise un film nanoscopique (Bergeron & Radke[15]). Son épaisseur ne dépend alors pas de la vitesse d'avancée de la goutte et b sature donc à faible Ca à une valeur de quelques nanomètres, ou dizaines de nanomètres, appelée par la suite b_{Π} . Cet effet a notamment été discuté par Teletzke *et al.*[165], et une première observation expérimentale de cette saturation a été réalisée récemment par Huerre *et al.*[77], par une technique de RICM (*Reflection Interference Contrast Microscopy*, Huerre *et al.*[75]) dans le cas similaire d'une goutte d'huile confinée entre deux plaques parallèles.

Le travail de Bretherton a été étendu à la dynamique de gouttes non-mouillantes de viscosité arbitraire. Schwartz *et al.*[147], Hodges *et al.*[71] et Balestra *et al.*[9] ont montré théoriquement et numériquement que la loi de Bretherton doit être corrigée d'un facteur numérique P dépendant du rapport des viscosités μ_o/μ_w . En effet, la viscosité de la goutte amplifie les contraintes visqueuses dans le ménisque d'eau en rigidifiant l'interface, induisant un léger épaississement du film déposé. Pour les rapports de viscosités utilisés dans nos expériences, le facteur numérique P vaut $2^{2/3}$, ce qui correspond à sa valeur asymptotique pour les gouttes les plus visqueuses ($\mu_o/\mu_w \rightarrow \infty$)[147][71][9].

Nous proposons dans la suite d'étendre l'application de la loi de Bretherton au cas d'une goutte confinée dans une cellule de Hele-Shaw. L'épaisseur entre les deux plaques constitue l'équivalent du diamètre du tube de Bretherton. La géométrie du problème induit toutefois une limitation importante à cette analogie entre tube capillaire et cellule de Hele-Shaw : du fait de la géométrie 2D de l'écoulement en cellules de Hele-Shaw, le film de lubrification déposé sous la goutte n'est pas rigoureusement uniforme, comme l'ont montré Park & Homsy[121], Burgess & Foster[25] et plus récemment Huerre *et al.*[77] par des expériences. Une correction trigonométrique doit être appliquée pour rendre rigoureusement compte de l'épaisseur du film en tout point. Nous allons néanmoins par la suite considérer des films de lubrification d'épaisseur constante, dont la valeur suit la loi :

$$b_{Breth} = \alpha \epsilon Ca^{2/3} \quad (3.11)$$

où α est ici un facteur numérique sans dimension d'ordre 1, ajustable avec les résultats expérimentaux. On s'attend toutefois, comme décrit précédemment, à ce que cette loi cesse de correctement modéliser l'épaisseur du film aux faibles nombres capillaires, où b tend vers une valeur b_{Π} fixée par les interactions de van der Waals. En considérant que la pression dans la goutte est homogène dans son volume, la pression de disjonction à l'interface avec les films de lubrifications (peu courbée) est égale à la pression de Laplace imposée par la courbure de l'interface dans l'épaisseur entre les plaques. Cet équilibre s'écrit (Israelachvili[81]) :

$$-\frac{A}{6\pi b_{\Pi}^3} = \frac{2\gamma}{e} \quad (3.12)$$

soit :

$$b_{\Pi} = \left(\frac{-Ae}{12\pi\gamma} \right)^{1/3} \quad (3.13)$$

où A est la constante d'Hamacker pour une solution de tensioactifs comprise entre une plaque de verre et une goutte d'huile silicone (en géométrie plan-plan). Comme la solution de tensioactifs est en mouillage total sur le verre, la valeur de A est négative. A est homogène à une énergie et est de l'ordre de -10^{-21} J. b_{Π} dépend donc assez faiblement de e : $b_{\Pi} \propto e^{1/3}$.

On considère par la suite que la valeur prise par l'épaisseur b , à tout nombre capillaire inférieur à 10^{-2} , suit le comportement asymptotique suivant :

$$b = \max(b_{\Pi}; b_{Breth}) = \max\left(\left(\frac{-Ae}{12\pi\gamma}\right)^{1/3}; \alpha e Ca^{2/3}\right) \quad (3.14)$$

Cette expression n'est pas incompatible avec les mesures effectuées par Huerre *et al.*[77], comme le montre la figure 3.8. Ces deux comportements asymptotiques aboutissent, dans ce régime où les gouttes sont complètement lubrifiées ($m \ll 1$), à deux expressions différentes pour la friction visqueuse.

Très faibles Ca , lubrification par les films de van der Waals : $b = b_{\Pi}$

Dans ce régime, la force de friction s'écrit :

$$F_f = 2\pi R^2 \frac{\mu_w}{b_{\Pi}} V \quad (3.15)$$

F_f est proportionnelle à V , comme dans le régime limité par l'écoulement de Poiseuille dans la goutte. Cette friction aboutit à la forme asymptotique suivante pour la vitesse :

$$V = \frac{\Delta\rho g b_{\Pi} e}{2\mu_w} \quad (3.16)$$

En injectant l'expression de b_{Π} issue de l'équation 3.13 dans l'expression de la vitesse 3.3.3, on a finalement :

$$V = \frac{\Delta\rho g e^{4/3}}{\mu_w} \left(\frac{-A}{96\pi\gamma} \right)^{1/3} \quad (3.17)$$

Dans ce régime, la vitesse est donc indépendante de la viscosité de l'huile. La dépendance en l'entrefer e entre les plaques est quasi-linéaire, contrairement à la loi quadratique du régime de Poiseuille. On remarque également que plus la valeur absolue de A est élevée, plus la vitesse des gouttes est grande. L'influence de A est toutefois minimisée par la faible puissance avec laquelle elle influence V .

C'est surtout l'huile la plus visqueuse qui est caractérisée par cette dynamique, aux confinements les plus forts ($e < 200\mu\text{m}$). Le seul paramètre ajustable de l'équation est la constante de Hamacker, et l'ajustement des données expérimentales de l'huile de viscosité $\mu_o = 18000$ mPa.s avec cette loi aboutit à la valeur : $A \simeq -5 \cdot 10^{-21}$ J. Cette valeur est cohérente avec celles classiquement rapportées dans la littérature (Israelachvili [81]). Elle correspond à des

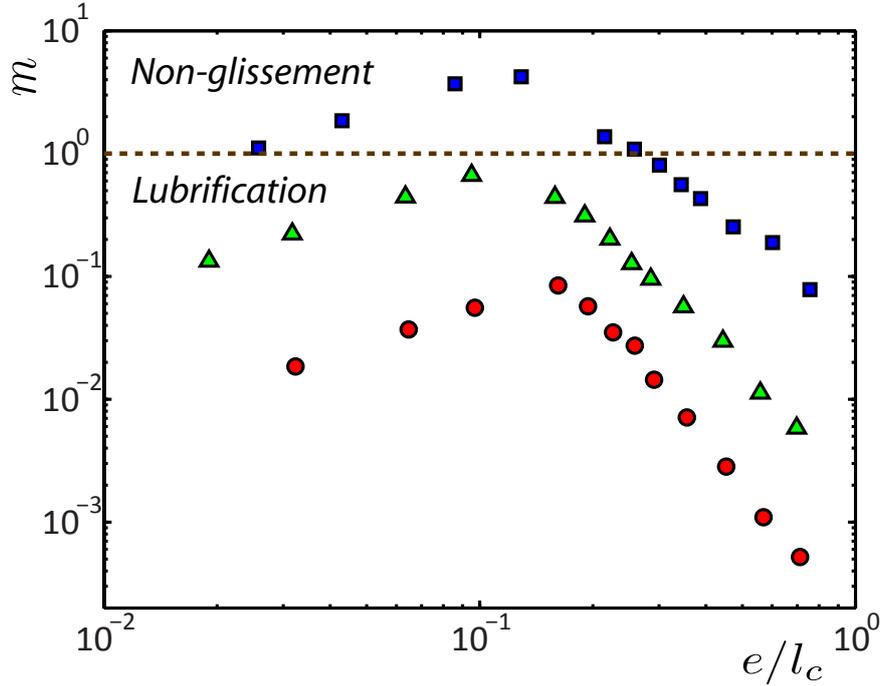


Fig. 3.7 Paramètre $m = \mu_w e / (6\mu_o b)$ en fonction du rapport e/l_c , où l_c est la longueur capillaire effective du système : $l_c = \sqrt{\gamma / (\Delta\rho g)}$. La valeur de b est calculée en mesurant la vitesse V des gouttes et en utilisant la formule 3.14, avec $\alpha = 1$ un facteur numérique et $A = -10^{-21} \text{ J}$ la constante d'Hamacker. Lorsque $m \ll 1$, les gouttes sont lubrifiées par le film de lubrification (de van der Waals ou de Bretherton) et translattées telles des solides. Tandis que pour $m \gg 1$, les gouttes sont complètement cisailées et les films de lubrification sont quasiment immobiles.

épaisseurs de films de van der Waals de l'ordre de 15 nm, en cohérence avec les mesures par RICM de Huerre *et al.*[77] (figure 3.8c). Les gouttes de viscosité $\mu_o = 1500 \text{ mPa.s}$ tendent vers ce régime pour les confinements les plus forts, mais nous ne sommes pas parvenus à obtenir des confinements plus étroits que $e = 30 \mu\text{m}$ pour confirmer cette tendance et obtenir une réelle indépendance de la vitesse des gouttes avec leur viscosité à très forts confinements.

Ca plus élevés, lubrification par les films de Bretherton : $b > b_{\Pi}$

Dans ce régime, la friction est inversement proportionnelle à l'épaisseur du film de lubrification, qui est elle-même une fonction croissante de la vitesse de la goutte. Le remplacement de b par l'expression 3.11 donne la force de friction suivante :

$$F_f = 2\pi R^2 \frac{\mu_w^{1/3} \gamma^{2/3}}{\alpha e} V^{1/3} \quad (3.18)$$

Ici, la force de friction est donc proportionnelle à la vitesse à la puissance 1/3. La dépendance est donc très "sous-linéaire" : une multiplication de la vitesse par un facteur 1000

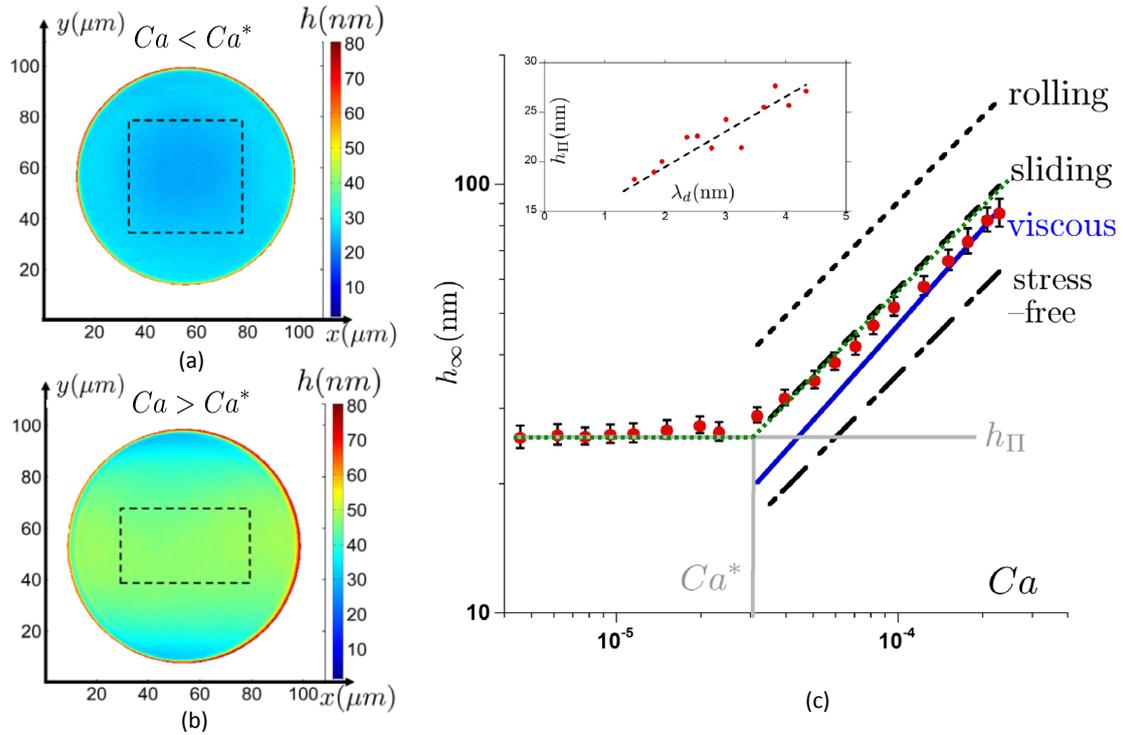


Fig. 3.8 Figures tirées de l'article de Huerre *et al*[77] et de la thèse d'Axel Huerre [76]. a) Profil d'épaisseur sous une goutte confinée dans une cellule de Hele-Shaw, mesuré par RICM pour un nombre capillaire $Ca = 3,1 \cdot 10^{-6}$. L'épaisseur est constante sur toute la surface de la goutte, et sature à une vingtaine de nanomètres. b) Profil d'épaisseur pour un nombre capillaire plus grand : $Ca = 8,1 \cdot 10^{-5}$. L'épaisseur est plus forte au centre qu'aux bords où elle sature à une vingtaine de nanomètres. c) Épaisseur du film de lubrification sur sa ligne centrale (Sur les profils (a) et (b), à $y \simeq 50 \mu\text{m}$) en fonction du nombre capillaire de l'écoulement. Pour des valeurs de $Ca < Ca^*$, l'épaisseur sature à des valeurs nanométriques (ici de l'ordre de la dizaine de nanomètres). À des valeurs de $Ca > Ca^*$, l'épaisseur est bien régie par la loi de Bretherton décrite dans ce manuscrit (correspondant au régimes dit de "sliding" sur ce graphe). L'équation asymptotique 3.14 est représentée par les deux droites vertes en pointillés et ajuste correctement les points expérimentaux, excepté à l'extrême voisinage de la transition.

aboutit à une augmentation de la force de friction d'un facteur 10 seulement. Cet effet se comprend assez bien en se figurant que la force de friction est d'autant plus faible que l'épaisseur cisailée est forte, ce qui est ici le cas lorsque la vitesse est augmentée.

L'équilibre de la friction avec le poids de la goutte donne la vitesse asymptotique suivante :

$$V = \frac{\alpha^3 (\Delta \rho g)^3 e^6}{8 \mu_w \gamma^2} \quad (3.19)$$

La dépendance de la vitesse avec le confinement e est extrêmement forte (en puissance 6), ce qui est conforme aux résultats expérimentaux pour les plus grandes valeurs de e (figure 3.4). La vitesse est ici indépendante de la viscosité des gouttes, et ne dépend que de la viscosité de l'eau, comme observé sur la figure 3.4. La figure 3.6, représentant les mêmes points expérimentaux dans une représentation adimensionnée, explicite particulièrement bien le rôle lubrifiant joué par les films. Les gouttes lubrifiées peuvent être jusqu'à 1000 fois plus rapides qu'en l'absence de film (mouillage aux parois). Les films de lubrification offrent aux gouttes visqueuses un gain de mobilité extraordinaire, d'autant plus fort que leur viscosité est grande. L'ajustement des données expérimentales avec l'équation (3.19) donne $\alpha = 0,5 \pm 0,05$ pour $\mu_o = 180$ mPa.s, et $\alpha = 0,7 \pm 0,05$ pour $\mu_o = 1500$ mPa.s et $\mu_o = 18000$ mPa.s.

Les trois régimes de friction visqueuse pouvant freiner la goutte étant définis, une mise en perspective est proposée dans la suite, fournissant des éléments prédictifs.

3.3.4 Dynamique générale et diagramme de configuration

Les trois régimes décrits précédemment (lubrifié par b_{Π} , lubrifié par b_{Breth} et non-lubrifié) correspondent aux trois limites asymptotiques de l'équation 3.7, qui se réécrit d'après l'expression 3.14 :

$$V = \frac{\Delta \rho g e}{2} \left(\frac{\max(b_{\Pi}; b_{Breth})}{\mu_w} + \frac{e}{6 \mu_o} \right) \quad (3.20)$$

où nous faisons donc l'approximation que $b = \max(b_{\Pi}; b_{Breth})$. Bien que la transition entre les deux régimes soit en réalité plus atténuée que ce que la fonction binaire « max » implique (Teletzke *et al.*[165]), les mesures de Huerre *et al.* nous confortent dans l'idée qu'elle est une approximation raisonnable de l'épaisseur des films (tirets verts rajoutés à la figure 3.8c adaptée de l'article de Huerre *et al.*[77]). Les deux paramètres ajustables sont ici le préfacteur α , qui varie très peu avec le rapport des viscosités μ_o/μ_w (de 0,5 à 0,7), et la constante de Hamaker qui dépend des interactions intermoléculaires et qui vaut ici environ $5 \cdot 10^{-21}$ J.

L'équation implicite 3.20 peut être résolue numériquement. Elle est tracée sur la figure 3.9 et ajuste convenablement les données expérimentales pour toutes les viscosités de gouttes. Les expériences ont également été réalisées avec une gravité effective divisée par deux, en inclinant les plaques d'un angle égal à 30° par rapport à l'horizontale (losanges magenta) pour $\mu_o = 1500$ mPa.s. Le modèle ajuste, là encore, correctement les données expérimentales.

Afin de fournir des éléments prédictifs concernant ces régimes, nous les représentons sous la forme d'un diagramme de phase. Le rapport de viscosité μ_o/μ_w et le rapport de longueurs e/l_c en constituent les deux axes (figure 3.10). l_c représente ici la longueur capillaire effective du problème, égale à $\sqrt{\gamma/(\Delta \rho g \sin \phi)}$, où ϕ représente l'angle d'inclinaison de la cellule par rapport à l'horizontale.

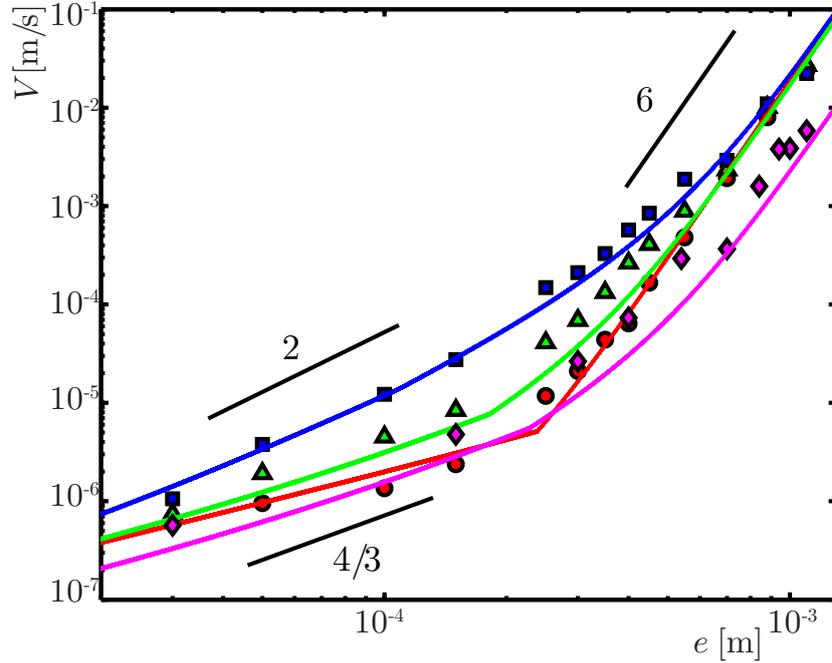


Fig. 3.9 Vitesse V des gouttes en fonction de e . Les carrés bleus, triangles verts et cercles rouges correspondent, respectivement, à $\mu_o = 180, 1500$ et 18000 mPa.s. Les losanges violets correspondent à des gouttes de viscosité $\mu_o = 1500$ mPa.s, sédimentant dans une cellule inclinée de 30° par rapport à l'horizontale. La "gravité effective" est alors divisée par deux par rapport aux autres expériences. Les traits pleins représentent la solution de l'équation 3.20

Pour une huile de viscosité donnée, deux ou trois régimes dynamiques peuvent être rencontrés lorsque le confinement varie, comme le montrent les lignes horizontales sur ce diagramme. Pour les très forts confinements, le film d'eau savonneuse nanométrique peut jouer le rôle de lubrifiant. La vitesse est alors proportionnelle à $e^{4/3}$, et inversement proportionnelle à la viscosité de l'eau (équation 3.17). Dans la limite opposée des fortes valeurs de e , l'auto-lubrification de la goutte par le film d'eau déposé dynamiquement est le phénomène dominant, ce qui aboutit à une vitesse proportionnelle à e^6 et inversement proportionnelle à μ_w également (équation 3.19). Entre ces deux régimes lubrifiés, l'influence des films de lubrification peut être négligeable et la goutte est caractérisée par un pur écoulement de Poiseuille. La vitesse V varie alors en e^2 et est inversement proportionnelle à la viscosité de l'huile μ_o .

On définit par $e_{4/3 \rightarrow 2}$ et $e_{2 \rightarrow 6}$ les valeurs de l'épaisseur entre les plaques pour lesquelles les transitions des régimes $V \propto e^{4/3}$ à $V \propto e^2$, et $V \propto e^2$ à $V \propto e^6$ se produisent, respectivement. Les deux valeurs sont directement déduites en égalisant les expressions des vitesses :

$$\frac{e_{4/3 \rightarrow 2}}{l_c} = \left(\frac{\mu_o}{\mu_w} \right)^{3/2} \left(\frac{-18A}{\pi \gamma l_c^2} \right)^{1/2} \quad (3.21)$$

et

$$\frac{e_{2 \rightarrow 6}}{l_c} = \left(\frac{2}{3\alpha^3} \frac{\mu_w}{\mu_o} \right)^{1/4} \quad (3.22)$$

Dans notre système, l_c est comprise entre 1 et 1,5 mm selon les huiles utilisées. Pour les huiles les plus visqueuses, une transition directe entre les deux régimes lubrifiés peut également être observée si $e_{4/3 \rightarrow 2} > e_{2 \rightarrow 6}$. Cette transition est caractérisée par l'espacement $e_{4/3 \rightarrow 6}$, indépendant du rapport des viscosités :

$$\frac{e_{4/3 \rightarrow 6}}{l_c} = \left(\frac{-16A}{3\pi\alpha^9\gamma l_c^2} \right)^{1/14} \quad (3.23)$$

Cette transition directe n'est observée que pour les rapports de viscosités supérieurs à la valeur critique suivante :

$$\left(\frac{\mu_o}{\mu_w} \right)_c = \left(\frac{-\pi\gamma l_c^2}{A} \right)^{2/7} \left(\frac{1}{486\alpha^3} \right)^{1/7} \quad (3.24)$$

Pour notre système et ses valeurs de A et l_c , cette condition s'écrit alors $\mu_o/\mu_w > 1300$, ce qui est conforme aux observations expérimentales. En effet, parmi nos trois huiles, seule celle de plus grande viscosité ($\mu_o/\mu_w = 18000$) est systématiquement lubrifiée par les films d'eau ($m \ll 1$, sur la figure 3.7). Dans cette situation, la dissipation visqueuse est entièrement localisée dans les films de lubrification, quel que soit le confinement. Inversement, nous pouvons clairement identifier les régimes $V \propto e^2$ et $V \propto e^6$ pour l'huile de viscosité $\mu_o = 180$ mPa.s. Le régime $V \propto e^{4/3}$ nécessiterait des confinements encore plus forts que ceux utilisés jusqu'ici pour être observé. Plus le rapport de viscosité est faible, plus la zone de prédominance du régime $V \propto e^2$ est étendue : la dissipation visqueuse est alors majoritairement située dans la goutte d'huile. Les vitesses à atteindre pour que les films lubrifient les gouttes sont alors trop élevées et correspondent à des régimes où l'inertie risque de contrôler la dynamique.

L'huile de viscosité $\mu_o = 1500$ mPa.s n'est pas caractérisée, aux petites valeurs de e , par un régime asymptotique clair, la dissipation visqueuse se répartissant entre le volume d'huile et les films de lubrification. À grands e en revanche, les gouttes sont nettement dominées par le régime $V \propto e^6$.

3.3.5 Retour sur les hypothèses de départ

Négliger la dissipation dans le volume d'eau environnante

La force de traînée résultant de l'écoulement volumique d'eau autour de la goutte s'écrit, en loi d'échelle : $F_w^{vol} \simeq 12\mu_w VR^2/e$, et doit être comparée à la force de friction que nous avons supposée dominante dans notre analyse (équation (3.6)) : $F_f \simeq 2\mu_w V_{int} R^2/b$. En utilisant le fait que $V_{int} = V/(1+m)$ (équation 3.5), on obtient : $F_w^{vol}/F_f \simeq 6b(1+m)/e$. Comme le montre la figure 3.11, ce rapport $6b(1+m)/e$ est nettement inférieur à 0,1 pour toutes nos expériences, ce qui justifie cette hypothèse de départ.

Négliger la dissipation dans les ménisques d'eau à la périphérie

En nous appuyant sur les travaux récents portant sur la dynamique de bulles non-mouillantes (Reyssat[133]), nous prévoyons que la force de friction résultant de l'écoulement d'eau autour de la goutte, dans les ménisques avant et arrière, s'écrit : $F_w^{ménis} \simeq$

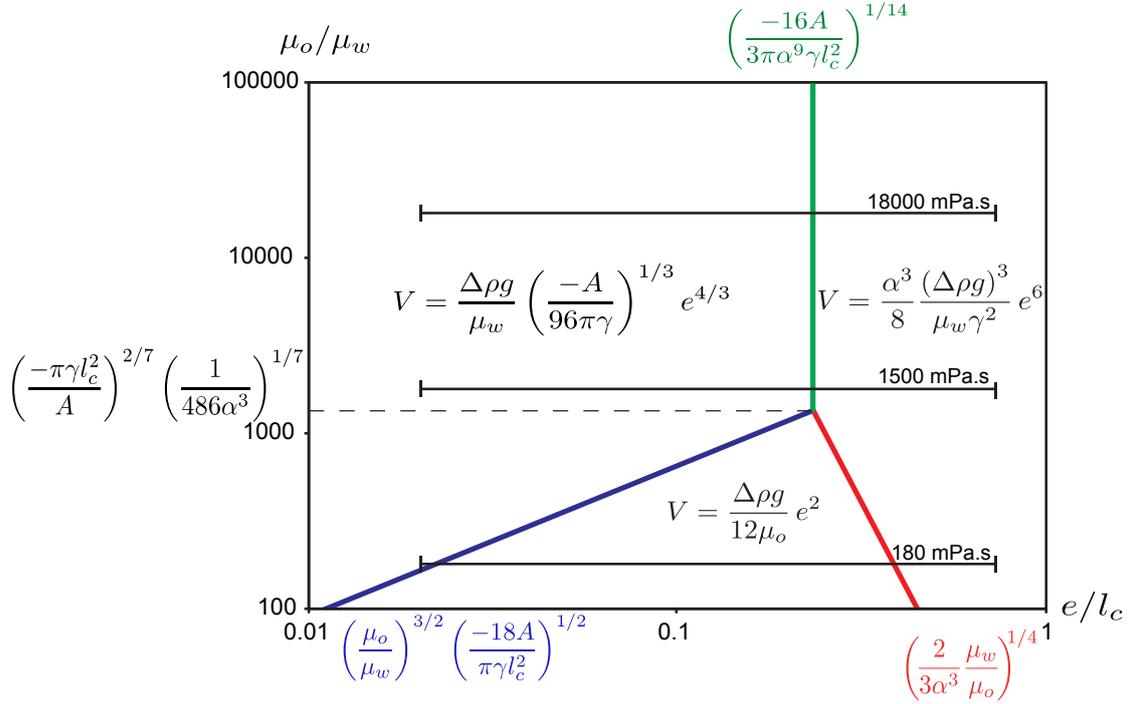


Fig. 3.10 Diagramme de phase décrivant les différents régimes asymptotiques, en fonction de l'espacement adimensionné e/l_c et du rapport des viscosités μ_o/μ_w . La gamme de paramètres explorée dans nos expériences est représentée par les lignes horizontales, et correspondent aux trois viscosités d'huile. En fonction du rapport des viscosités, deux ou trois régimes peuvent être observés. Les lignes colorées correspondent aux frontières entre les régimes, et correspondent aux équations 3.21 (en bleu), 3.22 (en rouge) et 3.23 (en vert)

$20\gamma R Ca^{2/3}$. La comparaison de cette force avec celle de l'équation 3.6 s'écrit : $F_w^{ménis}/F_f \simeq 3b(1+m)Ca^{-1/3}/R$. Comme le montre la figure 3.12, ce rapport est de l'ordre de 0,2 pour $e = 1100 \mu\text{m}$, et inférieur à 0,1 pour les gouttes plus confinées, ce qui justifie notre choix de négliger la contribution des ménisques à la friction globale. Ce résultat est complètement opposé à ceux obtenus pour la dynamique de bulles et de mousses (Cantat [27]), et s'explique par l'inversion complète du rapport des viscosités. Pour les mousses, la phase interne est nettement moins visqueuse que la phase externe. Pour nos gouttes d'huile, c'est tout l'inverse.

Négliger l'inertie de l'eau environnante

La résistance inertielle liée au déplacement de masses d'eau autour de la goutte durant sa descente est une contribution supplémentaire à son freinage, et s'écrit : $F_i \sim \rho_w V^2 Re$. La comparaison de cette force avec F_f (équation (3.6)) donne : $F_i/F_f \sim \rho_w V b e (1+m)/(\mu_w R)$, qui peut être considéré comme le nombre de Reynolds pertinent de cet écoulement. Ici, en effet, de multiples échelles de tailles (approximation de *lubrification* dans le film, et dans le volume de la cellule), de vitesse (de la goutte V et de l'interface V_{int}) et de viscosité (μ_o et

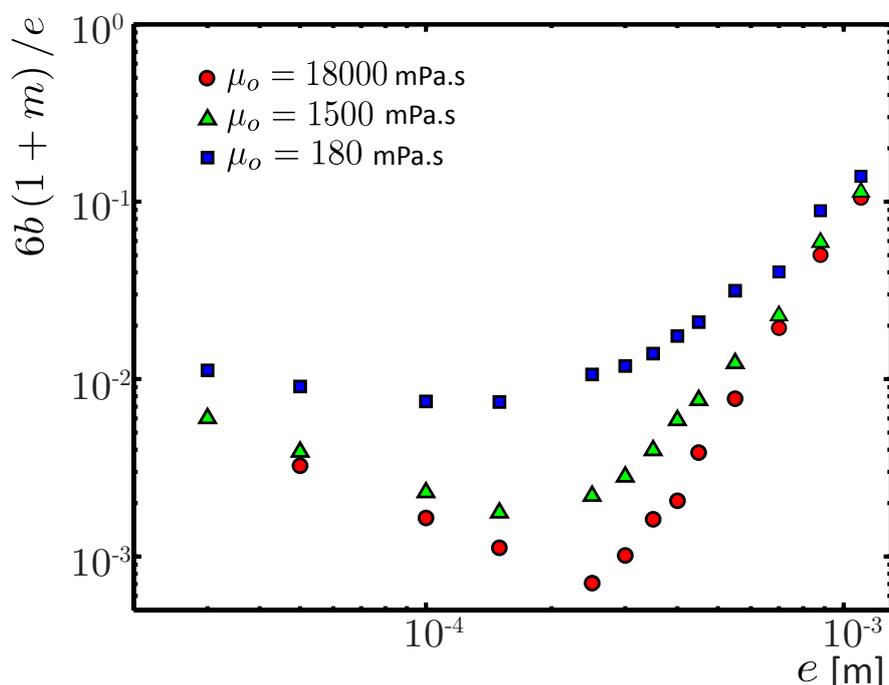


Fig. 3.11 Le rapport $F_w^{vol}/F_f \simeq 6b(1+m)/e$, ici tracé en fonction de e , est inférieur à 0,2 pour toutes les expériences et justifie de négliger la contribution des écoulements volumiques d'eau à la dissipation totale dans notre configuration expérimentale.

μ_w) sont présentes et le nombre de Reynolds de l'écoulement n'est pas aussi direct à définir que dans des situations plus classiques d'hydrodynamique. Dans nos expériences, ce nombre de Reynolds est maximal aux valeurs les plus grandes de e et demeure plus faible que l'unité tant que $e < 1$ mm, ce qui justifie l'approximation de départ.

3.3.6 Autres perspectives : rhéologie et longueurs de glissement

Afin de rendre les résultats obtenus plus universels, nous les présentons suivant deux perspectives différentes : la rhéologie effective et les longueurs de glissement apparentes du système.

Rhéologie

Les différents régimes asymptotiques décrits jusqu'ici ne sont pas spécifiques au cas particulier des gouttes confinées entre deux plaques parallèles, et sédimentant sous l'effet de la pesanteur. Elles révèlent trois régimes de dissipation visqueuse pertinents pour une grande variété de phénomènes où des liquides visqueux et non-mouillant sont transportés dans des milieux confinés, des canaux microfluidiques aux réservoirs pétrolifères.

Pour une modélisation plus directe de la rhéologie, nous prenons l'exemple d'un train de gouttes non-mouillantes (représenté sur la figure 3.13a). Les gouttes sont contenues dans un tube capillaire de longueur L et de diamètre e rempli d'eau de viscosité μ_w . Considérons

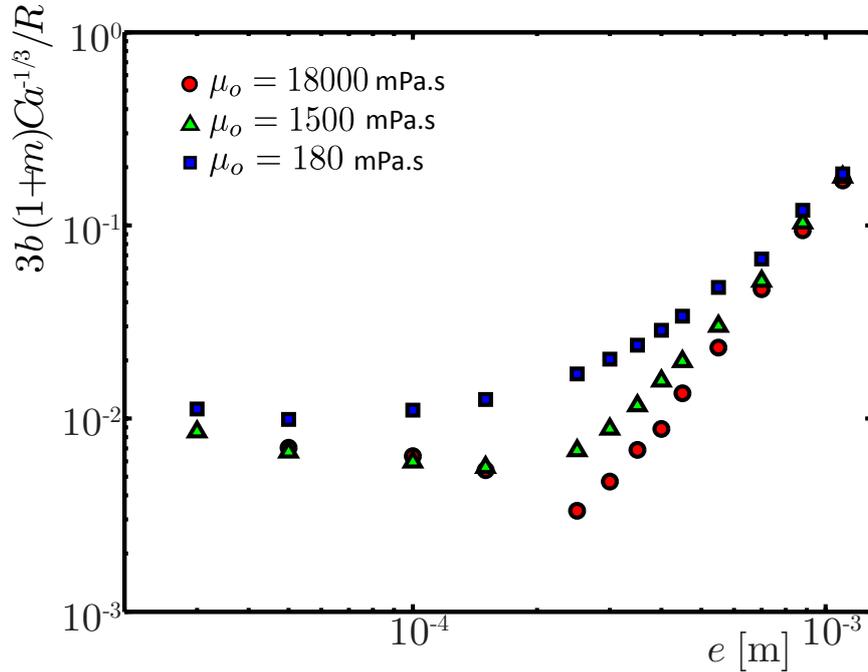


Fig. 3.12 Le rapport $F_w^{m\acute{e}nis}/F_f \simeq 3b(1+m)Ca^{-1/3}/R$, ici tracé en fonction de e , est inférieur à 0,2 pour toutes les expériences. La contribution des ménisques au freinage de la goutte est donc négligeable, en contraste avec les dynamiques observées dans les mousses (Cantat [27])

l'ensemble gouttes/films de lubrification comme un seul fluide de viscosité équivalente μ_{eq} . L'équation de Stokes s'écrit dimensionnellement dans ce système : $\Delta P/L \sim \mu_{eq}V/e^2$, où ΔP est la perte de charge, ou la pression nécessaire à la mise en mouvement du fluide à vitesse V . Par analogie avec les mesures classiques de rhéologie, la viscosité équivalente est exprimée en fonction du taux de cisaillement effectif V/e . Pour chacun des régimes dynamiques que nous avons définis jusque-là, les trois "régimes rhéologiques" suivants sont obtenus :

- Absence de lubrification : $\mu_{eq} = \mu_o$
- Lubrification par les films de van der Waals : $\mu_{eq} \sim \mu_w e/b_{\Pi}$
- Lubrification par les films de Bretherton : $\mu_{eq} \sim (\mu_w \gamma^2/e^2)^{1/3}(V/e)^{-2/3}$

Ces régimes sont schématisés en figure 3.13. La viscosité équivalente est constante aux faibles taux de cisaillement, et égale au minimum de la viscosité de la goutte μ_o et de la viscosité équivalente du film de lubrification $\mu_w e/b_{\Pi}$. Si le taux de cisaillement V/e peut être augmenté au-dessus d'une valeur critique $(V/e)_c$, l'émulsion confinée est alors caractérisée par un comportement rhéofluidifiant, μ_{eq} variant en $(V/e)^{-2/3}$. Un tel comportement rhéofluidifiant rappelle celui des émulsions et des mousses concentrées (Schwartz *et al.*[146]; Princen & Kiss[126]; Denkov *et al.*[52]; Cantat[27]; Cohen-Addad & Höhler[39]; Foglino *et al.*[62]). La géométrie de ces émulsions et mousses denses est en revanche différente de nos émulsions confinées, et l'exposant de rhéofluidification est généralement moins élevé.

Une perspective de ce travail de thèse serait d'observer cet exposant de rhéofluidification

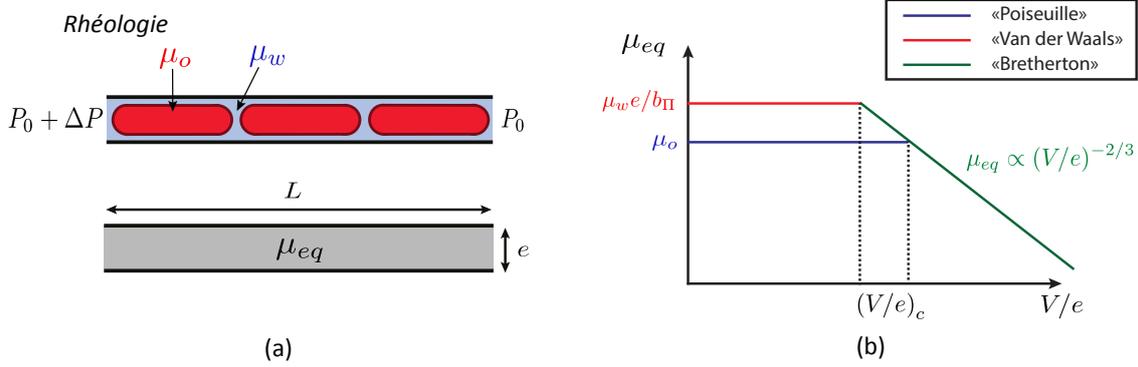


Fig. 3.13 a) Dans un tube capillaire de diamètre e , un train de gouttes non-mouillantes de viscosité μ_o , confinées et très rapprochées les unes des autres, est transporté à vitesse V dans un fluide ambiant de viscosité $\mu_w \ll \mu_o$, à l'aide d'une différence de pression ΔP . Le gradient de pression nécessaire à produire un taux de cisaillement donné V/e est comparé à celui nécessaire à transporter au même taux de cisaillement un fluide newtonien unique de viscosité μ_{eq} dans un tube similaire. b) Cette viscosité équivalente μ_{eq} est tracée en fonction du taux de cisaillement V/e . Aux faibles taux de cisaillement, la viscosité équivalente est constante, et égale au minimum de μ_o et de $\mu_w e / b \Pi$. Au-dessus d'un taux de cisaillement critique de valeur $(V/e)_c$, la viscosité équivalente diminue très fortement, en $(V/e)^{-2/3}$, ce qui est la signature d'un régime rhéofluidifiant.

dans des expériences standard de rhéologie, en géométries Couette-plan ou cône-plan.

Longueurs de glissement

Une autre manière analogue de saisir l'importance du film de lubrification d'eau dans la dynamique des gouttes est de raisonner en termes de longueur de glissement (Cottin-Bizonne *et al.*[42], Lauga & Stone [95]; Ybert *et al.*[180]; Bocquet & Charlaix [17]). La longueur de glissement l_g introduite par la présence du film de lubrification satisfait à la condition de Navier [119] qui s'écrit :

$$l_g \frac{dv}{dy} \Big|_{y=e/2-b} = V_{int}. \quad (3.25)$$

En loi d'échelle, l'équation 3.25 se réécrit : $l_g (V - V_{int}) / e \sim V_{int}$. L'égalité des contraintes visqueuses à l'interface (équation 3.4) donne $\mu_o (V - V_{int}) / e \sim \mu_w V_{int} / b$, avec b est l'épaisseur du film de lubrification. l_g s'exprime finalement :

$$l_g \sim b \frac{\mu_o}{\mu_w} \quad (3.26)$$

Cette expression correspond à la forme vers laquelle tend la longueur de glissement dans le cas de surfaces texturées superhydrophobes lorsque la fraction solide tend vers 0 [180].

En se souvenant que $m = \mu_w e / (\mu_o b)$, la longueur de glissement peut se réécrire : $l_g \sim e / m$. Aux plus grandes vitesses de gouttes, $m \sim 10^{-3}$ pour les gouttes les plus visqueuses (figure

3.7). Pour un confinement d'un millimètre à peine, les longueurs de glissement sont alors de l'ordre du mètre !

3.4 Cas concrets

En contraste avec les expériences décrites précédemment, un grand nombre d'écoulements biphasiques pratiques se produisent dans des conditions de mouillage partiel. Dans les puits de pétrole notamment, il est très rare que l'eau soit en mouillage total en l'absence d'additifs chimiques (Morrow [116]). Dans ces situations, aucun film de lubrification n'est entraîné sous la goutte si le nombre capillaire est inférieur à une valeur critique Ca_c , comme l'ont montré Marchand *et al.*[110].

3.4.1 Mouillage partiel

Dynamique de gouttes

Il est prévisible que l'absence de film de lubrification affecte énormément la dynamique de gouttes lorsque le rapport des viscosité μ_o/μ_w est très grand, comme le rappellent les figures 3.6 et 3.7. En effet, cela revient à considérer le cas où $m \rightarrow \infty$: la goutte est le siège d'écoulements de Poiseuille.

Nous réalisons des expériences analogues à celles décrites précédemment, où l'eau savonneuse est remplacée par de l'éthanol. L'angle de contact de reculée de l'éthanol sur le verre en présence d'huile silicone fluorée est mesuré dans un capillaire en verre et est de l'ordre de 30° . La viscosité de l'éthanol est $\mu_e = 1,2$ mPa.s, à 20°C . La masse volumique de l'éthanol $\rho_e = 790$ kg.m⁻³ est inférieure à celle des huiles fluorées, et les gouttes sédimentent dans la cellule de Hele-Shaw, à vitesse V constante.

Sur la figure 3.14a), V est tracée en fonction de e pour des gouttes d'huile de viscosité respective $\mu_o = 180, 1500$ et 18000 mPa.s. Aux plus faibles valeurs de e , V est bien décrite par la prédiction du régime non-lubrifié : $V_{Pois} = \Delta\rho g e^2 / (12\mu_o)$ (lignes pointillées). Contrairement au régime de mouillage nul, même les gouttes les plus visqueuses ne voient pas leur mobilité augmentée par rapport au régime de Poiseuille, ce qui confirme l'absence de film de lubrification. Toutefois, le phénomène est brutalement modifié lorsque l'épaisseur e de la cellule est augmentée. Un saut de vitesse est observé à l'épaisseur critique e_c . Cette discontinuité est d'autant plus prononcée que les huiles sont visqueuses, et dépasse deux ordres de grandeur pour $\mu_o = 18000$ mPa.s. Pour $e > e_c$, la vitesse de sédimentation des gouttes est parfaitement décrite par le régime auto-lubrifié de l'équation 3.19 (traits pleins sur la figure 3.14). Ce saut de vitesse autour du confinement critique e_c peut être interprété comme la conséquence d'une transition de mouillage à l'avant de la goutte. Un film de lubrification d'éthanol est entraîné sous la goutte lorsque sa vitesse est supérieure à une vitesse critique V_c .

Une situation similaire est observée par Marchand *et al.*[110], en plongeant une plaque téflonée dans un bain d'huile silicone en mouillage partiel. Au-dessus d'un nombre capillaire critique Ca_c , un film d'air est entraîné le long de la plaque (figure 3.14b). L'interface est plane, et le vecteur normal à l'interface est colinéaire avec la direction de plongée de la plaque. Dans notre cas, la normale à l'interface des gouttes n'est pas colinéaire avec la direction d'avancée de la goutte sur tout son pourtour. Un film est entraîné préférentiellement au centre de

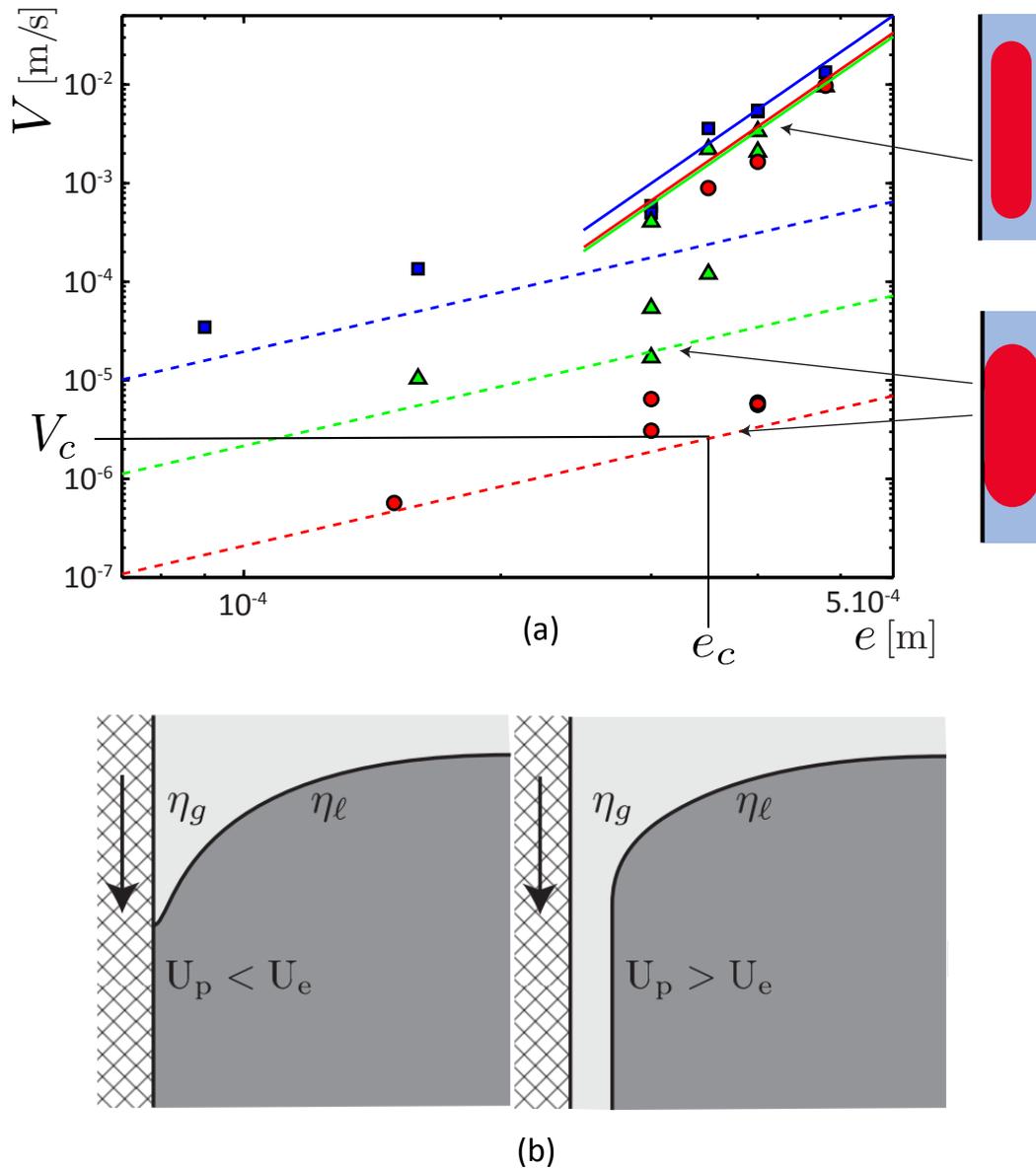


Fig. 3.14 a) Pour une goutte d'huile silicone fluorée en mouillage partiel dans de l'éthanol, le régime de Poiseuille décrit correctement les faibles vitesses (à petits e). Au-dessus d'une vitesse critique V_c dépendant des viscosités et des tailles de gouttes, un brusque saut de vitesse est observé. Cette transition s'explique par l'entraînement dynamique d'un film de lubrification d'éthanol, faisant brusquement passer les gouttes d'un régime de Poiseuille (traits pointillés) à un régime autolubrifié (traits pleins) permettant d'atteindre des mobilités beaucoup plus grandes. La transition n'est pas observée à des vitesses et épaisseurs critiques V_c et e_c nettes car elle dépend notamment de la taille des gouttes. b) Situation analogue, tirée de Marchand et al.[110], où un film d'air est entraîné dans un bain d'huile silicone si la vitesse de plongée U_p de la plaque est supérieure à la vitesse critique d'entraînement U_e .

la goutte, où le nombre capillaire apparent est plus élevé (Burgess & Foster[25]). Dans les régions latérales, l'entraînement n'intervient qu'aux grandes valeurs de Ca . Ainsi, à l'inverse de Marchand *et al.*, la transition que nous observons n'est pas aussi nette et dépend du rayon de la goutte. C'est ce qu'on observe autour de la zone de transition, sur la figure 3.14a, où les données sont très dispersées suivant le rayon de la goutte. De manière générale, lorsque $e = 350 \pm 50 \mu\text{m}$, les gouttes de plus petite taille ont des dynamiques "auto-lubrifiées", tandis que les plus grosses gouttes sont nettement moins rapides et ont des dynamiques "de Poiseuille". La bidimensionnalité liée à la géométrie des gouttes en cellule de Hele-Shaw est donc un obstacle à une compréhension plus détaillée de ce phénomène d'entraînement.

Une expérience intéressante à réaliser serait la sédimentation d'une goutte d'huile fluo-rée dans un tube capillaire rempli d'éthanol. On s'attendrait alors à observer une brusque augmentation de la vitesse de la goutte au-dessus d'un diamètre critique de capillaire. L'axi-symétrie de l'expérience permettrait en effet une meilleure définition du nombre capillaire d'entraînement, dans l'esprit des calculs réalisés récemment par Hammoud *et al.*[68].

Enjeu pour un opérateur

Une fois qu'un film de lubrification est entraîné, l'enjeu peut alors être de maintenir l'existence de ce film, afin de minimiser la dissipation d'énergie liée au transport de la goutte. Dans ces conditions de mouillage partiel, la présence d'un film nanoscopique impliquerait son démouillage spinodal, du fait de la pression de disjonction défavorable à sa stabilisation. Les forces de van der Waals sont attractives entre les interfaces de part et d'autre du film, et sont dominantes aux petites échelles (Marchand *et al.*[110]; Hammoud *et al.*[68]). La contrainte pour l'opérateur serait alors de maintenir la goutte à une vitesse suffisante pour que les forces déstabilisantes de van der Waals soient toujours négligeables. Supposons, de manière arbitraire, que pour des valeurs de $b > b^* = 100 \text{ nm}$ les forces attractives de van der Waals jouent un rôle marginal. Alors la condition à respecter sur la vitesse serait, en ordre de grandeur : $V > \gamma/\mu_e (b^*/e)^{3/2}$, où μ_e est la viscosité dynamique de l'éthanol. Le problème est évidemment rendu plus complexe par la géométrie bidimensionnelle des gouttes confinées en cellules de Hele-Shaw. Sur les périphéries latérales de la goutte, vecteur normal à l'interface et vecteur vitesse sont quasiment orthogonaux, et les épaisseurs déposées n'en sont que plus faibles. Ainsi, dans ces régions de la gouttes, les épaisseurs de film peuvent être inférieures à b^* , quand bien même l'épaisseur moyenne $b > b^*$. Il est alors à craindre que la goutte soit ralentie par ces régions, ce qui limiterait davantage l'épaisseur moyenne du film et entraînerait un démouillage en cascade de régions de plus en plus larges. C'est d'ailleurs ce phénomène qui explique que la vitesse de transition V_c est aussi dépendante de la taille des gouttes (figure 3.14).

Rhéologie et longueurs de glissement

Nous reprenons ici rapidement le raisonnement « rhéologique » entamé pour les gouttes en mouillage nul. À faible vitesse, l'absence de film de lubrification localise la dissipation visqueuse dans la phase la plus visqueuse, ce qui rend la viscosité équivalente égale à la viscosité de la goutte : $\mu_{eq} = \mu_o$. Il existe toutefois un taux de cisaillement critique au-dessus duquel la contrainte visqueuse à l'avant de la goutte est suffisamment forte pour déformer la ligne de contact et déposer un film de lubrification d'épaisseur b sous la goutte. Ceci entraîne une brutale rhéofluidification du système, la viscosité équivalente du système devenant égale

à $\mu_{eq} = \mu_w b/e$. Il serait là encore intéressant de caractériser cette brutale rhéofluidification dans des expériences de rhéologie standard.

De même, la longueur de glissement l_g est discontinue. En l'absence de film, elle vaut quelques nanomètres (Bocquet & Charlaix[17]). Au-dessus de la vitesse critique, un film est dynamiquement entraîné et l_g bascule soudainement à des valeurs plus grandes de plusieurs ordres de grandeurs pouvant atteindre le mètre : $l_g \sim b\mu_o/\mu_w$, où b est l'épaisseur du film entraîné.

3.4.2 Considérations pétrolières : dynamiques non-darcyennes ?

La loi de Darcy qui est habituellement appliquée en extraction pétrolière pour modéliser la perte de charge dans les réservoirs. Elle s'exprime :

$$V = \frac{-\kappa \nabla P}{\mu} \quad (3.27)$$

où κ est la perméabilité du milieu, ∇P le gradient de pression imposé et μ la viscosité moyenne des fluides en présence. Cette loi est l'équivalent du régime de Poiseuille correspondant à nos expériences. Nous montrons dans ce chapitre que lorsque le fluide transporté est composé de gouttes très visqueuses entraînées par un fluide nettement moins visqueux, et que ces gouttes sont en mouillage nul, alors la loi de Darcy ne permet pas de correctement prendre en compte la dissipation d'énergie. Elle tend en effet à surévaluer cette dissipation, car les gouttes peuvent être complètement lubrifiées par le film d'eau s'intercalant le long des parois.

Le diagramme de la figure 3.10 peut être adapté à des conditions plus proches de celles rencontrées par un ingénieur-réservoir exploitant un gisement pétrolier. De l'eau de viscosité μ_w pousse de l'huile de viscosité μ_o dans un milieu poreux dont les pores ont une taille moyenne p . Les deux diagrammes de la figure 3.15 répondent à la question : « Pour une vitesse moyenne d'écoulement V dans le réservoir, la perte de charge est-elle correctement modélisée par la loi de Darcy ? ». Sur la figure 3.15a, le rapport des viscosités μ_o/μ_w est tracé en fonction de la taille des pores p , et les traits verts représentent les frontières entre régimes darcyens et non-darcyens. Les traits verts correspondent à un nombre capillaire $Ca = \mu_w V/\gamma$ plus grand que pour les traits pointillés. Sur la figure 3.15b, μ_o/μ_w est représenté en fonction de Ca . Les traits verts correspondent à deux tailles de pores p différentes, les traits pleins correspondant à des valeurs de p plus petites que pour les traits pointillés.

On voit sur ces deux diagrammes que les grandes vitesses et les petites tailles de pore favorisent les écoulements non-darcyens, tout comme la diminution de la tension interfaciale. Les écoulements que l'on appelle "non-darcyens" sont des écoulements lubrifiés. La dissipation visqueuse les caractérisant est inférieure à celle prédite par l'équation de Darcy, qui suppose une dissipation localisée dans l'huile. En extraction pétrolière, un travail à pression imposée aboutirait donc dans ces régimes à des excès d'injectivité par rapport aux prédictions darcyennes. Une manière de favoriser ces régimes lorsque le pétrole est extrêmement visqueux (on parle alors d'*huiles lourdes*) reviendrait à favoriser son émulsification. C'est une motivation supplémentaire à l'utilisation de tensioactifs.

Quand bien même l'équation de Darcy échoue à offrir une modélisation correcte d'un phénomène, il peut être possible de se ramener théoriquement à une équation de Darcy

adaptée, incluant l'effet à l'origine de l'échec. Ruyer-Quil[143] adapte l'équation de Darcy dans une cellule de Hele-Shaw pour y inclure un terme inertiel. Plus récemment, Viola *et al.*[171] incluent le terme inertiel d'accélération de l'équation de Navier-Stokes dans l'équation de Darcy pour rendre compte du balancement de liquide (*sloshing*) dans une cellule de Hele-Shaw. Plus proche de notre contexte, Lindner *et al.*[104] adaptent la loi de Darcy au cas d'écoulements instables de fluides rhéofluidifiant.

Dans les cas où le diagramme 3.15 prédit des écoulements non-darciens, nous pouvons donc nous ramener à une équation de Darcy ajustée. Il suffit de remplacer μ_o par μ_{eq} , avec $\mu_{eq} \sim \mu_w e/b$.

3.5 Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons étudié la dynamique de gouttes très visqueuses en mouillage nul confinées entre des parois parallèles remplies d'eau. Dans ces conditions, la contribution directe des ménisques à la friction globale est négligeable. C'est toutefois la friction dans ces ménisques qui permet la déformation de l'interface et le dépôt de films de Bretherton sous les gouttes. Ces films lubrifient complètement le mouvement des gouttes lorsque le rapport $m = \mu_w e/(\mu_o b)$ est petit devant 1. La dissipation visqueuse est alors entièrement localisée dans les films de lubrification, et la force de friction est proportionnelle à la viscosité de l'eau. Dans ces régimes, la mobilité des gouttes est nettement plus forte qu'en l'absence de films de lubrification. Une application directe de la loi de Darcy pour modéliser la perte de charge est alors impossible, au risque de nettement surestimer la dissipation visqueuse. Nous montrons toutefois que la loi de Darcy (équation 3.27) peut être adaptée en remplaçant la viscosité de l'huile par une viscosité équivalente $\mu_{eq} \sim \mu_w e/b$. Cette viscosité équivalente peut être une fonction décroissante de la vitesse, offrant ainsi un caractère rhéofluidifiant aux écoulements.

La dynamique des gouttes non-mouillantes visqueuses est très fortement liée à l'épaisseur des films de lubrification déposés sous la goutte. L'épaisseur de ces films est fixée par une compétition entre contraintes visqueuses ("épaississantes") et pression de Laplace ("aminçissantes"), à l'avant de la goutte. Une manière de jouer sur l'épaisseur déposée consiste à modifier la tension de surface du fluide. La loi de dépôt reste en revanche la même, et aucun changement qualitatif n'est observé.

Polymères viscoélastiques

En ajoutant des polymères viscoélastiques dans l'eau, l'avant de la goutte peut être dominé par les contraintes normales à l'écoulement. La déformation de l'interface, à laquelle s'oppose la pression de Laplace, est alors suscitée par des contraintes différentes du cas classique de Bretherton rencontré jusque-là. De Ryck & Quéré [49] décrivent l'enrobage de fibres par des solutions de polymères viscoélastiques. Les auteurs caractérisent un épaississement du film déposé, par rapport à un fluide newtonien de viscosité équivalente. Cet épaississement est dû à un surplus de contraintes s'appliquant sur l'interface par rapport à une expérience d'enrobage de fluides newtoniens. En récupération assistée du pétrole, l'utilisation de polymères viscoélastiques est de plus en plus envisagée. La viscosification de l'eau atténue le contraste de viscosité entre l'eau et le pétrole, ce qui stabilise les interfaces contre la digitation visqueuse (Saffman & Taylor [144] 1958). Les polymères viscoélastiques peuvent

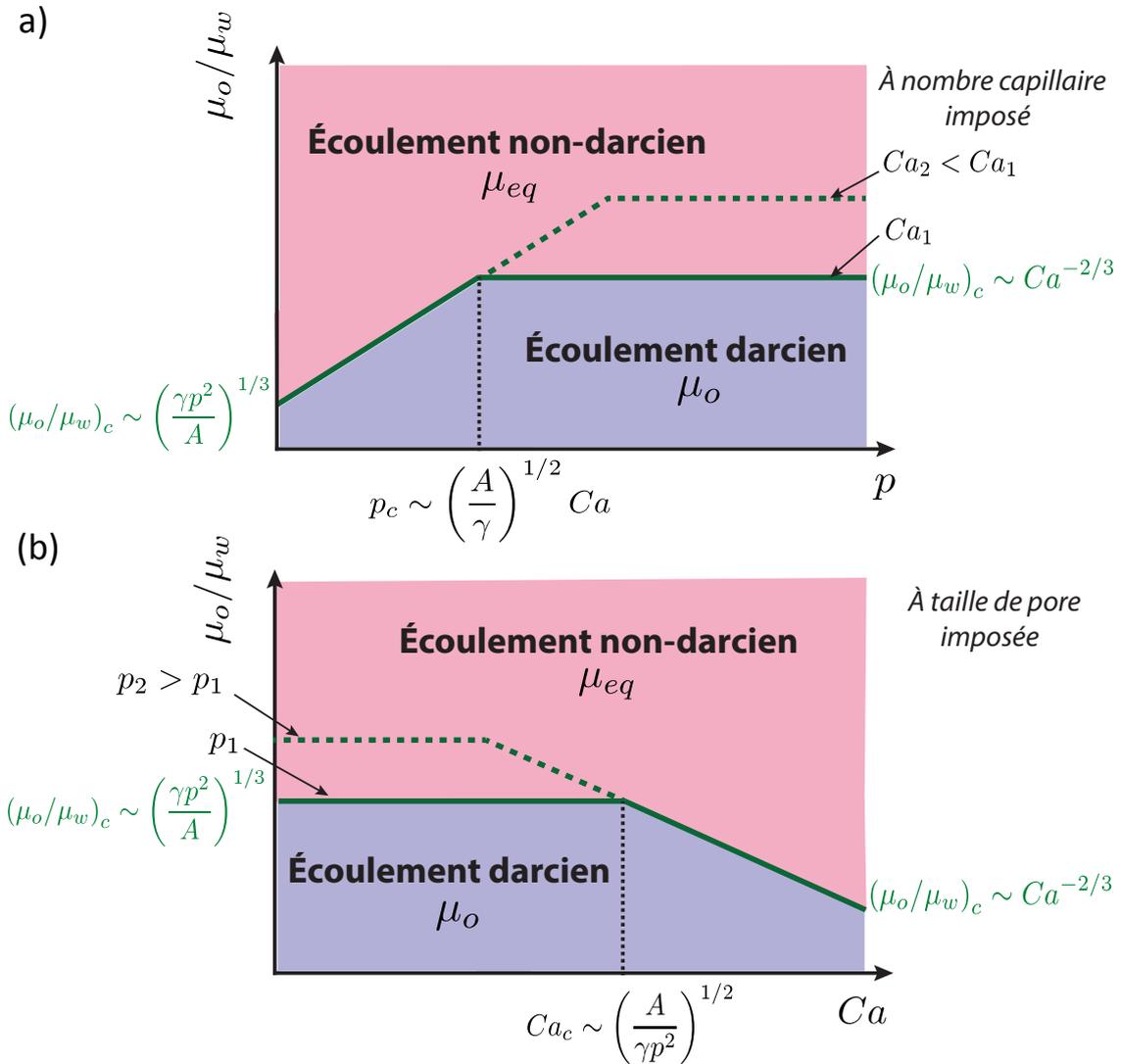


Fig. 3.15 Diagrammes de phase pour un opérateur pétrolier, afin de répondre à la question, en cas de mouillage nul du pétrole : « La perte de charge dans le réservoir peut-elle être modélisée par la loi de Darcy ? » a) À nombre capillaire imposé, rapport des viscosités en fonction de la taille des pores p . À fort rapport de viscosité, la loi de Darcy est systématiquement remise en cause. À plus faible rapport de viscosité, les écoulements sont non-darciens dans les pores étroits (lubrification par le film de van der Waals), et darcien dans les pores plus larges. Les traits pleins verts correspondent à la frontière pour un nombre capillaire donné, et les traits pointillés pour un nombre capillaire plus faible. Aller plus vite et diminuer la tension de surface favorisent donc les écoulements non-darciens. b) Cet effet est bien illustré par le diagramme représentant μ_o/μ_w en fonction de $Ca = \mu_w V/\gamma$, à taille de pores imposée. Les traits pleins verts correspondent à une taille de pore p donnée, et les traits pointillés à une taille de pore plus grande.

également augmenter le balayage du milieu poreux par le déclenchement d'instabilités purement élastiques (McKinley *et al.*[112] 1996 ; Clarke *et al.*[36] 2016). L'influence des polymères viscoélastiques sur la dynamique de gouttes d'huile n'a pas encore été étudiée, et c'est une perspective intéressante de ce travail de thèse.

Glissement aux parois

Certains effets peuvent au contraire amincir les films déposés. Lorsque des plaques sont tirées hors d'un bain de liquide mouillant[91][53], Seiwert *et al.*[150] remarquent que l'utilisation d'une plaque rugueuse diminue l'épaisseur déposée par rapport à une plaque lisse. Dans le même esprit, Li *et al.*[102] détaillent théoriquement les déviations à la loi de Bretherton lorsqu'une longueur de glissement suffisamment importante existe aux parois. Les épaisseurs déposées sont alors d'autant plus faibles que la longueur de glissement est forte (voir aussi Liao *et al.*[103] 2013).

Nous réalisons dans le chapitre suivant des expériences semblables de sédimentation de gouttes visqueuses entre des parois rugueuses. Nous avons jusqu'ici montré l'importance significative jouée par l'épaisseur du film de lubrification dans la dynamique de gouttes visqueuses. La modification de l'épaisseur des films par la présence de rugosités sur les parois de la cellule devrait sensiblement influencer la mobilité des gouttes.

Chapitre 4

Dynamique de gouttes confinées dans un canal rugueux

Ces expériences ont été réalisées en collaboration avec Armelle Keiser, doctorante au PMMH dans l'équipe de David Quéré et travaillant sur les surfaces texturées imprégnées. Le principe de ces surfaces est rapidement présenté en introduction. La caractérisation de leur dynamique, à laquelle j'ai pris part, a donné lieu à la rédaction d'un article (voir en annexe D, et aussi Keiser et al.[85]).

4.1 Introduction

Les roches pétrolifères présentent une rugosité d'échelle de taille inférieure à la taille des pores. Des études menées sur la mouillabilité du pétrole aux parois du milieu poreux ont notamment pris en compte les effets de la rugosité sur l'angle de contact (Morrow[115]; Morrow[116]). En revanche aucune étude n'a, à notre connaissance, été réalisée afin de déterminer le rôle des rugosités dans la dynamique des écoulements et dans la perte de charge en milieux poreux. C'est pourtant une perspective intéressante dans la mesure où elle pourrait expliquer des anomalies d'injectivité observées dans les réservoirs.

Au-delà de la problématique pétrolière, un grand nombre d'études récentes sur les surfaces texturées démontre leurs propriétés de glissement spectaculaires. Les rugosités peuvent par exemple servir à emprisonner par capillarité de l'huile mouillante (Quéré [128]). On parle alors de surfaces texturées et imprégnées, ou *Liquid-Impregnated Textured Surfaces* dans la littérature et *LITS* dans la suite (Lafuma & Quéré[90]; Wong *et al.*[177]). Le principe de ces surfaces est inspiré d'une plante carnivore tropicale, la *Nepenthes* (Bauer *et al.*[13]), qui tire profit de l'humidité de l'air ambiant pour qu'une couche d'eau se condense dans ses parois hydrophiles (figure 4.1a). Les insectes s'y aventurant perdent toute adhésion aux parois et glissent alors dans l'intérieur de la plante. L'absence totale d'adhésion ouvre la voie à de nombreuses applications industrielles. Ces surfaces se sont en effet révélées efficaces contre la formation de biofilms dans le domaine médical (Epstein *et al.*[56]), ou de givre à la surface de solides refroidis (Kim *et al.*[88]). Elles pourraient également offrir des solutions prometteuses contre les bouchons se formant dans les conduits pétroliers par précipitation de solides sur les parois en sortie de puits. Afin d'étudier les lois de friction les caractérisant, Armelle Keiser étudie la dynamique de gouttes sur de telles surfaces. Une conclusion majeure de

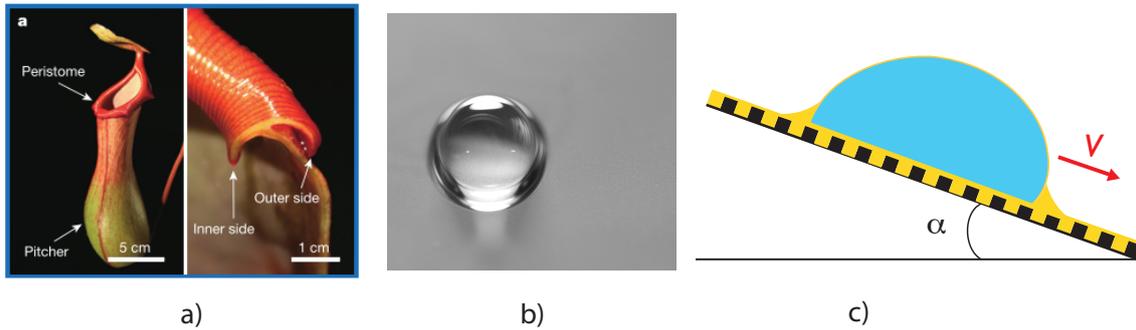


Fig. 4.1 a) Images tirées de Chen *et al.*[32] de la plante carnivore *Nepenthes*. b) et c) Photographie et schéma issus de l'article de Keiser *et al.*[85]. Une goutte d'eau déposée sur une surface LITS est entourée d'un ménisque d'eau, dont la présence est due au mouillage total de l'huile sur l'eau. Son déplacement avec le déplacement de la goutte induit une force de friction importante. L'huile est également en mouillage total sur le solide sous la goutte, et aucune adhésion ne s'oppose aux mouvements de la goutte dans le plan des plaques.

son travail est que le gain de mobilité par rapport à des surfaces classiques est uniquement dû à l'absence d'adhésion de la goutte. La viscosité du lubrifiant n'est en effet pas assez faible pour permettre la lubrification de la goutte aux parois. Une friction supplémentaire est induite par le déplacement du ménisque d'huile entourant la goutte (figure 4.1b), qui peut être conséquente. Les rugosités des LITS permettent donc de réduire à néant l'adhésion, ce qui est intéressant pour nombre d'applications, mais ne permet pas de diminuer la friction visqueuse.

Une surface rugueuse intrinsèquement hydrophobe ne nécessite généralement pas d'être imprégnée de lubrifiant pour repousser efficacement l'eau. C'est le principe des surfaces superhydrophobes, dont la feuille de lotus est l'exemple le plus célèbre (Barthlott & Neinhuis[12]). Sa structure microscopique est composée de microrugosités hydrophobes (figure 4.2a). Une goutte d'eau y reposant adopte la forme d'une perle (figure 4.2b). La surface de contact entre l'eau et le solide est minimisée par les poches d'air emprisonnées dans les rugosités (Shibuichi *et al.*[156], figure 4.2c). En plus de diminuer l'adhésion statique de l'eau aux surfaces, la superhydrophobie permet également une diminution de la friction visqueuse liée au déplacement de liquide. Les poches d'air emprisonnées permettent en effet d'amoinrir la contrainte visqueuse effective à l'interface en augmentant le glissement (Lauga & Stone[95]; Ybert *et al.*[180]; Rothstein[142]). Ces propriétés dynamiques étonnantes ont inspiré de nombreuses applications et des procédés de fabrication sophistiqués pour reproduire des surfaces bio-inspirées aux propriétés similaires (Lau *et al.*[94]; Checco *et al.*[31]). De nombreuses manifestations de cette augmentation de mobilité induite par les rugosités existent. Mentionnons par exemple l'augmentation du rayon d'étalement d'une goutte d'un mélange complexe impactant une surface superhydrophobe, observée par Luu & Forterre[109] et illustrée en figure 4.2d.

Dans un autre registre, Chastel & Mongruel[30] utilisent des plaques rugueuses pour accélérer la sédimentation de billes dans un fluide visqueux à l'approche de la surface, et ainsi annuler la singularité de la dissipation visqueuse aux courtes distances entre deux

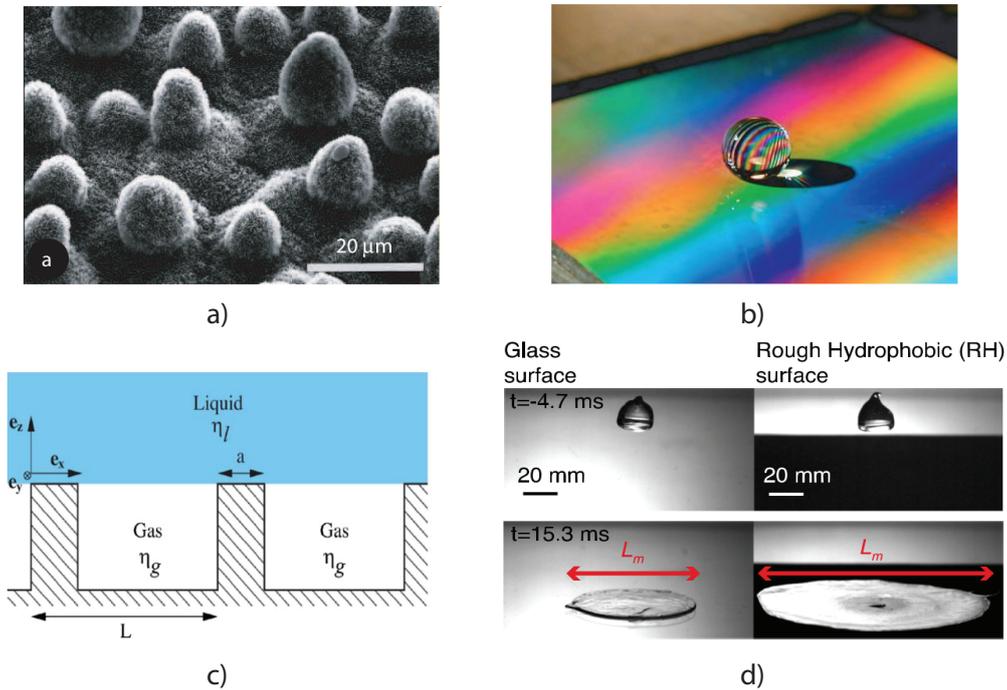


Fig. 4.2 a) Vue au microscope électronique à balayage des microrugosités hydrophobes présentes à la surface d'une feuille de lotus (tirée de la thèse de Mathilde Reyssat[132]). b) Une goutte d'eau déposée sur une surface superhydrophobe artificielle prend la forme d'une perle liquide (Reyssat[132]). c) Vue de profil de l'interface entre de l'eau et une surface superhydrophobe, à l'échelle d'une rugosité. La couche de gaz emprisonnée dans les rugosité induit un glissement important aux parois (Ybert *et al.*[180]). d) Deux impacts d'une goutte d'un fluide complexe sont réalisés à même vitesse sur du verre non traité (à gauche) et sur une plaque superhydrophobe (à droite). L'étalement est maximal pour la goutte impactant la surface superhydrophobe, signe d'une dissipation visqueuse amoindrie par le glissement aux parois (tirée de Luu & Forterre[109]).

solides (voir aussi Mongruel *et al.*[114]).

Dans le cadre de la microfluidique évoquée dans le chapitre 3, l'influence de la rugosité sur la dynamique de gouttes n'a curieusement pas été étudiée en détails (Baroud *et al.*[10]). Dans la configuration de gouttes nettement plus visqueuses que le fluide porteur, cette étude n'a à notre connaissance jamais été réalisée, et c'est une motivation supplémentaire pour notre travail.

L'objectif de ce chapitre consiste à passer des données obtenues dans le cas de gouttes dans un confinement lisse à celui de gouttes confinées entre des parois rugueuses. On pourrait s'attendre, par analogie avec les augmentations de mobilité induites par les rugosités mentionnées précédemment, à observer des vitesses accrues par rapport à des confinements lisses¹. Nous observons au contraire des mobilités nettement diminuées, parfois de plusieurs

1. Il existe toutefois des situations pour lesquelles les rugosités permettent au contraire de s'opposer plus

ordres de grandeur en terme de vitesse. En nous appuyant sur les travaux de Seiwert *et al.*[150] sur l'entraînement texturé, nous expliquons ce phénomène contre-intuitif d'un glissement pouvant augmenter significativement la friction visqueuse.

4.2 Dispositif expérimental

4.2.1 Expériences et notations

Le dispositif est similaire à celui décrit dans le chapitre précédent. Une boîte est remplie d'eau savonneuse (4,5% de PAIC, en masse), et une cellule de Hele-Shaw est plongée verticalement dans ce bain. La cellule est composée de deux plaques de verre recouvertes de résine transparente formant des textures aux motifs réguliers (figure 4.3). L'espacement de la cellule est noté e , pris entre le haut des textures de chaque plaque. Comme pour les expériences du chapitre 3 dans des cellules de Hele-Shaw lisses, des gouttes d'huile fluorée sont insérées dans la cellule. Leur volume Ω est suffisamment grand pour qu'elles y soient confinées ($R > 4e$). Les gouttes sédimentent alors à vitesse constante. L'épaisseur du film de lubrification est ici appelée t , pour insister sur sa différence du film d'épaisseur b du chapitre 3. t est ici comptée comme la distance séparant l'interface goutte/eau du bas des piliers (figure 4.3).

Les expériences sont réalisées en utilisant des forêts de piliers parallélépipédiques ou cylindriques, disposée en réseaux carrés. Certaines expériences sont également réalisées avec des surfaces constituées d'assemblages réguliers de rainures, orientées parallèlement. Dans un premier temps, les techniques de fabrication mises en oeuvre pour obtenir ces motifs sont brièvement décrites.

4.2.2 Microfabrication des surfaces

La microfabrication des surfaces texturées de résine transparente se déroule en salle blanche, en quatre étapes.

a. Fabrication du contre-moule

Une plaque de silicium (appelée dans la suite *wafer de silicium*) est posée sur un *spin-coater*. Quelques gouttes de résine photo-réliculable *SU8* sont versées au centre du wafer. La rotation du spin-coater force l'étalement de la résine déposée au centre par centrifugation. La durée et la vitesse de rotation contrôlent l'épaisseur uniforme du dépôt de SU8. Dans la suite, cette épaisseur h est comprise entre 1 et $20\mu\text{m}$. Un masque composé d'une alternance de zones opaques et transparentes aux UV, correspondant au motif désiré, est déposé sur le wafer. L'ensemble est illuminé par une lampe UV. Les zones transparentes du masque permettent la réticulation de la résine située sur le trajet des rayons. Le wafer est ensuite plongé quelques minutes dans une solution de développeur, qui dissout les parties non-réliculées. La surface est alors composée d'une forêt de piliers de hauteur h correspondant au motif désiré. Le silicium n'étant toutefois pas transparent, les surfaces ne sont pas utilisables en l'état pour

efficacement aux écoulements, et de diminuer les mobilités. Pour s'opposer à l'aquaplaning automobile, la rugosité des pneus et de la route est un rempart éprouvé. Dans les suspensions granulaires, les rugosités des grains sont à l'origine d'une transition brutale de rhéoépaississement, aboutissant à l'augmentation brutale de la viscosité effective des grains qui deviennent *frottants* (Wagner & Brady[174]; Clavaud *et al.*[37])

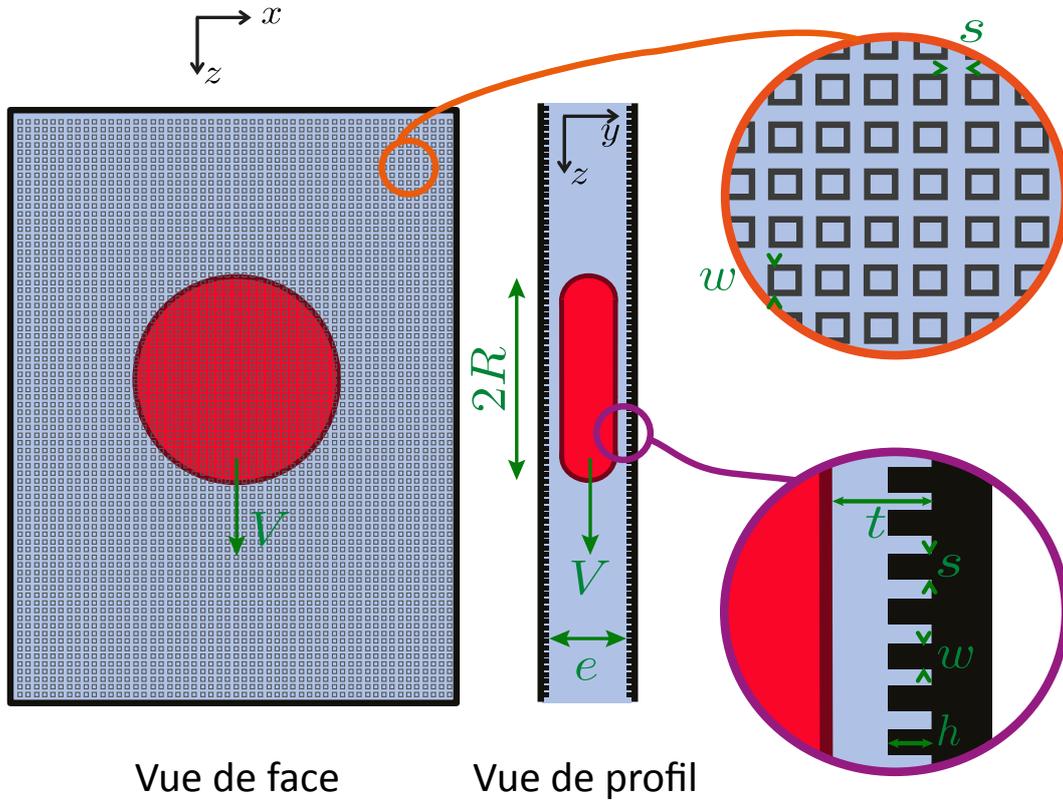


Fig. 4.3 Dispositif expérimental, vu de face et de profil. Une cellule de Hele-Shaw texturée est composée de deux plaques rugueuses, espacées d'une distance e prise entre le sommet des piliers des deux plaques. Elle est immergée dans un bain d'eau savonneuse (en mauve). Une goutte d'huile (en rouge) de rayon $R \gg e$ y sédimente à vitesse constante V . Elle est séparée du haut des piliers de chaque plaque par un film de lubrification d'épaisseur b . La hauteur d'un pilier est notée h et sa largeur w . L'espacement entre chaque pilier est noté s .

nos expériences. Il convient donc de reproduire la copie de ces rugosités sur des plaques de verre.

b. Fabrication du moule en PDMS

Une épaisseur de quelques millimètres d'un mélange de PDMS (*poly-diméthylsiloxane*) et de réticulant est coulée sur le wafer de silicium contenu dans une boîte de Petri. L'air dissout dans le PDMS est dégazé dans une cloche à vide. Le mélange thermoréticulable est placé dans un four à 70°C pour être solidifié. Le moule peut alors être détaché du wafer par pelage, le PDMS étant flexible. Le motif complémentaire de celui désiré est obtenu, et une dernière étape est nécessaire.

c. Fabrication de la plaque de verre rugueuse

De la résine optique liquide NOA 61 (*Norland Optical Adhesive*, fourni par Thorlabs) est déposée sur ce moule en PDMS rugueux. Une plaque de verre est ensuite posée sur la surface et la résine est prise en sandwich. La NOA est en mouillage favorable sur le PDMS, et imprègne l'intérieur des rugosités. L'ensemble est placé quelques minutes sous une lampe UV, afin que la résine réticule. Le moule de PDMS est ensuite détaché par pelage, la NOA réticulée restant collée à la plaque de verre. La plaque de verre est alors recouverte d'une mince couche rugueuse, transparente et correspondant au motif désiré.

d. Traitement hydrophile des plaques de NOA

Les surfaces en NOA constituent les parois des cellules de Hele-Shaw, et leur mouillabilité à l'eau savonneuse doit être totale. Pour obtenir une telle mouillabilité, les surfaces sont placées pendant une centaine de minutes dans un four UV/Ozone, suivant le protocole défini par Levaché *et al.*[99][98].

Surfaces obtenues

Les surfaces utilisées dans la suite sont composées de réseaux carrés de piliers cylindriques ou parallélépipédiques. On appelle w la largeur de chaque pilier et s leur espacement (figure 4.3). Chaque surface est réalisée avec une hauteur de textures h homogène, comprise entre 1 et 20 μm . Voici la liste des différentes mailles utilisées, avec $\phi = (w/(w+s))^2$ la fraction surfacique de piliers.

Réseau carré, à piliers parallélépipédiques :

— $w = 180 \mu\text{m}$, $s = 35 \mu\text{m}$, $\phi = 0,70$

— $w = 90 \mu\text{m}$, $s = 35 \mu\text{m}$, $\phi = 0,56$

Réseau carré, à piliers cylindriques :

— $w = 18 \mu\text{m}$, $s = 15 \mu\text{m}$, $\phi = 0,23$

Réseau de rainures parallèles :

(orientées dans la direction de sédimentation de la goutte, ou orthogonalement)

— $w = 15 \mu\text{m}$, $s = 15 \mu\text{m}$, $\phi = 0,50$ (ici $\phi = w/(w+s)$)

De la difficulté d'obtenir des entrefers étroits et uniformes

Pour $e < 400 \mu\text{m}$, il est très difficile d'obtenir des cellules de Hele-Shaw parfaitement parallèles, à la différence des expériences réalisées avec des plaques de verre. En effet, les plaques rugueuses sont réalisées par dépôt d'une couche de résine sur du verre, et cette couche n'a pas une épaisseur parfaitement homogène sur toute la plaque de verre. Les cellules de Hele-Shaw résultent de la mise en parallèle de deux plaques, et ces non-homogénéités "se cumulent", de telle sorte que des défauts de parallélisme existent lorsque le confinement est trop fort. Ces effets se manifestent à travers des trajectoires de gouttes non-rectilignes. Dans ces situations, le rayon d'étalement des gouttes varie également au cours d'une trajectoire, signe de la variation locale de e .

N'étant pas parvenus à atténuer ces effets pour $e < 400 \mu\text{m}$, nous travaillons dans la suite uniquement à $e > 400 \mu\text{m}$. Pour cette gamme de confinements, les gouttes les plus visqueuses

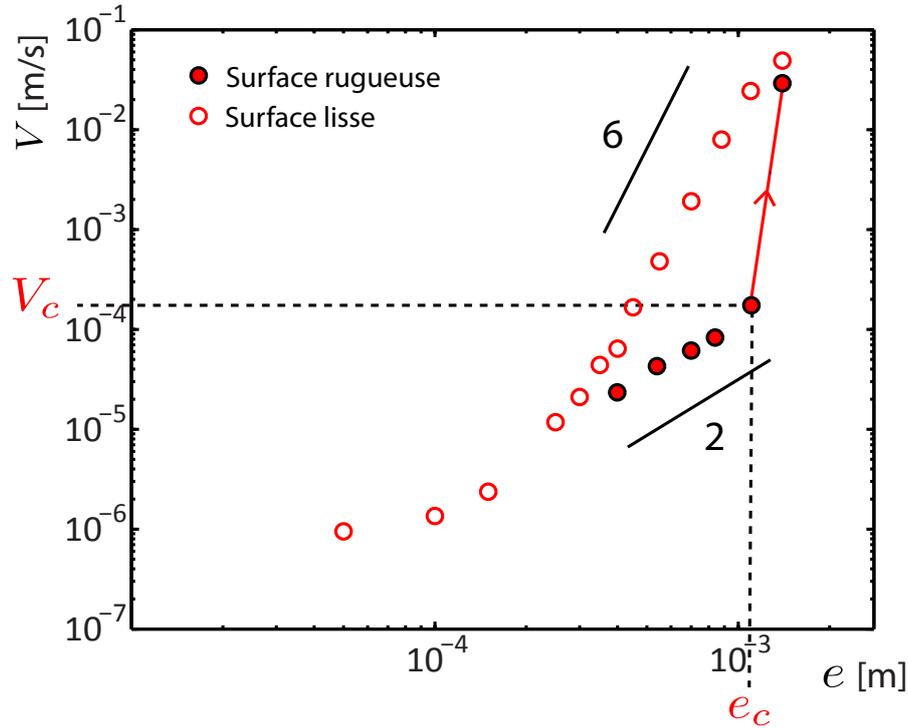


Fig. 4.4 Vitesse des gouttes en fonction de l'espacement e , pour des plaques lisses (cercles vides) et pour des plaques rugueuses (cercles pleins). Toutes les gouttes ont une viscosité $\mu_o = 18000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ et évoluent dans une cellule remplie d'eau de viscosité $\mu_w = 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. Le motif en forêt de piliers des rugosités est ici tel que $w = 180 \mu\text{m}$, $s = 35 \mu\text{m}$ et $h = 4,5 \mu\text{m}$. Un saut de vitesse pour les gouttes en confinement rugueux se produit à une vitesse critique V_c et à une épaisseur de cellule critique e_c (en pointillés).

sont, dans des cellules lisses, caractérisées par le régime "auto-lubrifié" : $V \propto e^6/\mu_w$, comme décrit dans le chapitre 3 (voir aussi les cercles vides sur la figure 4.4).

4.3 Résultats expérimentaux : ralentissement des gouttes

Les courbes tracées reprennent les conventions appliquées au chapitre précédent. Dans la limite des forts confinements ($R > 4e$) la vitesse des gouttes est également indépendante de leur volume, et tous les points qui sont tracés dans la suite respectent cette condition.

La figure 4.4 représente l'évolution de V en fonction de e , pour une huile de viscosité $\mu_o = 18000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, dans une cellule lisse (cercles vides) et dans une cellule rugueuse (piliers, $w = 180 \mu\text{m}$, $s = 35 \mu\text{m}$ et $h = 4,5 \mu\text{m}$). Alors que dans une cellule lisse les gouttes sont caractérisées par le régime $V \propto e^6$, les gouttes sédimentant dans la cellule rugueuse suivent, pour les petits e , un régime plus lent en $V \propto e^2$ que nous appelons par la suite "non-lubrifié" (cette appellation sera rediscutée). Dans ce régime, les vitesses sont systématiquement plus faibles que celles obtenues dans une cellule lisse pour un même e . Lorsque V atteint la vitesse critique V_c , à un confinement critique e_c , un brutal saut de vitesse apparaît et les vitesses

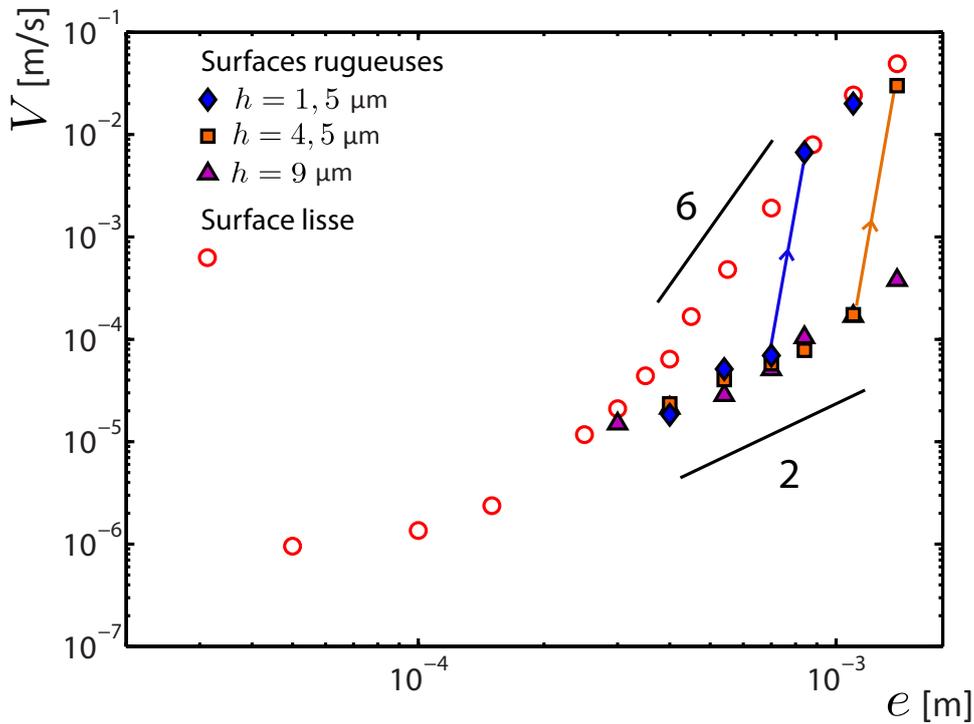


Fig. 4.5 V en fonction de e , pour des plaques lisses (cercles vides) et pour des plaques rugueuses de hauteurs h différentes (symboles pleins). Dans cette expérience, $\mu_o = 18000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ et les surfaces rugueuses sont telles $w = 180 \mu\text{m}$, $s = 35 \mu\text{m}$ ($\phi = 0,70$). La vitesse critique des gouttes augmente avec la hauteur h . Pour les rugosités les plus hautes, aucune transition n'est observée dans la gamme des paramètres explorée, et le régime "non-lubrifié" perdure

mesurées au-delà rejoignent celles mesurées dans le cas lisse.

Deux régimes différents sont ainsi mis en évidence, et séparés par une transition particulièrement marquée. Sur la figure 4.4, l'augmentation de l'espacement e entre les plaques de 1050 à 1200 μm (+15% à peine) fait bondir la vitesse des gouttes de plus de deux ordres de grandeur.

Pour une fraction de piliers donnée ($w = 180 \mu\text{m}$, $s = 35 \mu\text{m}$ et $\phi = 0,70$ ici), l'influence de la hauteur des textures h est bien illustrée par la figure 4.5, obtenue pour une viscosité de goutte $\mu_o = 18000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. La vitesse de transition V_c est une fonction croissante de h . Pour les valeurs de h les plus grandes ($h \geq 9 \mu\text{m}$), aucune transition n'est observée dans la gamme de paramètres explorée. Pour des textures trop hautes, la dynamique des gouttes d'huile est donc uniquement caractérisée par le régime "non-lubrifié", et les gouttes sont toujours significativement ralenties, en comparaison avec la surface lisse.

Pour une cellule rugueuse fixée (ici à $w = 180 \mu\text{m}$, $s = 35 \mu\text{m}$ et $h = 4,5 \mu\text{m}$), l'influence de la viscosité de l'huile est illustrée par la figure 4.6. Dans le régime "non-lubrifié", la vitesse des gouttes décroît avec la viscosité de l'huile, à e donné. Les vitesses de transition V_c pour chacune des valeurs de μ_o sont assez proches. Comme le montre la figure 4.6, une

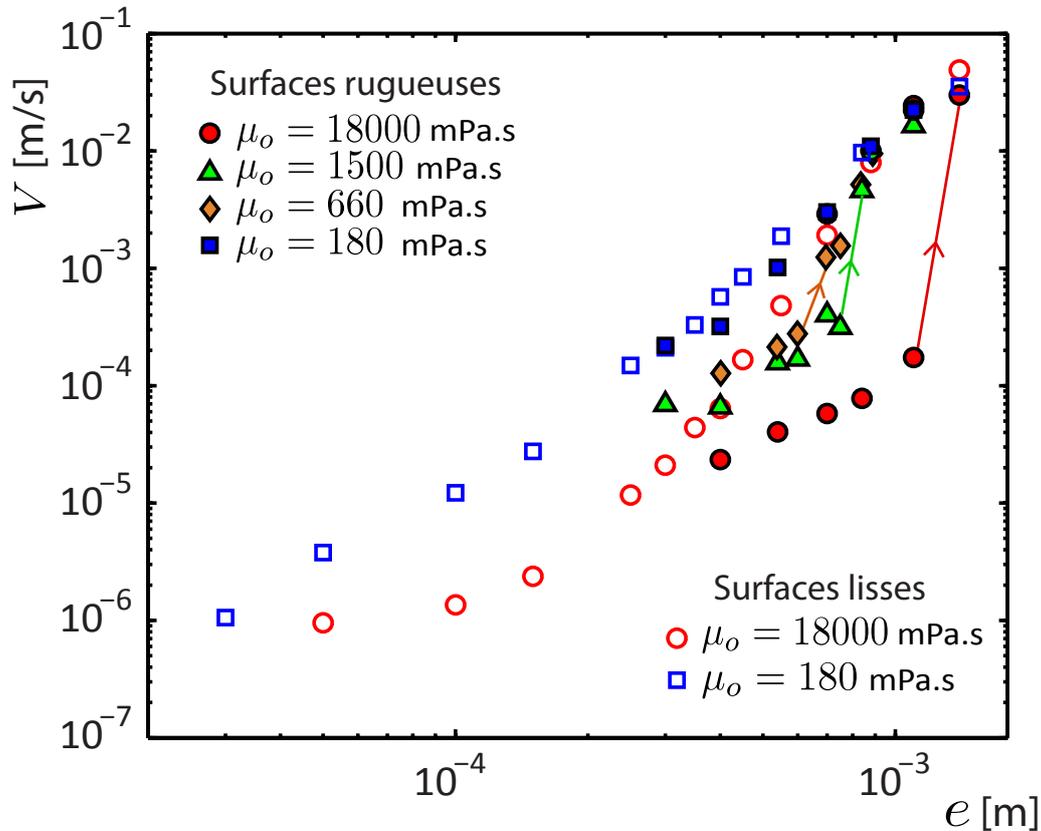


Fig. 4.6 Pour le même motif de rugosité que sur la figure 4.4 ($w = 180 \mu\text{m}$, $s = 35 \mu\text{m}$, $h = 4,5 \mu\text{m}$), graphe $V(e)$ avec des huiles de viscosités différentes ($\mu_o = 18000$ mPa.s; $\mu_o = 1500$ mPa.s; $\mu_o = 660$ mPa.s; $\mu_o = 180$ mPa.s). Les dynamiques sur surfaces lisses sont également représentées pour les huiles $\mu_o = 180$ mPa.s et $\mu_o = 18000$ mPa.s (symboles vides).

augmentation de μ_o de deux ordres de grandeurs aboutit à la diminution de V_c d'un facteur 2 seulement, et à une augmentation de e_c d'un facteur 2 environ.

4.4 Modélisation

Le chapitre 3 illustre la forte dépendance de la dynamique de gouttes très visqueuses avec l'épaisseur des films de lubrification les séparant des parois. La présence de rugosités sur les parois perturbe très fortement cette dynamique, comme l'illustrent les résultats présentés jusqu'ici. La présence de textures micrométriques perturbe en effet fortement le mécanisme de création du film de lubrification, dont l'épaisseur peut être comparable à la taille des rugosités. Pour modéliser cet effet spectaculaire, nous présentons d'abord les travaux de Seiwert *et al.*[150] portant sur le *dip-coating* de plaques texturées.

4.4.1 Dip-coating de plaques rugueuses

Expériences et résultats

L'expérience consistant à tirer une plaque verticale hors d'un bain de liquide mouillant, historiquement analysée par Landau, Levich [91] et Derjaguin [53] (surnommée LLD par la suite) est régie par la même physique que l'expérience de Bretherton décrite dans le chapitre 3. Une plaque immobile dans un bain de liquide mouillant est caractérisée par la présence d'un ménisque statique de fluide, dont la taille est égale à la longueur capillaire. La remontée à vitesse constante de la plaque hors du bain conduit, par entraînement visqueux, au dépôt d'un film de liquide d'épaisseur t sur la plaque. Cette épaisseur est limitée par la tension de surface, résistant à l'étirement de l'interface, et est caractérisée par la loi de LLD : $t_{LLD} \sim l_c Ca^{2/3}$, où l_c est la longueur capillaire. Cette loi est semblable à celle de Bretherton : à la friction visqueuse épaississante s'oppose la tension de surface amincissante.

Jacopo Seiwert *et al.*[150] étudie l'influence de rugosités de taille contrôlée sur l'épaisseur déposée. Leurs résultats, résumés sur la figure 4.7, montrent que l'épaisseur déposée n'est pas une fonction strictement croissante du nombre capillaire Ca . Pour des valeurs de Ca inférieures à une valeur critique Ca_c , seul l'intérieur des rugosités est rempli d'huile et l'épaisseur déposée t est donc égale à la hauteur h des textures. Le liquide étant mouillant, l'intérieur des textures est en effet spontanément imprégné par capillarité. Pour $Ca > Ca_c$ en revanche, une épaisseur supplémentaire est déposée au-dessus des textures. Aux plus grandes valeurs de Ca , t suit asymptotiquement la loi de dépôt de LLD et l'influence des rugosités devient négligeable. La brutalité de la transition de dépôt à Ca_c est ici illustrée par la figure 4.7c, où l'épaisseur $t - h$ déposée au-dessus des rugosités est tracée en fonction de Ca . Cette épaisseur, nulle lorsque $Ca < Ca_c$, tend vers t_{LLD} pour $Ca \gg Ca_c$.

Modèle de Seiwert *et al.*[149][150]

Pour l'expérience classique de LLD sur une surface lisse, la condition de non-glissement aux parois impose une vitesse de fluide égale à celle de la paroi. La présence de rugosités induit un glissement relaxant cette condition aux limites. Seiwert *et al.*[149][150] assimilent cette paroi composite à une épaisseur h de liquide de viscosité égale à $\mu_p = \alpha\mu$. Le paramètre α est purement géométrique et tient compte de la dissipation visqueuse induite par les écoulements d'un fluide de viscosité μ dans une forêt de piliers de hauteur h , de largeur w et espacés d'une distance s (Ishino *et al.*[80]). En ordre de grandeur, α s'écrit :

$$\alpha \sim 1 + \left(\frac{h}{w+s} \right)^2 \quad (4.1)$$

Le modèle de Seiwert *et al.* prédit un nombre capillaire critique d'entraînement Ca_c défini par l'expression suivante :

$$Ca_c = \alpha^{-3/4} \left(\frac{h}{l_c} \right)^{3/2} \quad (4.2)$$

Cette formule ajuste parfaitement leurs données expérimentales, pour différentes valeurs de h , μ et s . Elle n'a toutefois été validée que dans la limite des faibles fractions de piliers $\phi \leq 0,1$.

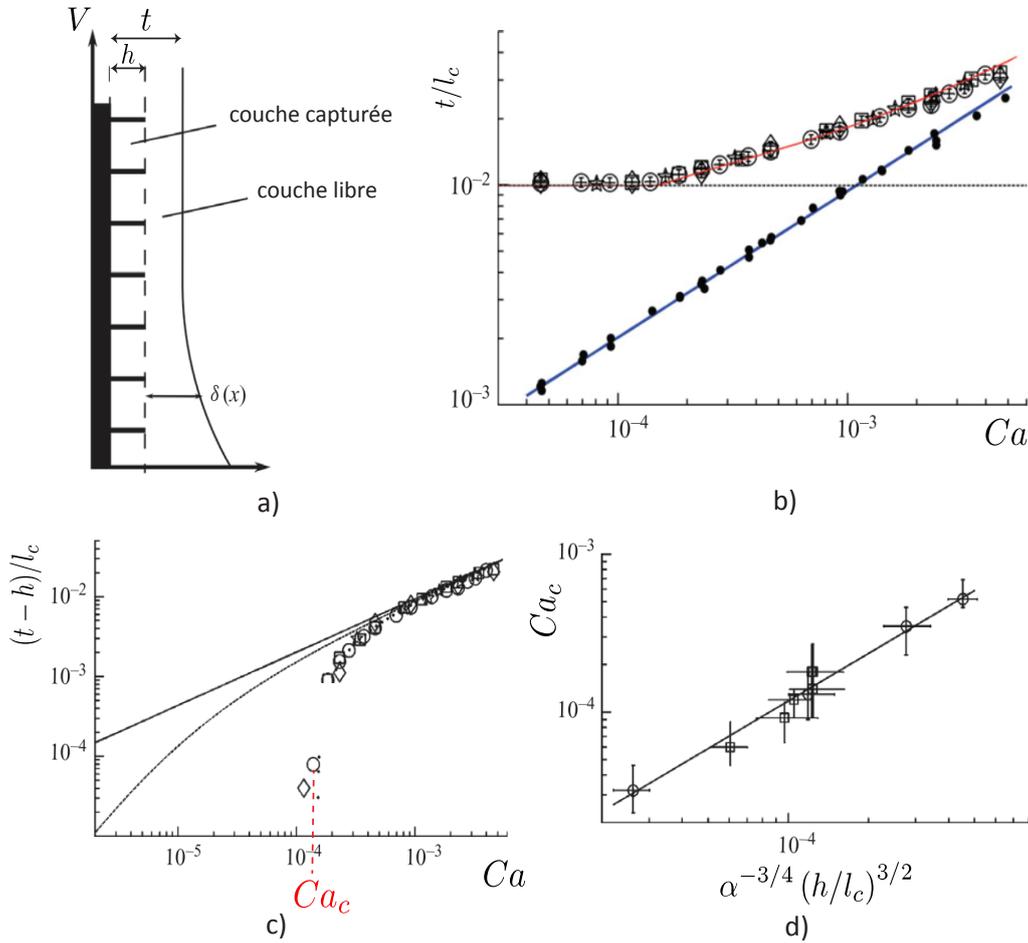


Fig. 4.7 Figures adaptées de Seiwert *et al.*[150] a) Schéma de l'expérience : une plaque texturée d'une faible fraction surfacique ($\phi < 0,1$) de piliers micrométriques est tirée à vitesse V hors d'un bain d'huile silicone de viscosité μ et de tension de surface γ . L'épaisseur des rugosités est appelée h et l'épaisseur déposée est notée t . b) t/l_c est tracée en fonction du nombre capillaire $Ca = \mu V/\gamma$ pour une surface texturée, avec l_c la longueur capillaire. À faible valeur de Ca , l'épaisseur déposée est strictement égale à la hauteur des piliers : $t = h$. Au-dessus d'une valeur critique Ca_c (ici de l'ordre de 10^{-4}), l'épaisseur t tend vers l'épaisseur déposée sur une surface lisse t_{LLD} . c) Le même graphe en coordonnées logarithmiques est représenté avec un offset : $(t-h)/l_c$ est tracé en fonction de Ca . Le caractère extrêmement brusque de la transition de dépôt à $Ca = Ca_c$ est mis en évidence : en dessous de Ca_c , aucun film n'est déposé sur les piliers. d) Le nombre capillaire critique Ca_c est tracé en fonction du modèle (équation 4.2) $\alpha^{-3/4} (h_p/l_c)^{3/2}$, où α est un paramètre géométrique : $\alpha = 1 + (h/(w+s))^2$. Pour nos surfaces, $\alpha \simeq 1$ car les piliers que nous utilisons ont un faible rapport d'aspect ($h < s$).

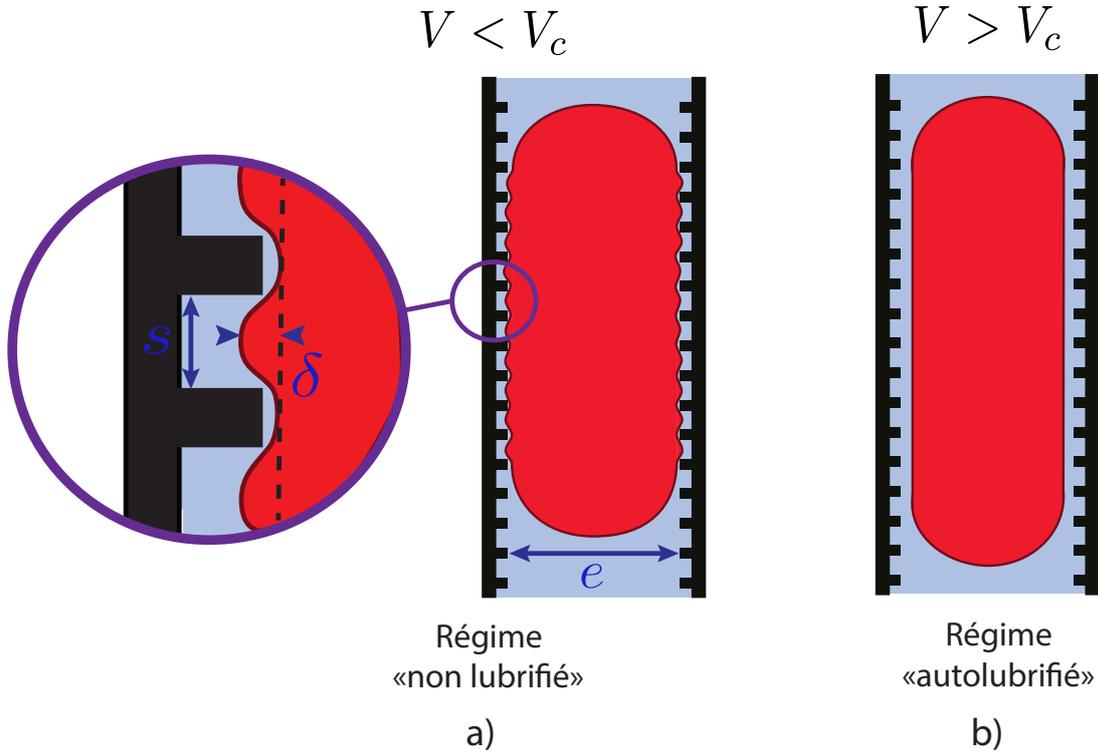


Fig. 4.8 a) Pour une goutte n'ayant pas atteint la vitesse critique V_c , aucun film n'est déposé au-dessus des rugosités. La goutte est alors comprimée dans les textures par la pression capillaire, et la dissipation est répartie entre le volume de la goutte, le film dans les rugosités micrométriques et le film de Van der Waals au-dessus des piliers. b) Lorsque $V > V_c$, la goutte dépose un film supplémentaire au-dessus des piliers qui l'affranchit de toute déformation substantielle de son interface. La goutte est alors dans le régime auto-lubrifié caractéristique des confinements lisses.

L'analogie entre les expériences de LLD et de Bretherton étant parfaitement valable pour des substrats lisses, elle est poursuivie dans la suite pour les substrats rugueux. Le modèle de Seiwert *et al.* est donc adapté à nos expériences de dynamique de gouttes.

4.4.2 Application à la sédimentation de gouttes.

Dans nos expériences, le paramètre de contrôle est l'espacement e entre les plaques et la vitesse V est la variable de sortie. Seiwert *et al.* travaillent au contraire à vitesse imposée et le paramètre de sortie est l'épaisseur déposée t .

La physique sous-tendant les deux expériences est néanmoins la même. C'est la raison pour laquelle nous raisonnons par la suite comme si nous imposons la vitesse de la goutte, afin de déterminer quel régime de friction contrôle sa dynamique. On parlera donc par la suite de vitesse critique V_c pour la transition de régime, et non d'espacement critique entre les plaques e_c .

Scénario

Nous apportons dans un premier temps une explication qualitative au brutal saut de vitesse observé dans les expériences.

À faible vitesse, aucun film de lubrification n'est déposé au-dessus des rugosités et $t = h$. Le nombre capillaire Ca est en effet inférieur à la valeur critique correspondant à l'équation 4.2. Les gouttes sont alors comprimées par la pression capillaire à l'intérieur des rugosités, comme l'illustre la figure 4.8a. L'interface est déformée, et l'huile forme des protrusions de profondeur δ entre les piliers. La pression constante dans la goutte impose une continuité de la courbure :

$$\delta/s^2 \sim 1/e \quad (4.3)$$

Ces protrusions donnent naissance à des gradients de vitesse dans le volume de la goutte durant sa mise en mouvement. La dissipation visqueuse se localise alors dans la phase la plus visqueuse. Elle est donc substantiellement amplifiée par rapport à un confinement lisse sans protrusion, pour lequel la dissipation visqueuse se localise dans les films d'eau très peu visqueux. L'augmentation de e diminue toutefois la pression capillaire, diminuant d'autant la profondeur des protrusions δ (équation 4.3). Cette diminution de δ avec l'augmentation de e explique la croissance de V avec e^2 dans le régime "non-lubrifié", comme nous le discutons plus en détails dans la suite.

Au-dessus d'un nombre capillaire critique $Ca_c = \mu_w V_c / \gamma$ semblable à celui défini par Seiwert *et al.*, un film est déposé au-dessus des rugosités. L'interface film-goutte retrouve une certaine planéité caractéristique des confinements lisses (figure 4.8b). La dissipation visqueuse est localisée dans les films de lubrification peu visqueux. La mobilité des gouttes est alors très grande et rejoint le comportement observé entre des parois lisses.

Confrontation du modèle de Seiwert *et al.* aux expériences.

Nous comparons maintenant la vitesse critique prédite par le modèle de Seiwert *et al.* à deux couches liquides à celle que l'on mesure expérimentalement. Dans nos expériences, les rugosités ont un rapport d'aspect faible $h < (s+w)$, et le préfacteur $\alpha = 1 + (h/(s+w))^2 \simeq 1$. La viscosité effective de la couche d'eau savonneuse emprisonnée dans les rugosités est donc égale à la viscosité de l'eau savonneuse μ_w . En appliquant le modèle développé par Seiwert *et al.* à nos expériences, la vitesse critique V_c^S est celle qui serait nécessaire à une goutte évoluant dans un confinement lisse pour qu'un film d'épaisseur égale à la hauteur des textures soit déposé, soit : $e/2(\mu_w V_c^S / \gamma)^{2/3} = h$. Cela permet de définir la vitesse critique de transition prédite par le modèle à deux couches liquides de Seiwert *et al.* :

$$V_c^S = \frac{\gamma}{\mu_w} \left(\frac{2h}{e} \right)^{3/2} \quad (4.4)$$

Remarquons toutefois que cette expression de V n'est pas explicite dans nos expériences, car e est relié à V dans le régime non-lubrifié. Nous revenons sur cet aspect par la suite.

Seiwert *et al.* n'observent pas de dépendance de Ca_c avec la fraction de piliers. Leurs expériences sont systématiquement réalisées à fraction de piliers faible ($\phi < 0,10$). Dans nos expériences, pour une surface à fraction de piliers donnée (ici $\phi = 0,7$), cette vitesse critique est confrontée aux mesures V_c^{exp} sur la figure 4.9, pour des hauteurs de piliers h différentes, et pour des viscosités d'huile et d'eau (modifiée par ajout de glycérol) différentes. La loi

d'échelle est confirmée sur près de deux décades : $V_c \propto \gamma/\mu_w (2h/e)^{3/2}$. Les vitesses critiques mesurées sont pourtant 15 fois plus faibles que ce qui est prédit. La vitesse nécessaire aux gouttes pour se détacher des rugosités est donc plus faible lorsque la fraction de piliers est grande. Ce résultat est conforme à l'intuition. Pour les grandes valeurs de la fraction solide ϕ , l'effet de la paroi est plus fort et les contraintes visqueuses sont plus élevées pour une vitesse donnée. Le dépôt d'un film émergeant des textures se fait ainsi à une vitesse critique modérée.

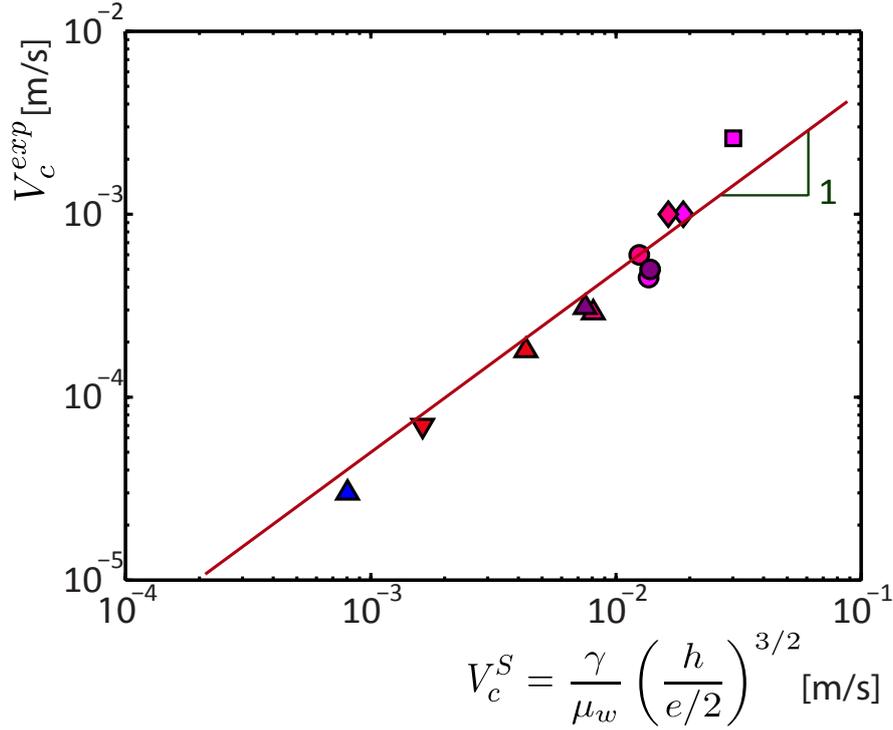


Fig. 4.9 Vitesse critique expérimentale en fonction du critère $V_c^S = \gamma/\mu_w (2h/e)^{3/2}$ pour une surface telle que $w = 190 \mu\text{m}$ et $s = 35 \mu\text{m}$, à différentes valeurs de h , μ_o et μ_w , en coordonnées logarithmiques. Les données sont en accord qualitatif avec l'équation 4.4 sur environ deux décades. Le triangle bleu représente une expérience réalisée à $\mu_o = 18000 \text{ mPa.s}$, $h = 4,5 \mu\text{m}$ et $\mu_w = 8 \text{ mPa.s}$. Les triangles pointant vers le haut correspondent à $h = 4,5 \mu\text{m}$, ceux pointant vers le bas à $h = 1,5 \mu\text{m}$, les cercles à $h = 9 \mu\text{m}$, les losanges à $15 \mu\text{m}$ et le carré à $h = 20 \mu\text{m}$. La couleur bleue correspond à $\mu_o = 18000 \text{ mPa.s}$ et $\mu_w = 8 \text{ mPa.s}$ (l'eau est viscosifiée avec du glycérol), alors que les autres couleurs sont obtenues pour $\mu_w = 1 \text{ mPa.s}$ et $\mu_o = 18000 \text{ mPa.s}$ (rouge), $\mu_o = 1500 \text{ mPa.s}$ (violet), $\mu_o = 660 \text{ mPa.s}$ (rose) et $\mu_o = 180 \text{ mPa.s}$ (magenta).

Influence de la fraction de piliers

Afin de sonder l'influence de la fraction de piliers, celle-ci a été variée de 0,23 à 0,70, et la vitesse critique a été mesurée pour un grand nombre de hauteur de rugosités h et de

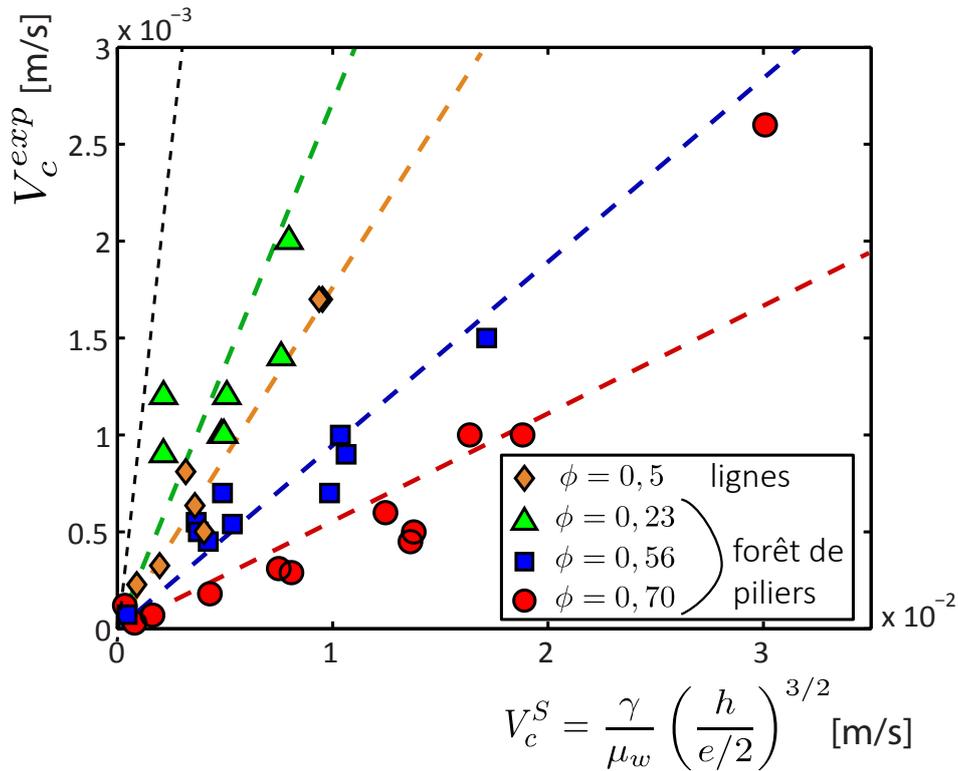


Fig. 4.10 Vitesse critique mesurée expérimentalement V_c^{exp} en fonction de V_c^S , la vitesse prédite par Seiwert *et al.* (équation 4.4) pour différentes fractions de piliers ϕ . La droite $y = x$ conforme au modèle est tracée en pointillés noir. Les vitesses critiques mesurées expérimentalement sont toutes plus lentes que celles prédites par l'équation 4.4. Pour une valeur de ϕ fixée, les données sont toutefois compatibles avec la loi d'échelle. L'augmentation de ϕ entraîne une diminution de V_c , signe de l'amplification de la friction dans le ménisque favorisant la déformation de l'interface et le dépôt du film.

viscosités d'huile μ_o .

Les résultats sont tracés sur la figure 4.10. Les données expérimentales de V_c sont confrontées au critère du modèle à deux couches de Seiwert *et al.* pour des fractions surfaciques ϕ différentes. Nos expériences sont toutes réalisées à $\phi > 0,23$ et mettent en évidence l'influence prononcée de la fraction de piliers sur la vitesse de transition. Lorsque ϕ augmente, la vitesse critique V_c décroît. La dépendance de V_c avec la fraction de piliers constitue une différence majeure par rapport aux résultats obtenus par Seiwert *et al.*[150]. Il est toutefois remarquable de constater que la loi d'échelle $V_c \propto \gamma/\mu_o (2h/e)^{3/2}$ est cohérente avec les données expérimentales, en dehors même du domaine de validité prévu par le modèle à deux couches.

Modèle empirique

Le modèle à deux couches liquides de Seiwert *et al.* ne tient pas compte de la fraction de piliers, et n'est donc valide que lorsque ϕ est très faible. Considérant l'ensemble « piliers+couche liquide emprisonnée » comme un seul liquide de viscosité μ , ce modèle n'est pour le moment pas en mesure de prendre en compte le surplus de dissipation induit par le passage du ménisque de la goutte au-dessus des piliers. Cette remarque nous encourage à adapter le modèle à deux couches en tenant compte de la fraction de piliers et de la dissipation visqueuse liée au frottement du ménisque d'eau sur le haut des piliers. Ce travail n'a pas encore été réalisé, et reste à poursuivre. Nous pouvons toutefois proposer une formule empirique pour tenir compte de l'influence de ϕ , afin de fournir des éléments prédictifs. Bien que ne s'appuyant pas sur de solides arguments physiques, elle a pour objectifs :

1. d'ajuster les données expérimentales
2. d'englober les deux limites que sont $V_c^* \rightarrow V_c^S$ lorsque $\phi \rightarrow 0$ et $V_c^* \rightarrow 0$ lorsque $\phi \rightarrow 1$
3. de fournir un complément au modèle de Seiwert *et al.*, très couramment utilisé pour imprégner des plaques rugueuses dans des conditions où ϕ n'est pourtant pas négligeable, notamment dans le domaine des LITS.

Une première candidate pour cette formule est :

$$V_c^* = (1 - \phi) \frac{\gamma}{\mu_w} \left(\frac{h}{e_c/2} \right)^{3/2} \quad (4.5)$$

Elle englobe les deux limites de V_c aux valeurs extrêmes de ϕ , et regroupe convenablement les données expérimentales (figure 4.11) sans les aligner pour autant sur une courbe maîtresse. Cette correction à la loi de dépôt de Seiwert *et al.* est un premier pas en attendant des résultats théoriques plus avancés.

La transition vers un régime auto-lubrifié étant désormais comprise, il est nécessaire de revenir au régime "non-lubrifié" afin de comprendre la raison pour laquelle le saut de vitesse est si brusque à la transition. Nous revenons donc sur la dynamique des gouttes lorsque leur vitesse est inférieure à V_c .

4.4.3 Loi de friction à faible vitesse

Ce régime est plus complexe à modéliser que ceux rencontrés au chapitre précédent. L'interface entre la goutte et le film de lubrification n'est pas plane, et le film de lubrification n'est pas homogène sur toute la surface. Au-dessus des plots, son épaisseur n'est pas connue, mais probablement de l'ordre de quelques nanomètres, stabilisée par les forces de van der Waals (figure 4.8). Au-dessus des interstices entre les plots, l'épaisseur est égale à la hauteur h entre les piliers. Cette situation composite ne peut être prise en compte par une simple égalité des contraintes visqueuses à l'interface, comme nous avons pu le faire dans le chapitre précédent.

Elle est analogue à celle rencontrée dans la dynamique de gouttes sur des surfaces super-hydrophobes (figure 4.2c). Les travaux portant sur les longueurs de glissement sur ces surfaces prennent généralement comme conditions aux limites une condition de non-glissement sur le

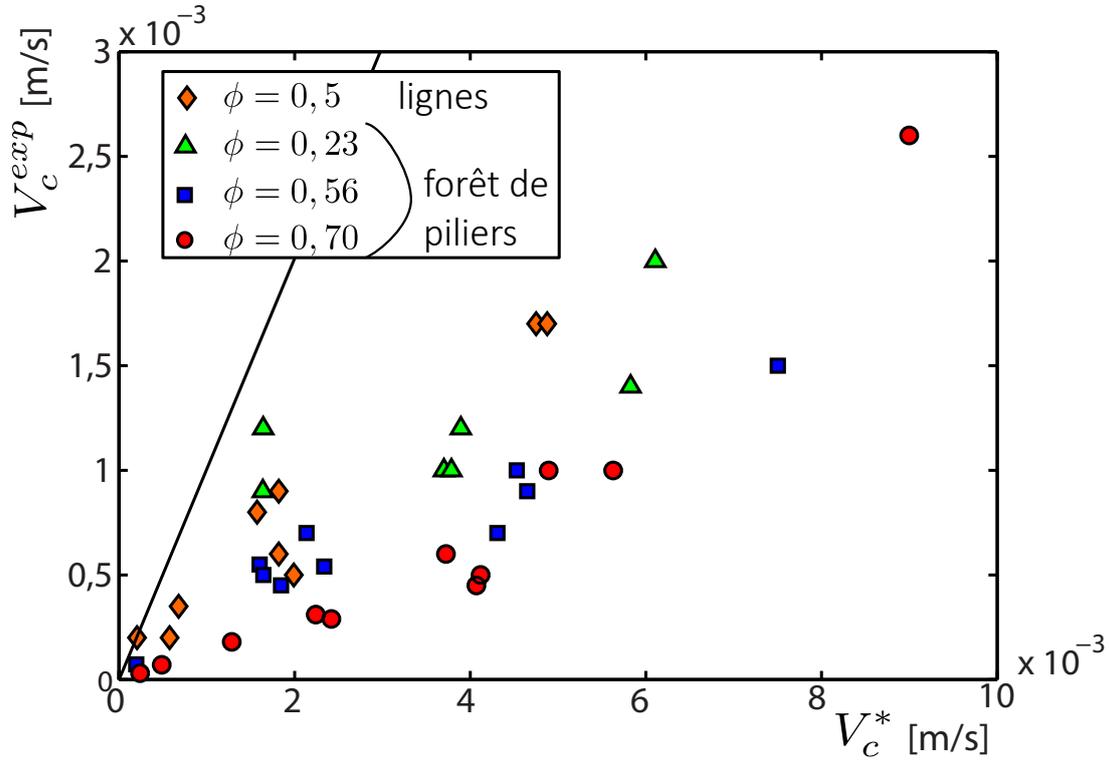


Fig. 4.11 Vitesse critique mesurée expérimentalement en fonction de la formule empirique 4.5. Cette formule permet de mieux regrouper les données de la figure 4.10. Sa valeur est avant tout prédictive, et elle contient les deux limites physiques de V_c à grands et petites valeurs de ϕ . On remarquera toutefois que la valeur prédite (en trait plein noir) est légèrement supérieure à celle obtenue.

haut des piliers solides, et une condition de contrainte nulle au-dessus des interstices contenant de l'air. Les longueurs de glissement ainsi obtenues offrent généralement des résultats satisfaisants. Des progrès ont pu être réalisés en prenant en compte la dissipation visqueuse non-nulle dans la couche d'air. Les travaux de Ybert et al. [180] fournissent une liste complète des différents cas qu'un opérateur peut rencontrer.

Nous n'avons pas eu le temps d'étudier en détails ce régime « non-lubrifié », et la pertinence des longueurs de glissement pour le décrire. Il semblerait néanmoins que les travaux de Ybert *et al.* [180] soient tout à fait adaptables à notre situation. Une différence importante est cependant à noter : la condition aux limites au-dessus des plots n'est pas une condition de non-glissement, car un film d'eau nanométrique (au moins) est systématiquement présent. L'approche proposée par Ybert *et al.* permet tout de même d'introduire un glissement partiel au-dessus des piliers, et c'est une perspective encourageante pour la suite de ces travaux de thèse.

Une différence supplémentaire avec nombre de situations traitées dans la littérature est également liée à la présence d'une protrusion au niveau de l'interface. La goutte est en effet en surpression capillaire par rapport à l'eau, et est comprimée dans les textures (figure 4.8a). La pression capillaire P_c est de l'ordre de γ/e . L'amplitude δ de la protrusion d'huile entrant

dans les textures est alors proportionnelle à la pression capillaire, et suit la règle suivante : $\delta \sim s^2/e$, où s est la largeur typique entre les piliers. Cette protrusion décroît donc avec l'augmentation de e . En calculant la puissance dissipée par un écoulement de Stokes autour d'une portion de sphère de rayon de courbure s^2/δ , Ybert *et al.* parviennent à se ramener à une condition de glissement effective le long d'une interface plane. La longueur de glissement sature alors au rayon de courbure des protrusions si la condition suivante est respectée : $\delta/s^2 > \mu_w/(\mu_o h)$. Dans nos expériences, cette condition est respectée dans le cas de l'huile la plus visqueuse.

La longueur de glissement est donc proportionnelle à s^2/δ c'est-à-dire à l'espacement e . La loi de friction s'écrit alors en ordre de grandeur : $F_f \sim \mu_o V R^2/e$. Cette expression conduit à la même loi d'échelle que celle de l'expression de la force de friction dans le cas d'un écoulement de Poiseuille dans la goutte. La vitesse s'exprime alors :

$$V \sim \frac{\Delta \rho g e^2}{\mu_o} \quad (4.6)$$

Cette expression est confirmée expérimentalement : $V \propto e^2$. La figure 4.12 représente la vitesse mesurée V adimensionnée par la vitesse de Poiseuille $V_{Pois} = \Delta \rho g e^2/(12\mu_o)$. À des vitesses inférieures à V_c , les vitesses adimensionnées sont indépendantes de e , ce qui confirme le régime $V \propto e^2$. Ces vitesses sont supérieures à l'unité, ce qui indique un glissement de la goutte. En réécrivant l'équation 4.6 de manière plus formelle avec une longueur de glissement l_g à déterminer, cela donne :

$$V \simeq \frac{\Delta \rho g e (e + 2l_g)}{12\mu_o} \quad (4.7)$$

La vitesse adimensionnée tracée en figure 4.12 s'écrit alors :

$$V/V_{Pois} \simeq \frac{e(e + 2l_g)}{e^2} \simeq 1 + 2l_g/e \quad (4.8)$$

En utilisant les résultats de la figure 4.12, cela donne pour l'huile de viscosité $\mu_o = 18000$ mPa.s une longueur de glissement qui vaut $l_g \simeq 4,5e$, soit quelques millimètres. Pour l'huile de viscosité $\mu_o = 1500$ mPa.s, on a $l_g \simeq 1,5e$ et pour $\mu_o = 180$ mPa.s, on a $l_g \simeq 0,5e$ (pour cette huile peu visqueuse, le régime $V \propto e^2$ est toutefois difficile à distinguer).

Bien que ce régime restreigne nettement la mobilité des gouttes par rapport à un confinement lisse, les longueurs de glissement obtenues sont tout de même millimétriques. Affubler ce régime du qualificatif « non-lubrifié » est donc peut-être un peu sévère. Dans la communauté des surfaces superhydrophobes, des longueurs de glissements de quelques centaines de microns sont qualifiées de « géantes » (Lee *et al.*[96]; Luu & Forterre[109]). Les longueurs de glissements que nous mesurons sont donc plus grandes d'un ordre de superlatif, dans l'absolu. Mais elles sont dérisoires par rapport aux longueurs de glissements mesurées dans un confinement lisse au chapitre 3, qui pouvaient atteindre le mètre ! L'appellation « non-lubrifié » retrouve donc un peu de son sens : tout est relatif.

Ces longueurs de glissement sont donc compatibles avec la loi d'échelle $l_g \sim e$ proposée par Ybert *et al.*, et les ordres de grandeurs sont également cohérents. C'est donc un encouragement à poursuivre dans cette direction à la suite de la thèse. Nous discutons dans la conclusion des raisons qui font de ce dispositif un outil unique de mesure de longueurs de glissements.

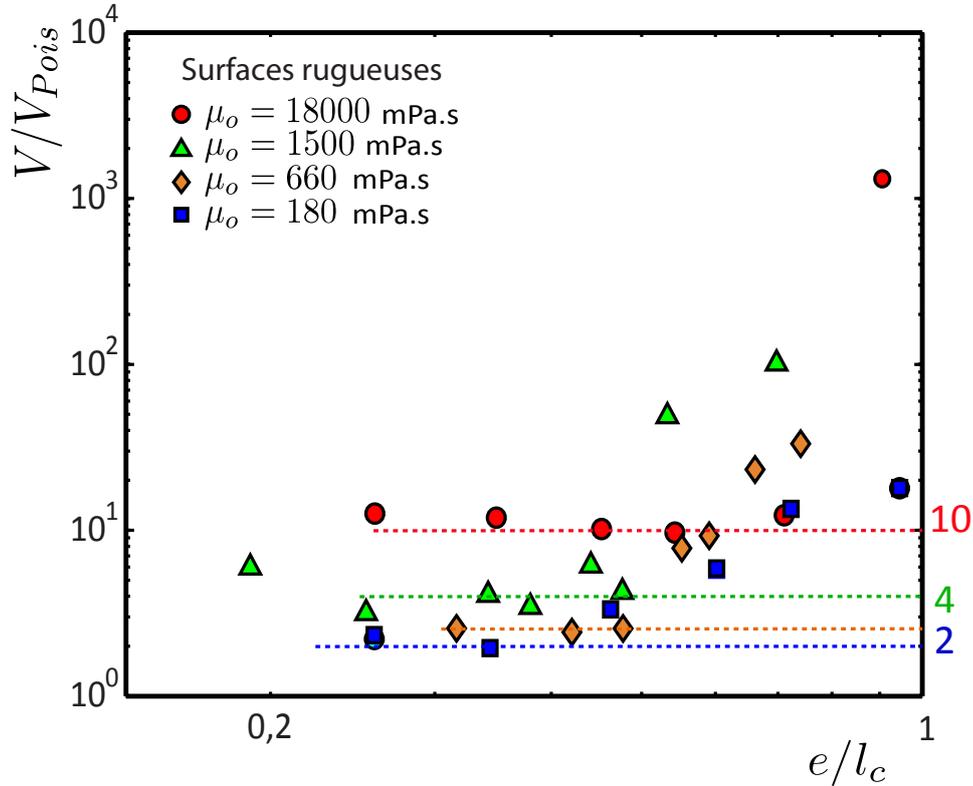


Fig. 4.12 Données tirées de la figure 4.6, en ne gardant que celles correspondant à des surfaces rugueuses. Vitesse des gouttes adimensionnée par la vitesse appelée dans le chapitre précédent $V_{Pois} = \Delta\rho g e^2 / (12\mu_o)$. Ces vitesses adimensionnées sont supérieures à l'unité, preuve que les rugosités permettent une plus grande mobilité qu'en l'absence de film (mouillage partiel).

4.4.4 Loi d'échelle pour V_c

Nous remarquons précédemment que la formule de la vitesse critique 4.4 n'était pas exprimée explicitement, une dépendance en V étant dissimulée dans la valeur de e . Ayant désormais obtenu empiriquement une loi d'échelle pour V dans le régime "non-lubrifié" en fonction de e , nous pouvons exprimer explicitement V_c . En ignorant sa dépendance en ϕ , on peut écrire : $V_c \sim (h/e)^{3/2} \gamma / \mu_w$. On fait l'hypothèse que la longueur de glissement s'écrit $l_g = 4,5e$ pour $\mu_o = 18000$ mPa.s, quelle que soit μ_w . Elle sera vérifiée expérimentalement dans la suite (figure 4.13). L'injection de l'équation 4.7 dans l'équation de la vitesse critique 4.4 donne alors :

$$\frac{\Delta\rho g e_c^2}{\mu_o} \sim \frac{\gamma}{\mu_w} \left(\frac{h}{e_c} \right)^{3/2} \quad (4.9)$$

où e_c est l'épaisseur critique de transition. L'épaisseur critique peut alors être exprimée de la manière suivante :

$$e_c \sim l_c^{4/7} h^{3/7} \left(\frac{\mu_o}{\mu_w} \right)^{3/7} \quad (4.10)$$

où l_c est la longueur capillaire : $l_c = \sqrt{\gamma/(\Delta\rho g)}$. La vitesse critique exprimée de manière explicite s'obtient en remplaçant e par e_c dans l'équation 4.4 :

$$V_c \sim \frac{\gamma}{\mu_o^{3/7} \mu_w^{4/7}} \left(\frac{h}{l_c} \right)^{6/7} \quad (4.11)$$

Dans la limite où la longueur de glissement dépend peu de la viscosité de l'eau, la vitesse critique décroît donc en $\mu_w^{-4/7}$.

4.5 Bilan

Comme l'introduction l'a rappelé, les rugosités sont utilisées dans un large spectre d'applications concrètes pour introduire du glissement. Dans ce chapitre nous montrons qu'au contraire, les rugosités peuvent diminuer très fortement la mobilité de gouttes visqueuses et non-mouillantes, parfois de plusieurs ordres de grandeur.

4.5.1 Augmentation de la friction globale induite par le glissement

Il n'est pourtant pas absurde d'affirmer que les rugosités induisent un glissement plus fort que dans un confinement lisse. Si aucun film n'est déposé au-dessus des textures pour la gamme de vitesse $V < V_c$, c'est précisément parce que les rugosités induisent du glissement. Le coût énergétique lié à la déformation de l'interface permettant le dépôt d'un film est payé par le travail de la friction visqueuse à l'avant de la goutte. La présence des rugosités limite la friction visqueuse dans la région du ménisque d'avancée, qui ne peut plus déformer l'interface et déposer un film en dessous d'une certaine vitesse critique.

Le glissement à l'avant de la goutte, bien réel, entraîne donc la compression de la goutte dans les rugosités (figure 4.8) et une forte augmentation de la dissipation visqueuse par rapport à un confinement lisse. Ces confinements rugueux permettent donc d'énoncer ce paradoxe, valable pour des gouttes "pancakes" très visqueuses en confinement rugueux : *plus la friction à l'avant de la goutte est grande, plus la friction globale résistant au mouvement de la goutte est réduite*. Afin d'illustrer ce paradoxe, il convient d'augmenter la friction à l'avant de la goutte et de montrer que la mobilité est ainsi augmentée. Pour ce faire, la viscosité de l'eau μ_w est augmentée.

4.5.2 Augmenter la viscosité de l'eau pour augmenter la vitesse des gouttes !

La solution d'eau savonneuse est rendue plus visqueuse par ajout de glycérol. Avant de détailler les conséquences physiques de cette augmentation de viscosité, le protocole expérimental est rapidement décrit.

Remarque expérimentale

Pour obtenir un mélange de viscosité $\mu_w = 8$ mPa.s, un mélange contenant 50% de glycérol, 45% d'eau, et 5% de PAIC en masse est réalisé. Une mesure par la méthode de la goutte

pendante confirme que ce changement de viscosité se fait sans modification significative de la tension de surface. Comme la masse volumique du glycérol est supérieure à celle de l'eau, le mélange des deux liquides aboutit à une densité intermédiaire ($\rho_w = 1120 \text{ kg/m}^3$ ici). La valeur de la différence $\Delta\rho$ est donc divisée par deux environ, par rapport à des huiles sédimentant dans de l'eau pure. Pour que la force motrice soit comparable dans les deux solutions (eau et eau/glycérol), il faut donc incliner le dispositif d'un angle de 45° pour les cellules remplies d'eau pure (cercles rouges vides sur la figure 4.13). Les forces motrices étant similaires, toute différence de vitesse est alors uniquement due à une friction visqueuse différente.

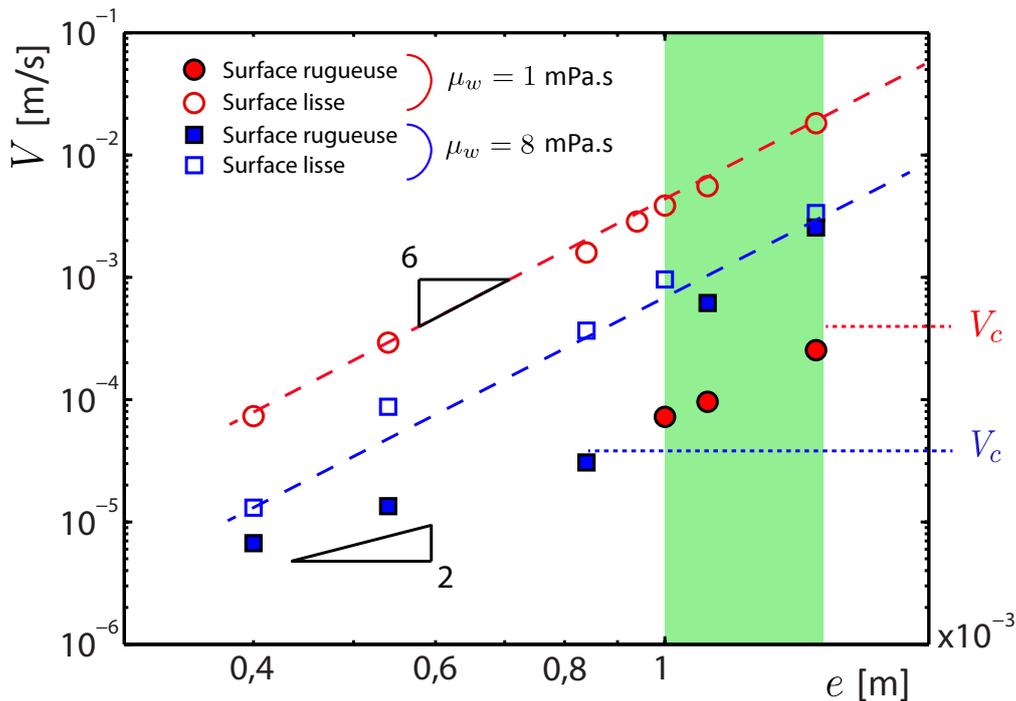


Fig. 4.13 Vitesse en fonction de l'espacement e , pour quatre situations à force motrice équivalente et viscosité $\mu_o = 18000 \text{ mPa.s}$. Les cercles vides rouges correspondent à une cellule inclinée de 45° remplie d'eau, avec des parois lisses. Les cercles pleins rouges à la même cellule composée de plaques rugueuses ($w = 180 \mu\text{m}$, $s = 35 \mu\text{m}$, $h = 4,5 \mu\text{m}$). Les carrés vides bleus correspondent à une cellule lisse remplie de la solution eau-glycérol ($\mu_w = 8 \text{ mPa.s}$), et les carrés pleins bleus à la même cellule rugueuse que pour les cercles pleins rouges, remplie de la solution eau-glycérol. Dans la zone verte, les gouttes d'huiles avancent dix fois plus rapidement dans un environnement huit fois plus visqueux !

Résultats

Pour une cellule de Hele-Shaw lisse, la vitesse des gouttes de viscosité $\mu_o = 18000 \text{ mPa.s}$ sédimentant dans le mélange eau/glycérol est divisée par 8 par rapport à une cellule remplie

d'eau pure, comme le montrent les symboles vides rouges et bleus de la figure 4.13. En effet, le rapport $m = \mu_w e / (6\mu_o b) \ll 1$ et la dissipation est entièrement localisée dans les films de lubrification. C'est donc sans surprise que des films de lubrification plus visqueux freinent davantage les gouttes.

Ce résultat, conforme à l'intuition est en revanche complètement battu en brèche par l'introduction de rugosités. Pour une surface à piliers telle que $w = 180 \mu\text{m}$, $s = 35 \mu\text{m}$ ($\phi = 0,70$) et $h = 4,5 \mu\text{m}$, deux régimes sont également observés pour les deux valeurs de μ_w : un régime "non-lubrifié" à petite vitesse, pour lequel $V \propto e^2 / \mu_o$, et un régime autolubrifié pour lequel $V \propto e^6 / \mu_w$.

Le régime « non-lubrifié » n'est pas caractérisé par une dépendance très forte de la viscosité de l'eau μ_w , et les vitesses sont quasiment superposées pour $V < V_c$. La vitesse de transition est en revanche plus faible lorsque μ_w est plus visqueux (équation 4.11), comme le confirme la transition qui ne se produit que pour les gouttes évoluant dans le mélange eau-glycérol (figure 4.13). Les gouttes évoluant dans l'eau restent caractérisées par le régime non-lubrifié.

Sur la gamme $1000 \mu\text{m} < e < 1500 \mu\text{m}$ (zone verte sur la figure 4.13), les gouttes qui évoluent dans un mélange eau-glycérol sont donc dix fois plus rapides que celles évoluant dans l'eau huit fois moins visqueuse !

Ceci est une confirmation saisissante du fait que le glissement à l'avant de la goutte conduit à son freinage. En augmentant la viscosité du fluide extérieur, la friction à l'avant de la goutte est plus forte. Une vitesse moins importante est donc nécessaire pour déformer son interface et déposer un film l'affranchissant des textures. En définitive on peut conclure que plus la friction est augmentée à l'avant de la goutte, plus la friction globale s'appliquant sur la goutte est réduite, et plus la mobilité est forte. Le paradoxe de ces rugosités est ainsi joliment confirmé.

Remarque additionnelle : Si les expériences avaient pu être réalisées à des espacements plus grands que $1500 \mu\text{m}$, les gouttes évoluant dans l'eau auraient atteint V_c et se seraient elles aussi affranchies des textures en rejoignant le régime autolubrifié. Les vitesses auraient alors été les mêmes que sur des plaques lisses et les résultats conformes à l'intuition auraient été retrouvés : les gouttes auraient avancé moins vite dans un environnement plus visqueux.

4.5.3 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre que la présence de rugosités peut significativement ralentir la dynamique de gouttes très visqueuses et confinées, en comparaison à un confinement lisse. Dans un confinement lisse, le dépôt de films de lubrification à l'avant de la goutte permet une lubrification de l'huile très visqueuse et une localisation de la dissipation visqueuse dans les films d'eau. Dans cette géométrie de *crêpe* (ou *pancake*), la friction globale est dominée par la dissipation dans les films de lubrification, la friction visqueuse à l'avant de la goutte n'ayant comme seul rôle (et pas des moindres) de déformer le ménisque afin de d'épaissir le film de lubrification, ce qui tranche avec la dynamique de bulles et de mousses pour lesquelles la contribution principale à la friction globale provient de ces ménisques (Cantat[27]; Viola *et al.*[170]). Par l'introduction de rugosités à la paroi, du glissement apparaît qui réduit la friction visqueuse à l'avant de la goutte, en comparaison avec une paroi lisse. Cette diminution de la friction visqueuse inhibe la déformation de l'interface nécessaire au dépôt d'un film

de lubrification. La goutte très visqueuse se retrouve alors confinée par la pression capillaire contre les rugosités, ce qui aboutit à l'apparition de protrusions à sa surface (figure 4.8a) responsables de l'apparition de gradients de vitesse dans son volume. La dissipation est alors localisée dans la phase la plus visqueuse, ce qui explique la très forte perte de mobilité des gouttes. Au-dessus d'une vitesse critique V_c , la friction à l'avant de la goutte devient suffisante pour déformer le ménisque et déposer un film. La goutte s'affranchit alors des textures et son interface devient plane. La dissipation visqueuse se localise dans les films de lubrification, et la dynamique devient égale à celle caractérisée dans le régime autolubrifié du chapitre 3. Ce saut qualitatif de la loi de friction explique la nette discontinuité de vitesse mesurée.

Pour illustrer le fait que c'est bien le peu de friction concédé dans ses ménisques d'avancée qui permet à la goutte d'augmenter sa vitesse par diminution de la friction globale, nous montrons qu'une goutte peut aller près de dix fois plus rapidement en évoluant dans un milieu huit fois plus visqueux. Cette situation physique est donc à l'origine de phénomènes très paradoxaux et contre-intuitifs liés à l'interdépendance entre la friction dans le volume des films et de la goutte qui fixe la vitesse, et la friction dans les ménisques d'avancée de la goutte qui fixent l'épaisseur du film de lubrification.

4.6 Perspectives

Nous discutons enfin des applications que la découverte de cette dynamique pourrait laisser imaginer.

4.6.1 Microfluidique et biomédical

Pour mesurer la tension de vésicules en biologie, des déformations contrôlées de la membrane peuvent être suscitées par des variations du confinement [125] et notre dispositif peut également être intéressant pour ce type de mesures. Les vitesses critiques permettraient en effet de remonter directement à la tension de la vésicule, car plus sa tension est forte, plus la vésicule est difficile à déformer.

De nombreuses études ont été motivées par la modélisation de la perte de charge liée au transport de globules rouges dans les vaisseaux sanguins, dont les parois sont parsemées de filaments [44, 92, 93]. Les globules rouges ont en effet une taille légèrement inférieure au diamètre de certains capillaires sanguins, et cela pose un intéressant problème d'interactions hydrodynamiques entre le globule pouvant se déformer (différemment d'une goutte néanmoins) et les parois rugueuses.

4.6.2 Longueurs de glissement

Comme discuté précédemment, le dispositif expérimental utilisé dans ce chapitre est un formidable outil pour les mesures de longueur de glissement. Nous le justifions par plusieurs de ses caractéristiques :

- La viscosité de l'eau présente dans les rugosités peut être facilement modifiée sur plus de deux ordres de grandeur, contrairement à l'air présent dans les surfaces superhydrophobes. La viscosité de l'huile peut aussi être variée sur deux ordres de grandeurs,

ce qui est encourageant pour les caractérisations de lois d'échelle.

- La densité des huiles est plus forte que celle de l'eau ce qui permet un contrôle de la vitesse par la pesanteur. Les expériences sont ainsi fortement facilitées par rapport à des expériences par contrôle en pression en microfluidique.
- Paradoxalement, la saturation de l'interface huile/eau par des tensioactifs permet de réduire l'influence des gradients de concentration le long de l'interface. Peaudecerf *et al.* [122] ont en effet récemment prouvé qu'une diminution significative de la longueur de glissement généralement mesurée dans des canaux microfluidiques est à mettre sur le compte de gradients *de Marangoni* dus à l'inévitable présence de polluants dans les expériences. Ces polluants s'adsorbent très favorablement à l'interface eau/air de grande tension de surface et sont susceptibles de rigidifier les interfaces cisailées.
- Les effets des protrusions sur les longueurs de glissement sont mesurables par ajustement de la pression capillaire dans la goutte en modifiant le confinement e .

Nous n'avons considéré ici que des expériences de sédimentations de gouttes confinées sur des parois rugueuses. Armelle Keiser et Alexandra Byba, dans l'équipe de David Quéré, ont de leur côté réalisé des expériences de sédimentation de gouttes d'huile non-confinées sur des plans inclinés rugueux. La nette diminution de la pression capillaire dans la goutte due à l'absence de confinement leur permet de mesurer des longueurs de glissement ne saturant pas à la profondeur des protrusions.

4.6.3 Considérations rhéologiques et pétrolières

Nous analysons les résultats obtenus dans ce chapitre avec la même perspective rhéologique qu'au chapitre précédent. Lorsque le taux de cisaillement de l'écoulement est inférieur à une valeur critique, la viscosité équivalente du système s'écrit : $\mu_{eq} \sim \mu_o (e + l_g) / l_g$, où l_g est la longueur de glissement, qui dépend de l'espacement e , du rapport des viscosités μ_o / μ_w et de la fraction de piliers. À notre connaissance, une si brutale rhéofluidification n'a jamais été mentionnée dans la littérature, et c'est une perspective supplémentaire de ce travail de thèse : l'obtention de régimes « violemment » rhéofluidifiants dans des expériences de rhéologie standard.

Les roches pétrolifères sont recouvertes de rugosités micro- et nanométriques (Morrow [115]). Nous avons montré que les rugosités peuvent très fortement impacter la dynamique de gouttes non-mouillantes. Les conclusions du chapitre précédent concernant les applications pétrolières du travail sur la dynamique de gouttes dans un milieu poreux lisse nécessitent donc d'être révisées. Si les vitesses des gouttes sont supérieures à la vitesse critique (équation 4.5), alors les rugosités ne jouent aucun rôle significatif. La viscosité équivalente pour corriger la loi de Darcy est alors la même que dans un confinement lisse (chapitre 3) et correspond au régime rhéofluidifiant. Si en revanche les vitesses sont inférieures à la vitesse critique, la perte de charge augmente fortement par rapport à un confinement lisse. Le régime rhéofluidifiant mis en évidence au chapitre 3 est en effet complètement inhibé et la viscosité équivalente employée pour corriger l'équation de Darcy s'exprime $\mu_{eq} \sim \mu_o (e + l_g) / l_g$.

Comme discuté en perspectives du chapitre 3, l'utilisation de polymères viscoélastiques dans l'eau d'injection pour augmenter les contraintes à l'avant de la goutte (De Ryck & Quéré [49]) et déposer des films plus épais permettrait d'inhiber davantage l'influence des rugosités sur la dynamique. L'ajout de tensioactifs tend également à diminuer la tension de

surface et rendrait plus précoce la transition de régime.

Chapitre 5

Étalements fleuris de Marangoni

Les travaux présentés dans ce chapitre ont été réalisés conjointement avec Hadrien Bense, et ont bénéficié de discussions régulières et éclairantes avec Pierre Colinet. L'expérience a été montrée par Gustavo Gutiérrez et Andrea Calzadilla en juin 2007 lors d'un séminaire café au laboratoire. Gustavo nous a malheureusement quittés en décembre 2017.

5.1 Introduction

Une instabilité interfaciale est décrite et caractérisée dans ce chapitre. Celle-ci met en jeu l'étalement capillaire d'une goutte binaire composée d'eau et d'alcool sur un bain d'huile. L'évaporation de l'alcool crée des gradients de tension de surface ayant pour conséquence l'apparition d'écoulements de Marangoni. Avant de détailler l'expérience, un court préambule décrivant les phénomènes d'étalement capillaire est apporté. La notion d'écoulements de Marangoni est également introduite.

5.1.1 Étalements

Lorsqu'une goutte en mouillage total est déposée sur un solide, elle s'étale spontanément sous l'effet de la capillarité (Voinov [173]; Tanner [161]; De Gennes [46]; Bonn *et al.*[19]). La dynamique de l'étalement est régie par un équilibre entre force capillaire et friction dans la ligne de contact à la périphérie. Cette friction s'oppose très fortement à l'étalement, car la contrainte visqueuse diverge à la ligne de contact (Huh & Scriven[78]; Snoeijer & Andreotti [157]). Le rayon d'étalement R de la goutte évolue alors très lentement : $R \propto t^{1/10}$ [173][161].

Lorsqu'une goutte en mouillage total est déposée sur un bain d'un second liquide non-miscible, un étalement se produit également. La dynamique est en revanche très différente, car le bain de liquide lubrifie la ligne de contact et annule la singularité de la contrainte visqueuse. Clara Vernay fournit dans sa thèse [168] une revue des différents travaux effectués dans le domaine, et met en évidence des dynamiques d'étalement variées dépendant notamment de l'épaisseur du bain et de sa viscosité. Deux comportements asymptotiques peuvent alors être suivis par le rayon, tous plus rapides que sur un substrat solide : $R \propto t^{3/4}$ sur un bain profond (Foda & Cox[61]; Bergeron & Langevin[14]) ou $R \propto t^{1/2}$ sur un bain peu profond (Ahmad & Hansen[3]; Cormier *et al.*[40]).

Les forces motrices responsables de l'étalement d'une goutte sur un substrat solide et sur un bain liquide sont analogues. La différence de dynamique très marquée entre les deux

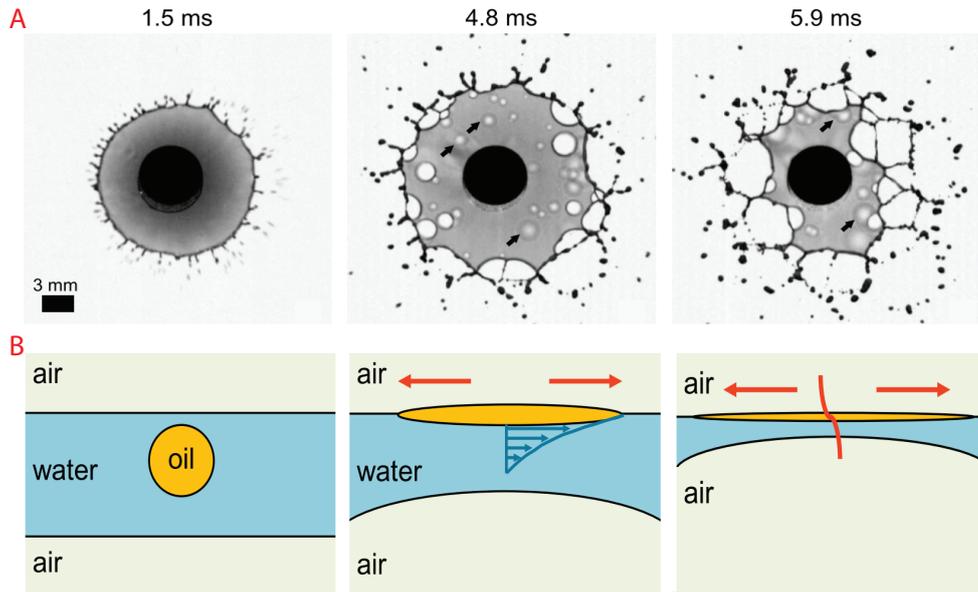


Fig. 5.1 Figures tirées de la thèse de Clara Vernay[168]. A. Lorsqu'un film mince d'émulsion d'huile dans l'eau est formé lors de l'impact d'une goutte sur une paroi horizontale, des trous peuvent spontanément se former et déclencher un dé-mouillage. B. Ce phénomène s'explique par l'arrivée à l'interface eau/air de gouttes d'huile en mouillage total. Leur étalement par capillarité induit un amincissement du film d'eau, susceptible de provoquer la nucléation de trous.

situations est principalement due à la dissipation visqueuse, qui peut être localisée dans la ligne de contact ou dans le bain. La présence d'un bain de liquide permet la répartition de l'écoulement sur des échelles de taille plus grandes, car c'est tout le bain qui est cisailé. Cette répartition de l'écoulement est joliment illustrée par l'instabilité analysée par Vernay *et al.*[169], décrite succinctement en figure 5.1.

Des travaux ont également mis en évidence des étalements capillaires sur des solides qui peuvent être accélérés[63, 57], ralentis[167] voire même complètement arrêtés[34] par des gradients de tension de surface à la surface de la goutte (Fournier & Cazabat [63] 1992; Fanton & Cazabat [57]; Tsoumpas *et al.*[167]; Cira *et al.*[34]).

5.1.2 Gradients de tension de surface et écoulements Marangoni

Des différences de tension de surface le long de l'interface entre deux fluides engendrent des contraintes *de Marangoni* qui induisent des écoulements et peuvent permettre la manipulation de fluides. Ces différences de tension de surface peuvent avoir pour origine des inhomogénéités de température : on parle alors de contraintes de Marangoni thermiques. En chauffant localement par un laser, Baroud *et al.*[11] (2007) manipulent des gouttes dans des canaux microfluidiques. Miralles *et al.*[113] (2014) parviennent à stabiliser des mousses en s'opposant à leur drainage par l'application de gradients thermiques.

Les différences de tension de surface peuvent également avoir pour origine des inhomogénéités de concentration en soluté ou en tensioactif. On parle alors de contraintes de Ma-

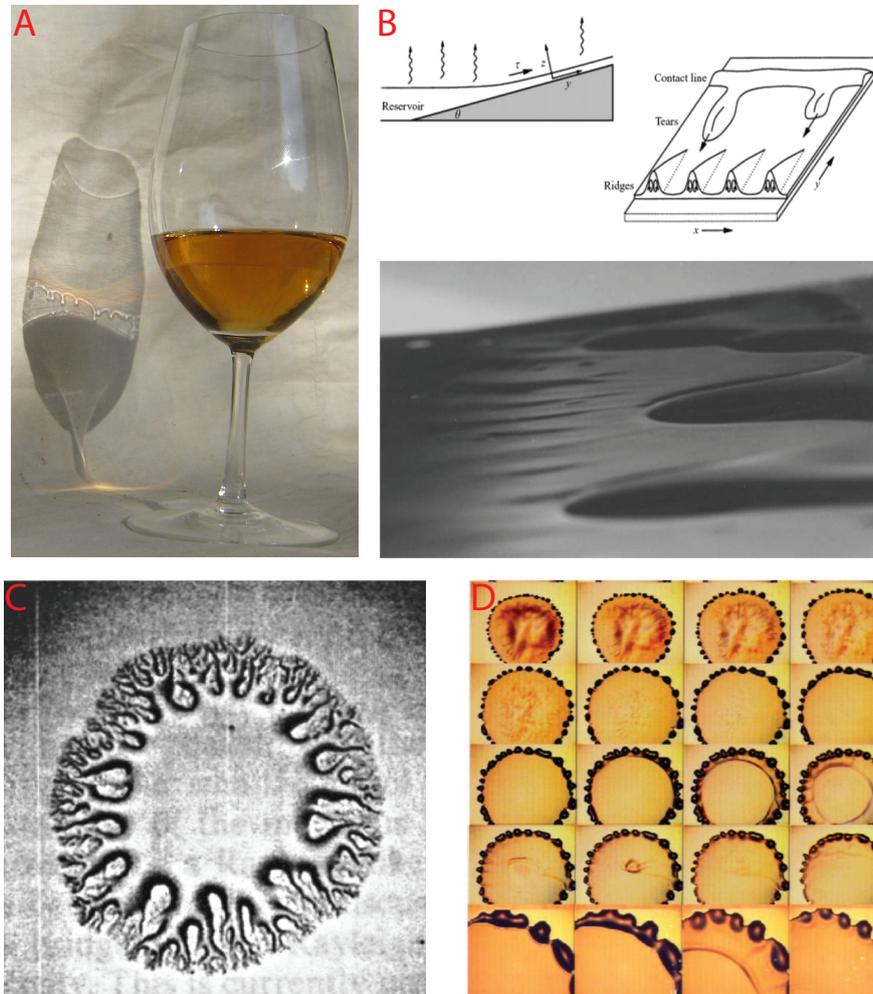


Fig. 5.2 Différentes instabilités déclenchées par des écoulements Marangoni. A. Larmes de vin dans un verre de vin blanc, observées par ombroscopie (Page Wikipedia *The tears of wine*). B. Vues, schématisées et photographiée, de biais et zoomée sur quelques doigts de l'instabilité des larmes de vin. Figure tirée de Hosoi & Bush[74]. C. Photographie, tirée de Matar & Troian[111], d'un étalement d'une goutte de tensioactifs et d'éthylène glycol sur un film mince d'eau. D. Photographies issues de Gotkis *et al.*[67] montrant l'étalement instable d'une goutte d'eau et d'alcool, dont le diamètre est de l'ordre de 5mm.

rangoni solutales. Elles peuvent aboutir à l'autopropulsion d'objets, tel le "bateau-camphre" de Nakata *et al.*[118], ou de gouttes, comme l'ont montré Dos Santos & Ondarçuhu [54]. Les contraintes de Marangoni interfaciales sont également à l'origine de la rigidification des interfaces eau/air chargées en tensioactifs (Quéré [127]; Champougny *et al.*[28]). Elles favorisent ainsi la formation et la stabilité des films de savon (Mysels *et al.*[117] 1959; Seiwert *et al.*[151]).

Enfin, les contraintes de Marangoni sont le moteur de nombreuses instabilités interfaciales. La plus célèbre est probablement l'instabilité des *larmes du vin* (Fournier & Cazabat[63]; Hosoi & Bush[74]). Lorsqu'un verre contenant du vin est délicatement agité, le balancement du liquide conduit au dépôt de films minces sur les parois. Ces films, initialement uniformes, se déstabilisent rapidement et forment des doigts régulièrement espacés de plusieurs millimètres (figure 5.2ab). Pour comprendre ce phénomène, réduisons le vin à un simple mélange binaire d'eau et d'alcool. L'alcool est plus volatil que l'eau, et son évaporation modifie la concentration locale du mélange. L'évaporation étant limitée par la diffusion de la vapeur émise dans l'air, elle est donc plus rapide en haut des films qu'en bas, où la proximité du réservoir de vin sature l'air en vapeurs d'alcool. La concentration en alcool s'affaiblit ainsi plus rapidement en haut du film. La tension de surface de l'alcool étant plus faible que celle de l'eau, un gradient de tension de surface s'établit. La tension de surface du film est plus forte en haut, ce qui aboutit à la remontée de liquide par un gradient de Marangoni solutal, contre la pesanteur. Il s'accumule en haut du film dans un bourrelet qui se déstabilise lorsque sa masse est trop importante, formant ces larmes si caractéristiques.

Cet exemple populaire illustre une grande classe d'instabilités de lignes de contact initiées par des gradients de tension de surface, pour lesquelles Craster & Matar[43] fournissent une revue complète. Deux exemples supplémentaires, tirés de Gotkis *et al.*[67] et Matar & Trojan[111], sont illustrés en figure 5.2cd.

Dans la littérature, la majorité des instabilités mettant en jeu des gradients de tension de surface a été étudiée sur des supports solides. Par analogie avec ce qui a été décrit pour les étalements de gouttes, il est prévisible que la présence d'un support liquide modifie fortement les phénomènes et leur dynamique.

Dans cette optique, nous revisitons dans ce chapitre l'instabilité des larmes du vin, en étudiant l'évolution d'une goutte binaire d'eau et d'alcool déposée sur un bain d'huile de tournesol.

5.2 Expériences et caractérisation

5.2.1 Expériences : notations et premières observations

Une boîte de Pétri circulaire de rayon 7 cm est remplie d'huile de tournesol sur une épaisseur centimétrique H . Sur ce bain d'huile, une goutte de volume Ω de quelques μL d'un mélange d'eau et d'isopropanol est déposée. Du bleu de méthylène est ajouté à la solution pour augmenter le contraste optique. La fraction volumique en isopropanol du mélange est notée ϕ_0 .

On observe expérimentalement que si ϕ_0 est inférieur à une valeur critique $\phi_c \simeq 0,37$, la goutte forme une lentille immobile flottant à la surface du bain. À l'inverse si $\phi_0 > \phi_c$, la goutte s'étale à la surface du bain. Après quelques secondes d'étalement, le rayon R atteint une valeur maximale R_{max} de l'ordre de la dizaine de centimètres. À la périphérie

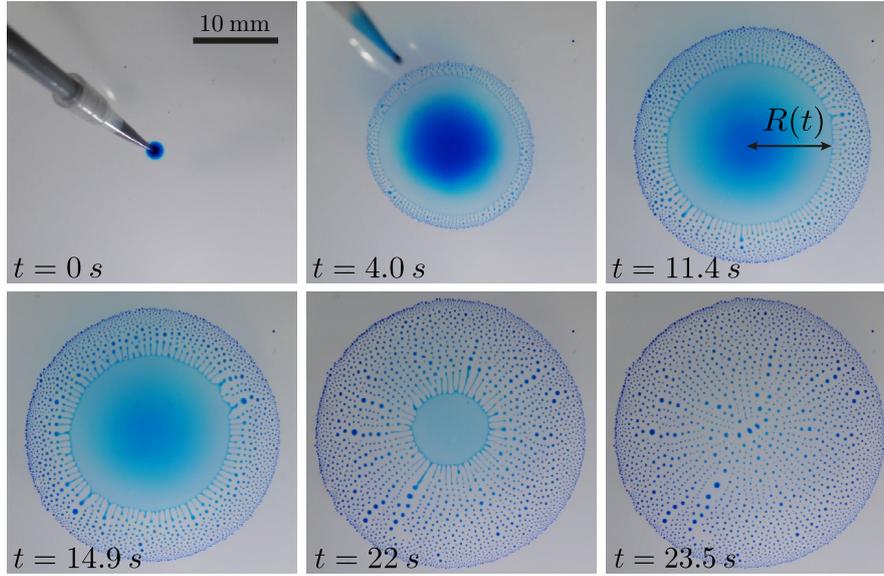


Fig. 5.3 Série de photographies d'une expérience vue de haut. Ici, $H = 0,7\text{mm}$, $\phi_0 = 0,4$, $\Omega = 100\mu\text{L}$.

de la goutte, un bourrelet apparaît et des gouttelettes sont formées et éjectées radialement, comme le montre la série de photographies de la figure 5.3. Cette situation d'un rayon d'étalement quasi-constant, accompagné de l'éjection de gouttelettes à la périphérie, est maintenue quelques secondes comme l'illustre la figure 5.4 traçant le rayon R en fonction du temps t pour différentes conditions expérimentales. Après quelques secondes, la goutte centrale se rétracte tout en continuant l'éjection radiale de gouttelettes à sa périphérie. L'expérience se termine au bout d'un temps t_{exp} de l'ordre de quelques dizaines de secondes. La distribution des gouttelettes à la surface du bain est alors axisymétrique. Une vidéo explicative du phénomène, produite par Le Projet Lutétium, est disponible sur internet[108].

La figure 5.4, montre que les rayons et temps caractéristiques de l'expérience R_{max} et t_{exp} augmentent avec la fraction du mélange en alcool ϕ_0 . Ce sont également des fonctions croissantes du volume initial de la goutte Ω_0 . L'augmentation de l'épaisseur H du bain entraîne l'augmentation de R_{max} , mais s'accompagne à l'inverse de la diminution de la durée de l'expérience, comme l'illustre la figure 5.5.

5.2.2 Condition d'étalement

L'expérience met en jeu trois phases fluides : l'huile, l'air et le mélange eau-alcool. Chacune des tensions interfaciales est mesurée par la méthode de la goutte pendante. L'étalement d'une goutte sur un bain liquide est contrôlé par la valeur du paramètre d'étalement S :

$$S = \gamma_{oa} - (\gamma_{mo} + \gamma_{ma}) \quad (5.1)$$

où γ_{oa} , γ_{mo} et γ_{ma} représentent, respectivement, les tensions interfaciales des interfaces huile/air, mélange/huile et mélange/air. S compare les énergies de surface des deux configurations représentées en figure 5.6a : une goutte de mélange reposant à la surface du bain

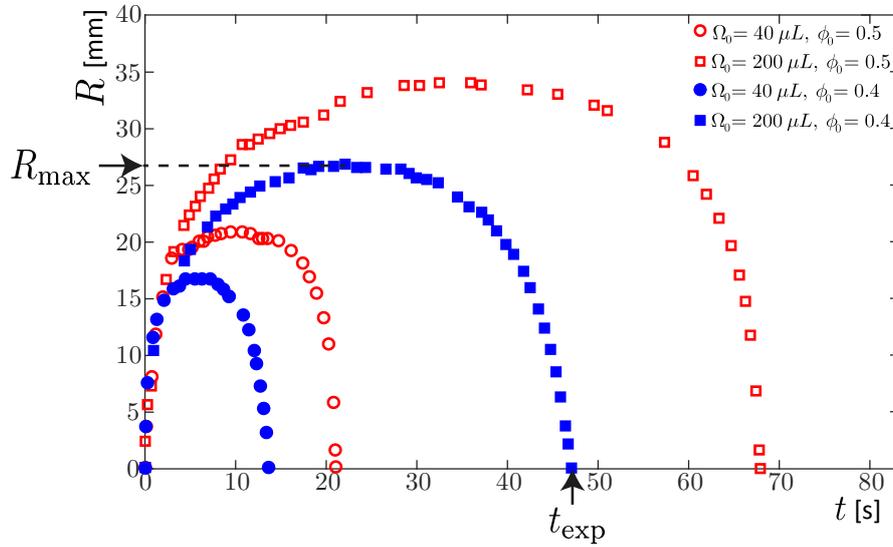


Fig. 5.4 Rayon d'étalement R en fonction du temps t , pour des valeurs de ϕ_0 égales à 0,4 (en bleu) et 0,5 (en rouge), pour des volumes Ω_0 de $40 \mu L$ (cercles) et $200 \mu L$ (carrés). R_{\max} est défini comme le rayon maximal atteint par la goutte centrale, et t_{\exp} comme la durée totale d'une expérience jusqu'à rétraction totale de la goutte centrale.

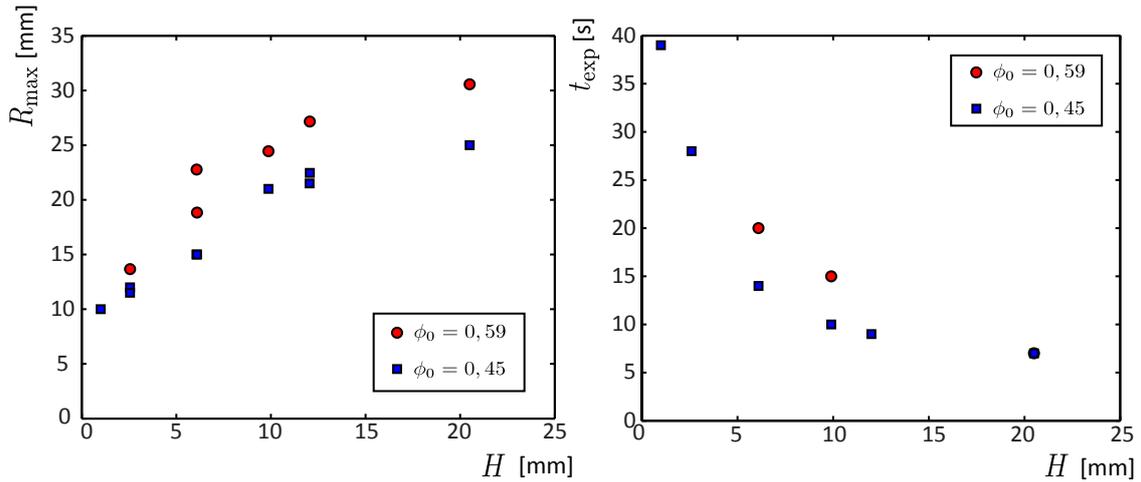


Fig. 5.5 a) Rayon d'étalement maximal R_{\max} en fonction de l'épaisseur du bain H pour $\phi_0 = 0,59$ (cercles rouge) et $\phi_0 = 0,45$ (carrés bleus), pour des gouttes de volume initial $\Omega_0 = 30 \mu L$. b) Durée d'une expérience t_{\exp} en fonction de H dans les mêmes conditions expérimentales.

d'huile, et une couche de mélange recouvrant totalement la surface du bain d'huile, créant ainsi une interface huile/mélange et une interface mélange/air. Le paramètre d'étalement S représente la différence entre l'énergie de l'état 1 (goutte flottante) et l'énergie de l'état 2 (bain recouvert par le mélange). Lorsque $S > 0$, l'étalement de la goutte est énergétiquement favorable. Inversement lorsque $S < 0$, la goutte forme une lentille flottante.

Sur la figure 5.6b, S et les trois tensions interfaciales sont tracées en fonction de la fraction d'isopropanol du mélange ϕ_0 . S est positif lorsque $\phi_0 > \phi_c \simeq 0,37$. Pour un mélange d'eau et d'éthanol, $\phi_c = 0,65$ (figure 5.6c). Pour deux mélanges d'alcools différents, une condition nécessaire au développement de l'instabilité est donc le mouillage total du mélange binaire sur le bain d'huile. C'est la raison pour laquelle aucune instabilité n'est observée lorsqu'un mélange d'eau et d'alcool est déposé à la surface d'un bain d'huile silicone. La tension de surface des huiles silicones est en effet si basse ($\gamma \simeq 20$ mN/m) que tout mélange alcoolique forme une lentille flottante à sa surface. Les huiles végétales ont au contraire une tension de surface relativement élevée ($\gamma > 30$ mN/m), qui les rend mouillables par des liquides de tension de surface plus faible. Seule de l'huile de tournesol a été utilisée abondamment, mais l'instabilité se produit également sur des bains d'huile de maïs ou de ricin.

Nous revenons par la suite sur les autres conditions nécessaires supplémentaires au développement de l'instabilité.

5.2.3 Épaisseurs de films

Durant son étalement, la goutte adopte un profil d'épaisseur $h(r,t)$ inhomogène et évoluant dans le temps. La figure 5.3 illustre bien, avec les nuances de bleu, que l'épaisseur décroît à mesure que la position s'éloigne du centre de la goutte. Une légère augmentation de l'épaisseur est aussi observée à la périphérie, signature du bourrelet périphérique. Le profil d'épaisseur $h(r,t)$ peut être mesuré par deux méthodes d'interférométrie :

Interférométrie en lumière blanche

En incidence quasi-normale à l'interface du bain, une lumière blanche émise par une DEL éclaire une goutte s'étalant. La lumière réflétee par les interfaces est captée avec un appareil photographique, et la figure 5.7a représente un résultat typique. Des teintes colorées, dites de Newton, sont alors visibles et forment des anneaux concentriques autour du centre. Ces couleurs correspondent à des épaisseurs locales pouvant être déduites à l'aide d'une échelle des teintes de Newton - ou de Michel-Lévy. On peut ainsi mesurer, quelle que soit ϕ_0 , la valeur de l'épaisseur minimale h_m à la périphérie de la goutte centrale, juste avant le bourrelet. Celle-ci varie entre 70 nm et $1,35 \mu\text{m}$ pour des valeurs de ϕ_0 allant, respectivement, de 0,8 à 0,4. L'épaisseur minimale du film est donc d'autant plus mince que la concentration initiale en alcool est forte. Il est remarquable de constater que cette épaisseur minimale h_m est presque constante, durant toute la durée d'une expérience. Le reste du profil d'épaisseur n'est en revanche pas reconstituable à l'aide de cette méthode optique, car les épaisseurs h excèdent quelques microns, l'épaisseur limite de recouvrement des franges colorées. Pour mesurer des épaisseurs plus grandes, l'expérience est illuminée par une lumière monochromatique.

Interférométrie en lumière monochromatique

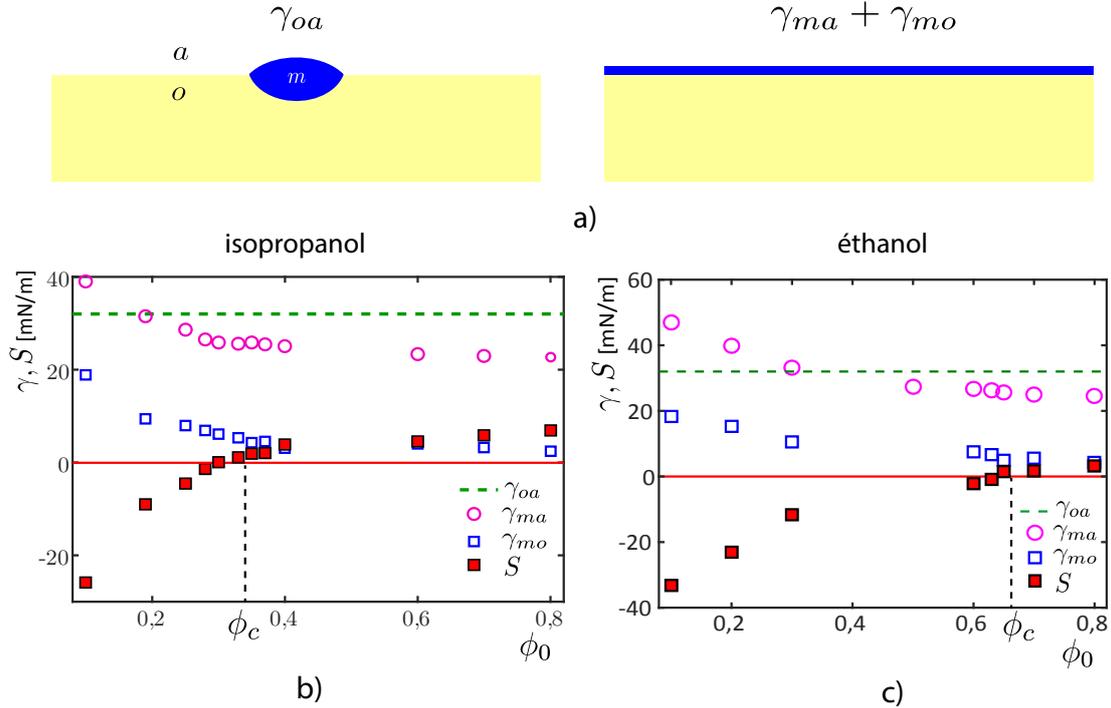


Fig. 5.6 a) Si une goutte de mélange (m) est déposée à la surface d'un bain d'huile (o), elle s'étale à la condition que le coût énergétique de la création des deux interfaces mélange-huile (mo) et mélange-air (ma) soit inférieur au coût énergétique de l'interface huile-air (oa) qu'elle recouvrirait. b) Tensions interfaciales en jeu durant une expérience, en fonction de la concentration ϕ_0 en isopropanol. Les carrés rouges correspondent au paramètre d'étalement S (équation 5.1). La concentration critique d'étalement ϕ_c correspond au changement de signe de S . c) Graphique analogue pour un mélange d'eau et d'éthanol. Il y a également correspondance entre ϕ_c et le changement de signe de S .

La méthode est analogue à la précédente. La lumière incidente est en revanche émise par une lampe à mercure (raie verte, $\lambda_{Hg} = 546,1$ nm). Les franges d'interférence ne nous indiquent ici pas l'épaisseur absolue, mais uniquement les variations d'épaisseurs. À l'aide de l'interférométrie en lumière blanche, les épaisseurs minimales h_m à la périphérie, constantes durant une expérience, servent de référence à partir de laquelle l'alternance des franges claires et sombres signale l'augmentation d'épaisseur vers le centre de la goutte. L'évolution temporelle du profil d'épaisseur peut alors être reconstruite. Un exemple est fourni en figure 5.8 pour $\phi_0 = 0,7$ et $\Omega = 5 \mu\text{L}$. L'épaisseur est maximale au centre, et décroît quasi-exponentiellement jusqu'à $r = R$, comme l'illustrent les droites obtenues à chaque instant sur les profils représentés en coordonnées semi-logarithmiques.

Ces profils illustrent les variations importantes d'épaisseur h qui caractérisent la goutte. Elle est beaucoup plus mince au bord qu'au centre. Au cours du temps, c'est bien le liquide du centre qui se vide dans la périphérie, alors que l'épaisseur h_m et le rayon R restent quasi-constants.

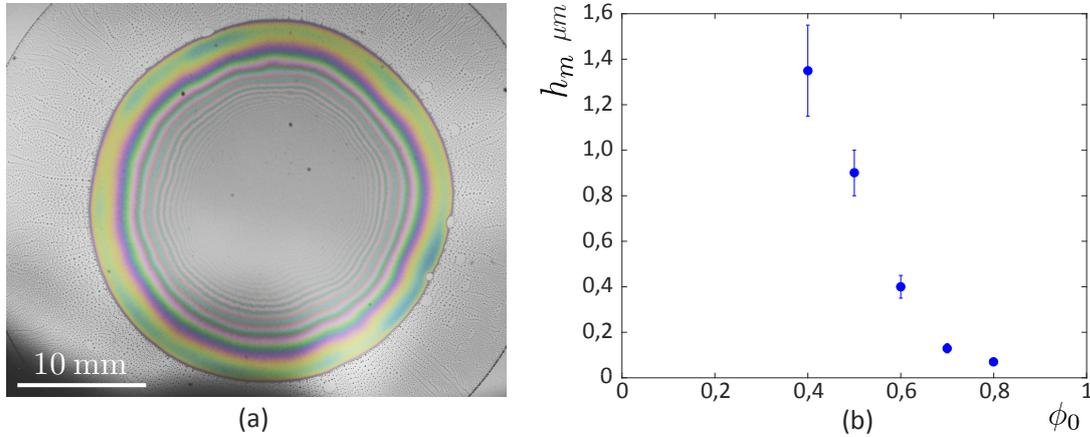


Fig. 5.7 a) Teintes de Newton concentriques observées sur une goutte en cours de déstabilisation. La couleur permet de remonter à l'épaisseur locale du film. L'épaisseur minimale h_m à la périphérie de la goutte (ici en jaune-vert), juste avant le bourrelet, est mesurable quelle que soit la concentration initiale en alcool ϕ_0 . h_m est constant durant toute la durée de l'expérience. b) h_m décroît très fortement avec ϕ_0 .

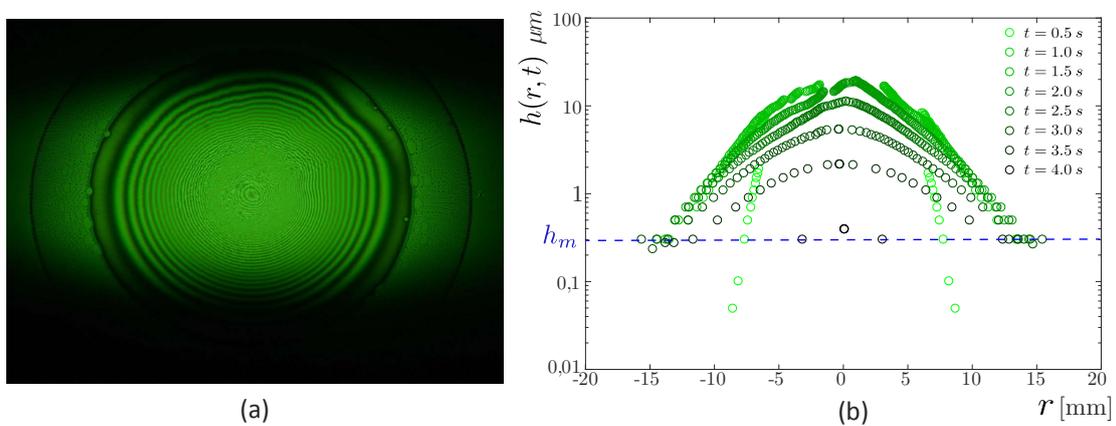


Fig. 5.8 a) Franges d'interférences obtenues par illumination de l'expérience en incidence quasi-normale par une lampe à mercure (raie verte, longueur d'onde $\lambda_{Hg} = 546,1$ nm). Chaque alternance de franges sombre et claire révèle un changement de l'épaisseur du film d'une valeur $\delta h = \lambda_{Hg}/(4\pi n)$, où $\lambda_{Hg} = 546,1$ nm pour la lampe à mercure, et n est l'indice optique du mélange, assimilé à celui de l'eau : $n \simeq 1,33$. b) Profil typique d'épaisseur $h(r)$ pour une goutte telle que $\phi_0 = 0,8$, $\Omega_0 = 5 \mu\text{L}$. L'épaisseur minimale h_m à $r = R$, mesurée en lumière blanche, est la référence à partir de laquelle les épaisseurs pour $r > R$ sont calculées.

Par analogie avec les larmes du vin, on peut raisonnablement penser que l'évaporation joue un rôle important dans ce phénomène mettant en scène un mélange binaire de liquides aux volatilités différentes. L'importance cruciale de l'évaporation se manifeste en soufflant délicatement de l'air au-dessus d'une expérience en cours. Le rayon d'étalement diminue et la taille des gouttelettes éjectées augmente. La durée de l'expérience est également nettement réduite. La vitesse d'évaporation de l'alcool est en effet augmentée par la convection de l'air soufflé. Nous caractérisons dans la suite l'évaporation au cours de cette expérience, et la mettons en relation avec les épaisseurs mesurées.

5.2.4 Évaporation

Durant une expérience, une goutte perd une fraction substantielle de sa masse. La figure 5.9a représente la masse d'une goutte déposée sur de l'huile m_g en fonction du temps, pour différentes valeurs de ϕ_0 . Cette masse est mesurée à l'aide d'une balance de précision. Lorsque $\phi_0 < \phi_c$, la diminution relative de la masse d'une goutte en 80 s est inférieure à 5%. Pour $\phi_0 > \phi_c$, l'instabilité se produit et les diminutions relatives de masse en 80 s sont supérieures à 20%. Ceci est la signature de la création d'interfaces liée à cette instabilité, augmentant ainsi les flux d'évaporation.

L'isopropanol étant nettement plus volatil que l'eau, on s'attend à ce que son évaporation réduise la concentration en alcool du mélange au cours de l'expérience. Afin d'estimer les effets de l'évaporation sur la concentration en alcool du mélange, il est nécessaire d'estimer la vitesse d'évaporation j_v (en nm/s) de l'alcool durant une expérience. Une boîte de Pétri circulaire de 7 cm de rayon est remplie d'un mélange d'eau et d'isopropanol de concentration ϕ_0 variable. À l'aide d'une balance de précision, la perte de masse du bain Δm est mesurée en fonction du temps. La vitesse d'évaporation j_v est déduite à l'aide de la formule suivante :

$$j_v = \frac{\Delta m}{\rho S \Delta t} \quad (5.2)$$

où $S = \pi R^2$ est la surface de la boîte de Petri, ρ est la masse volumique du mélange, et Δm est la masse perdue durant une durée Δt . Pour des mélanges d'eau et d'isopropanol tels que $\phi_0 > 0,3$, les vitesses d'évaporation sont relativement similaires, et de l'ordre de $0,1 \mu\text{m/s}$. À l'aide d'un ventilateur d'ordinateur contrôlé en tension, de l'air est soufflé à la surface d'une boîte de Petri contenant un mélange d'eau et d'alcool, et la masse est également mesurée en fonction du temps (figure 5.9b). L'augmentation de la vitesse de rotation du ventilateur conduit à l'augmentation du flux d'évaporation j_v , jusqu'à $1,2 \mu\text{m/s}$.

Durant une expérience, les épaisseurs caractéristiques évaporées sont donc de l'ordre de $j_v \cdot t_{exp} \sim 1 \mu\text{m}$. Cette épaisseur évaporée est comparable aux épaisseurs minimales h_m mesurées par interférométrie. Ainsi, durant le temps d'une expérience, l'évaporation peut substantiellement modifier la concentration locale en alcool, et particulièrement à la périphérie où les épaisseurs les plus minces favorisent un appauvrissement rapide en alcool.

Au centre de la goutte en revanche, l'épaisseur « maximale » h_M est plus grande et $j_v \cdot t_{exp} \ll h_M$. On peut donc estimer que la concentration en alcool dans la zone centrale de la goutte reste constante sur la durée d'une expérience.

Remarque sur les mécanismes d'évaporation : On considérera par la suite un flux d'évaporation constant sur toute la surface de la goutte. Cette approximation n'est pas vérifiée

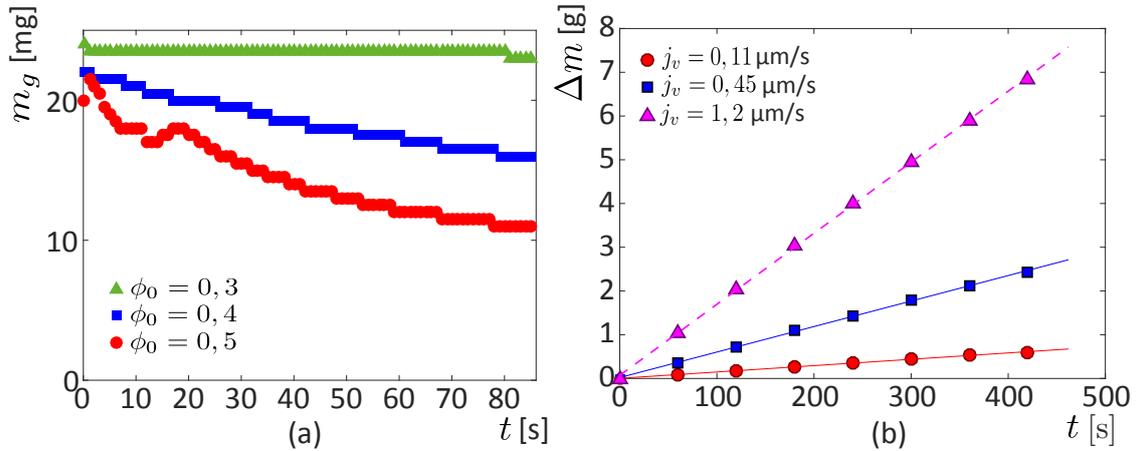


Fig. 5.9 a) Masse d'une goutte m_g en fonction du temps, pour différents ϕ_0 . b) Masse perdue par évaporation Δm d'une boîte de Petri remplie d'un mélange d'eau et d'isopropanol en fonction du temps. Les cercles rouges sont obtenus sans souffler d'air, et les carrés bleus et triangles magenta correspondent à des vitesses de vents variables, soufflé par un ventilateur contrôlé en tension. La pente de la droite fournit le flux d'évaporation, en g/s, et la valeur correspondante en $\mu\text{m/s}$ est écrite en légende.

lorsque l'évaporation est limitée par la diffusion de la vapeur, comme l'illustre le célèbre effet "tache de café" pour des gouttes reposant sur un solide (Deegan *et al.*[51]; Ristenpart *et al.*[138]). Le flux d'évaporation est alors plus important sur les bords qu'au centre, avec une singularité à la ligne de contact (Popov [124]). Le calcul du flux d'évaporation pour une goutte à la surface d'un bain liquide a également été réalisé par Gelderblom *et al.*[66]. Appliquées à nos expériences, ces augmentations du flux d'évaporation à la périphérie vont dans le même sens que ce qui a été écrit précédemment : les effets de l'évaporation sur la concentration sont plus importants sur les bords de la goutte.

La connaissance des conditions de mouillage en fonction de la concentration en alcool, des épaisseurs et des flux d'évaporation permet désormais de proposer un mécanisme pour cette instabilité.

5.3 Modélisation

Lorsqu'une goutte de composition $\phi_0 > \phi_c$ est déposée sur le bain, le paramètre d'étalement S est positif (figure 5.6) et la goutte s'étale. L'étalement est caractérisé par des épaisseurs plus faibles sur les bords qu'au centre. Le flux d'évaporation j_v est suffisamment important pour que les bords, minces, soient appauvris en alcool. La concentration locale en alcool ϕ atteint alors ϕ_c , ce qui conduit à des valeurs négatives du paramètre d'étalement : $S \leq 0$. Le liquide est en mouillage partiel et la ligne de contact est en situation de démouillage. La périphérie commence à se rétracter, ce qui explique l'arrêt de la phase d'étalement après quelques secondes. La rétraction n'est toutefois pas immédiate, comme le montre la longue période à rayon d'étalement R quasi-constant (figure 5.4).

Si la concentration en alcool au bord de la goutte est appauvrie par rapport à ϕ_0 , le

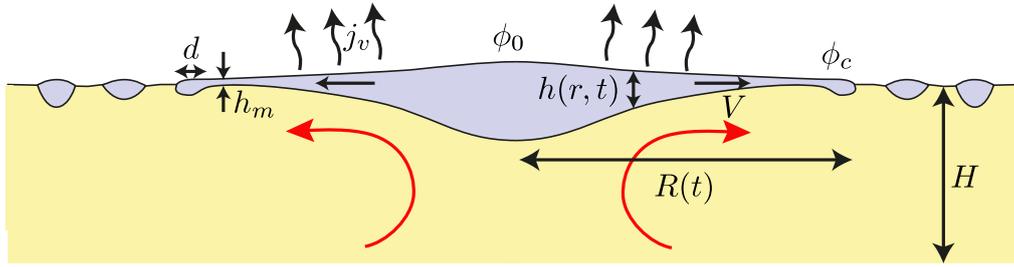


Fig. 5.10 Schéma d'une expérience vue de profil. La condition de mouillage partiel à la périphérie, imposée par la condition $\phi \leq \phi_c$, tend à produire la rétraction de la goutte. L'écoulement Marangoni orienté du centre vers la périphérie s'oppose au démouillage. Ceci aboutit au maintien d'un rayon constant R au-delà duquel des gouttes sont formées et éjectées suite à l'accumulation de liquide dans le bourrelet. Les flèches rouges indiquent les écoulements observés dans l'huile.

centre de la goutte, plus épais, conserve une composition proche de ϕ_0 durant l'expérience. Un gradient de concentration s'établit donc du fait de l'évaporation. La tension de surface d'un mélange eau/isopropanol étant d'autant plus forte que la concentration en eau est élevée (figure 5.6), la tension de surface de la goutte est plus forte à sa périphérie qu'en son centre. Ce gradient de tension de surface engendre un écoulement radial, transportant du liquide du centre vers la périphérie, ce qui s'oppose au retrait du bord par démouillage. Le rayon d'équilibre, observé durant la moitié de la durée d'une expérience, est donc le résultat de cet équilibre entre écoulement de Marangoni et démouillage. Le fluide transporté par effet Marangoni à la périphérie de la goutte s'y accumule, formant un bourrelet dont le volume croît. C'est la déstabilisation de ce bourrelet qui aboutit à la formation de gouttelettes.

Afin de vérifier ce scénario, nous raisonnons dans la suite en termes de lois de conservation, tant pour le cas d'une goutte déposée sur le bain (décrit jusqu'ici) que pour celui d'un débit constant de mélange déposé à la surface du bain (que nous décrirons dans la suite).

5.3.1 Expérience de goutte déposée

Les profils $R(t)$ (tels que ceux de la figure 5.4) ont tous la même forme universelle. En effet, le tracé de R/R_{\max} en fonction de t/t_{exp} , sur la figure 5.11, montre la superposition de tous les profils d'étalement sur une unique courbe maîtresse, pour des conditions différentes de volume, d'épaisseur de bain et de concentration en alcool. Cette autosimilarité implique que tous les R_{\max} et t_{exp} sont sous-tendus par les mêmes phénomènes physiques, ce qui appelle un raisonnement en loi d'échelles.

L'arrêt de l'étalement pour $R = R_{\max}$ indique que la fraction d'alcool à la périphérie est inférieure à ϕ_c . Par simplification, cette concentration est considérée égale à ϕ_c . La concentration en alcool au centre de la goutte est considérée constante tout au long de l'expérience et égale à ϕ_0 . La différence de tension de surface $\Delta\gamma$ entre le centre et la périphérie crée une contrainte de Marangoni $\Delta\gamma/R$, tangente à l'interface. Cette contrainte interfaciale est équilibrée par la contrainte visqueuse liée aux écoulements dans le film et dans le bain. Le mélange qui s'étale forme un film si mince que le rapport $\mu_o h / (\mu_m H)$ est petit devant l'unité. La dissipation visqueuse est alors entièrement localisée dans le bain d'huile, et le film mince

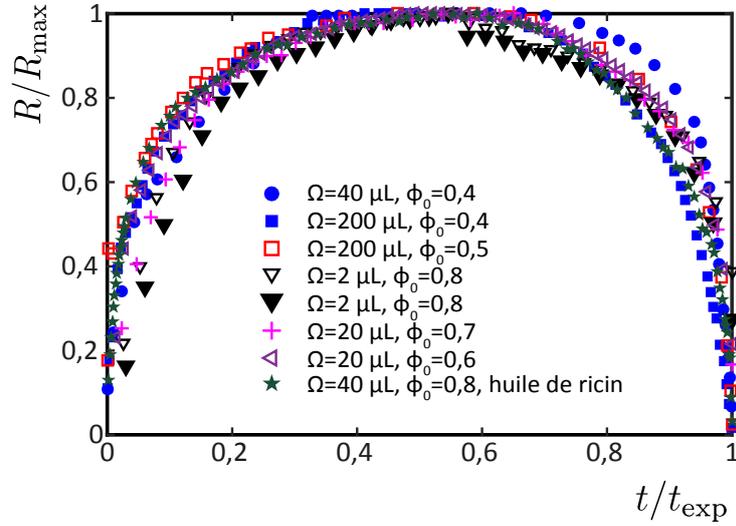


Fig. 5.11 Les profils $R(t)$ sont adimensionnés par le rayon maximal d'étalement R_{\max} et la durée de l'expérience t_{exp} . Ils se superposent tous sur une même courbe maîtresse.

est le siège d'un écoulement bouchon dans sa tranche. La contrainte visqueuse peut donc s'écrire, en loi d'échelle : $\mu_o V/H$. Ce qui donne une première relation :

$$\frac{\Delta\gamma}{R^*} \sim \mu_o \frac{V}{H} \quad (5.3)$$

où R^* est le rayon d'étalement que l'on cherche à prédire.

La masse totale d'eau est considérée conservée durant une expérience. En négligeant les variations de masse volumique en fonction de la concentration du mélange, on peut donc écrire :

$$\Omega_0 (1 - \phi_0) \simeq \Omega_f (1 - \phi_c) \quad (5.4)$$

où Ω_f représente le volume de la goutte une fois l'évaporation de l'alcool en excès effectué. Le bilan de masse d'alcool s'écrit, en tenant compte de l'évaporation à une vitesse j_v :

$$j_v R^{*2} t^* \simeq \Omega_0 \phi_0 - \Omega_f \phi_c \quad (5.5)$$

où t^* est la durée de l'expérience que l'on cherche à prédire. La vitesse typique de l'écoulement V peut s'écrire :

$$V \sim R^*/t^* \quad (5.6)$$

ce qui aboutit aux expressions suivantes pour les rayons et temps caractéristiques théoriques R^* et t^* :

$$R^* \sim \left(\frac{\phi_0 - \phi_c}{1 - \phi_c} \frac{H \Omega_0 \Delta\gamma}{\mu_o j_v} \right)^{1/4} \quad (5.7)$$

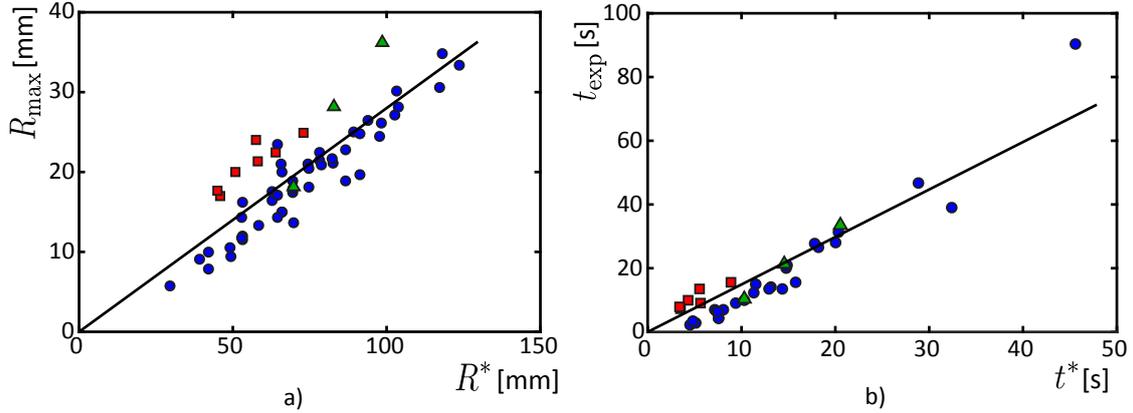


Fig. 5.12 a) Rayon maximal d'étalement R_{\max} mesuré en fonction du rayon R^* prédit par l'analyse en loi d'échelle (équation 5.7). b) Durée totale d'une expérience t_{exp} en fonction de la durée t^* prédite par le modèle (équation 5.8). Pour les deux figures, les cercles bleus correspondent à des expériences réalisées sans air soufflé, à différents H , Ω_0 et ϕ_0 pour de l'isopropanol. Les triangles verts correspondent à des données obtenues avec de l'éthanol. Et les carrés rouges à des expériences réalisées en soufflant de l'air pour augmenter les valeurs de j_v .

$$t^* \sim \left(\frac{\phi_0 - \phi_c}{1 - \phi_c} \frac{\mu_o \Omega_0}{\Delta \gamma H j_v} \right)^{1/2} \quad (5.8)$$

Ces deux prédictions sont comparées aux données expérimentales sur la figure 5.12. Pour des valeurs de j_v , H , Ω_0 , ϕ_0 , ϕ_c et $\Delta \gamma$ variées, avec de l'isopropanol et de l'éthanol, les données s'ajustent sur une même droite, avec une légère dispersion.

L'écart demeurant entre les données obtenues à grands et petit j_v est dû au fait que le flux réel d'évaporation dans une expérience réalisée sans soufflage d'air par ventilateur est plus grand que celui mesuré en pesant une boîte de Petri au repos. En effet, la surface de la goutte est parcourue par un écoulement à vitesse V qui entraîne de l'air avec lui. Cet air entraîné renouvelle la couche en contact avec l'interface et augmente la vitesse d'évaporation en comparaison aux flux d'évaporation limité par la diffusion mesurés par la pesée de la boîte de Pétri ($j_v \simeq 0,11 \mu\text{m}$). Les flux mesurés avec un ventilateur soufflant de l'air sont certainement plus fidèles à ceux de l'expérience, car la vitesse de l'air est alors plus forte que celle induite par le gradient de tension de surface l'interface.

Lubrification par le bain

Comme décrit dans l'analyse et illustré dans la figure 5.13, le bain est complètement cisailé par les écoulements Marangoni à la surface. Une observation de profil dans l'épaisseur du bain le montre très nettement. Lorsque son épaisseur est trop faible ($H < 1\text{mm}$), le contre-écoulement (flèches rouges orientées vers la gauche sur la figure 5.13a) ne permet pas de maintenir son épaisseur constante et le film s'amincit jusqu'à démouiller. Le bain lubrifie donc fortement les écoulements dans la goutte. Il permet d'atteindre des vitesses qui sont de l'ordre

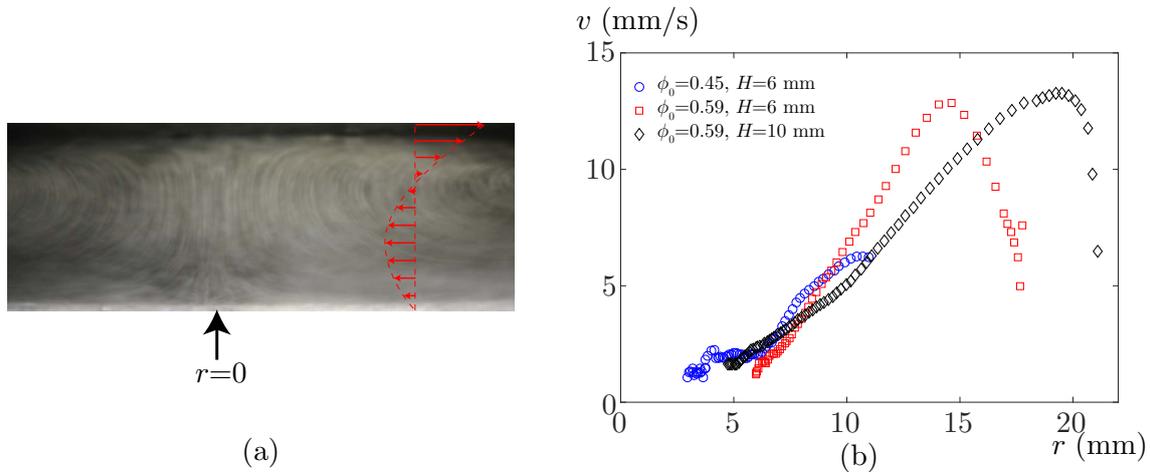


Fig. 5.13 a) Superposition d'images d'une vue de profil de l'expérience, dans l'épaisseur du bain. Le fond solide de la boîte de Petri correspond au bas de l'image, et l'interface huile/mélange correspond au haut de l'image. Les particules de silice de $20 \mu\text{m}$ de diamètre sont dispersées dans l'huile. La trajectoire des particules permet d'estimer le profil de vitesse dans le bain (flèches rouges), et confirme que la dissipation visqueuse est principalement localisée dans la couche d'huile. Le contre-écoulement, orienté vers le centre au fond du bain et qui permet de maintenir la hauteur du bain constante, est particulièrement visible. b) Vitesse v de l'interface mélange/air en fonction de la distance au centre r , pour différentes valeurs de ϕ_0 et H . Ces données sont obtenues par le suivi de particules de craie à l'interface. La vitesse V_g correspond à la vitesse des gouttes juste après leur pincement, mesurée et utilisée dans la suite du manuscrit.

du centimètre par seconde (figure 5.13b), contre 10 fois moins pour les étalements par effet Marangoni sur des substrats solides (Fournier & Cazabat[63]). Par un raisonnement similaire à celui effectué dans la partie précédente, nous pouvons estimer le glissement introduit par la couche d'huile. La longueur de glissement est ici égale à $l_g \simeq H\mu_m/\mu_o$, où μ_m est la viscosité du mélange et μ_o celle de l'huile. Pour une épaisseur de bain centimétrique et un bain de viscosité $\mu_o \sim 0,1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, la longueur de glissement vaut donc environ $l_g \sim 100 \mu\text{m}$. Le glissement est plus fort de plusieurs ordres de grandeur que les longueurs de glissement nanométriques obtenues sur des solides lisses (Bocquet & Charlaix[17] 2010), ce qui met en valeur le rôle unique joué par la couche d'huile dans la dynamique.

Le bain joue également le rôle d'un tapis roulant qui évacue les gouttelettes produites dans la région du bourrelet. L'écoulement de l'huile ne s'arrête en effet pas nettement à $r = R$, mais plutôt à une distance $r \sim R + H$, conséquence du fait que l'écoulement est laplacien. Ceci permet de convoier les gouttes hors de la zone de l'instabilité.

5.3.2 Expérience d'injection à débit constant

L'expérience peut également être réalisée à débit injecté constant. Comme nous le discuterons dans la suite, cette configuration stationnaire est plus pratique pour une modélisation théorique et numérique de l'instabilité. À l'aide d'une seringue reliée à un pousse-seringue,

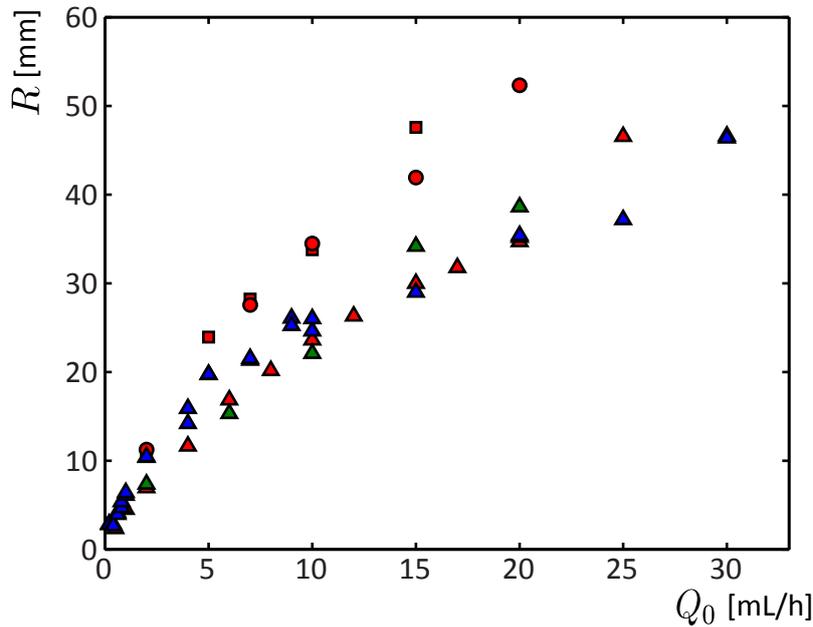


Fig. 5.14 Le rayon d'étalement R croît de manière sous-linéaire avec le débit d'injection Q_0 . Les triangles, cercles et carrés correspondent, respectivement, à $\phi_0 = 0, 5$, $\phi_0 = 0, 65$ et $\phi_0 = 0, 7$. À débit constant, le rayon d'étalement augmente donc avec la concentration en alcool. L'épaisseur H du bain n'a en revanche aucune influence majeure, comme le montrent les triangles verts, bleus et rouges correspondant respectivement à $H = 1$ mm, $H = 2$ mm et $H = 5$ mm.

du mélange est injecté au centre du bain d'huile, à débit constant Q_0 . Le mélange s'étale et forme une goutte centrale de rayon constant R , au-delà duquel des gouttelettes sont éjectées. Le rayon R peut être maintenu constant pendant plusieurs minutes. Pour une concentration ϕ_0 donnée d'isopropanol, le rayon R est tracé en fonction du débit d'entrée Q_0 sur la figure 5.14. Pour des valeurs différentes de ϕ_0 , R croît de manière sous-linéaire avec Q_0 . Les variations de la hauteur du bain d'huile H n'ont en revanche que peu d'influence manifeste sur R , comme le montrent les triangles de couleurs variées de la figure 5.14.

Rayon d'équilibre

Pour modéliser cette expérience, nous reprenons les mêmes raisonnements physiques que dans l'analyse précédente de la goutte déposée. Le débit d'alcool injecté $Q_0\phi_0$ est pour partie perdu dans l'éjection de gouttelettes de mélange (à la fraction ϕ_c , avec un débit Q_f) à la périphérie de la goutte, et pour partie perdu par évaporation avec une vitesse j_v sur la surface πR^2 de la goutte. La conservation du débit d'alcool donne ainsi :

$$Q_0\phi_0 - Q_f\phi_c = j_v\pi R^2 \quad (5.9)$$

En négligeant toujours l'évaporation de l'eau durant le passage du fluide du centre à la périphérie où il est éjecté, on peut écrire :

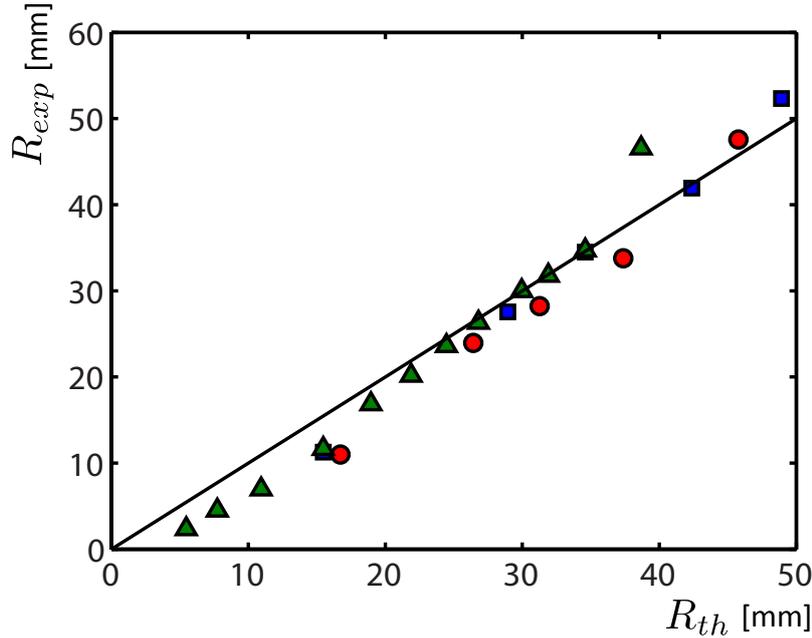


Fig. 5.15 Rayon mesuré expérimentalement à différents débits Q_0 en fonction du rayon théorique R_{th} prédit par l'équation 5.11. Le paramètre d'ajustement est la vitesse d'évaporation, dont la valeur mesurée par la méthode de la figure 5.9 est incomplète si aucun vent n'est soufflé par ventilateur. L'ajustement des données fournit $j_v \simeq 340$ nm/s, valeur probablement plus proche de la réalité. Les triangles verts, carrés bleus et cercles rouges correspondent, respectivement, à $\phi_0 = 0,5$, $\phi_0 = 0,65$ et $\phi_0 = 0,70$.

$$Q_0 (1 - \phi_0) = Q_f (1 - \phi_c) \quad (5.10)$$

Le rayon d'étalement s'exprime alors sous la forme suivante :

$$R = \left(\frac{(\phi_0 - \phi_c) Q_0}{(1 - \phi_c) \pi j_v} \right)^{1/2} \quad (5.11)$$

Ce résultat est en accord avec les observations : R est proportionnel à $Q_0^{1/2}$, indépendant de H et croît avec ϕ_0 . Cette expression est en très bon accord avec les résultats expérimentaux, comme l'illustre la figure 5.15 où le flux d'évaporation j_v a été ajusté pour que $R_{exp} = R_{th}$. Nous avons en effet remarqué, pour les expériences de gouttes déposées, que le flux d'évaporation mesuré en pesant une boîte de Petri dans un environnement au repos sous-estime probablement le flux d'évaporation réel dans les expériences. L'interface en mouvement entraîne en effet une couche d'air, permettant un renouvellement important de l'air en vapeur que nos mesures de flux ne peuvent quantifier. L'ajustement des données expérimentales avec la théorie dans le cas de l'expérience à débit constant permet d'obtenir la valeur $j_v \simeq 340$ nm/s (figure 5.15), qui est en effet plus forte que celle mesurée au repos (où $j_v = 110$ nm/s).

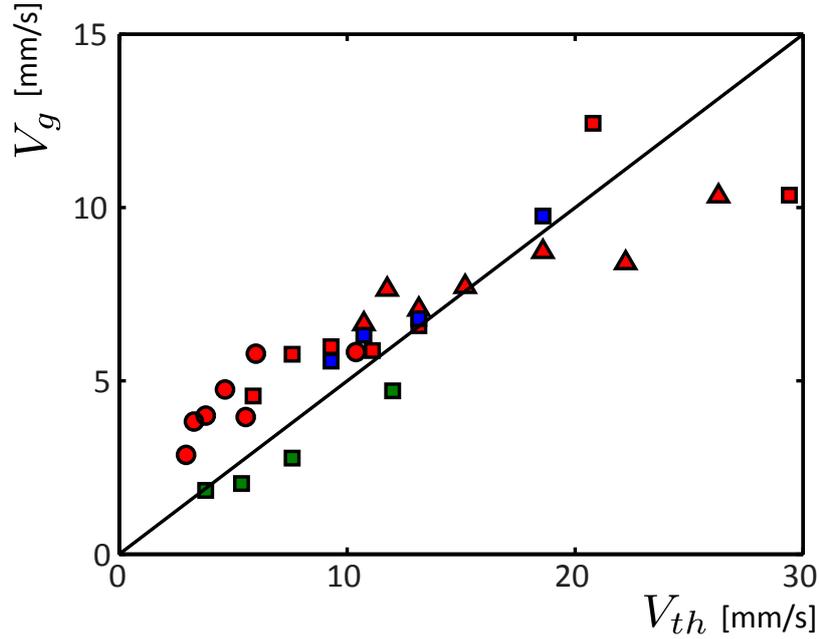


Fig. 5.16 Vitesse V_g des gouttes après leur éjection du bourrelet en fonction de la vitesse prédite par le modèle (équation 5.13). Les données sont assez dispersées mais s'ajustent correctement sur une droite, de pente 0,5, pour des valeurs de Q_0 , H et ϕ_0 différentes. Les triangles, cercles et carrés correspondent respectivement à $H = 1$ mm, $H = 2,5$ mm et $H = 5$ mm. Les couleurs vert, rouge et bleu correspondent à $\phi_0 = 0,4$, $\phi_0 = 0,5$ et $\phi_0 = 0,65$.

Vitesses d'étalement

Les vitesses d'étalement sont mesurées par suivi de la position des gouttelettes éjectées à la périphérie de la goutte, durant les premiers instants. Elles correspondent à celles mises en évidence sur la figure 5.13, dans l'expérience de dépôt de gouttes. On s'attend à ce que la vitesse d'étalement soit régie par l'équilibre des contraintes à l'interface mélange/bain :

$$\Delta\gamma/R \sim \mu_o V/H \quad (5.12)$$

En injectant l'équation 5.11 pour R , on obtient finalement la vitesse V :

$$V \sim \frac{\Delta\gamma H}{\mu_o} \left(\frac{\pi j_v \phi_0 - \phi_c}{Q_0 (1 - \phi_c)} \right)^{1/2} \quad (5.13)$$

Nous mesurons la vitesse V_g des gouttelettes juste après leur séparation du bourrelet périphérique. Sur la figure 5.16, on remarque que la prédiction de l'équation 5.13 ajuste correctement les données expérimentales de V_g .

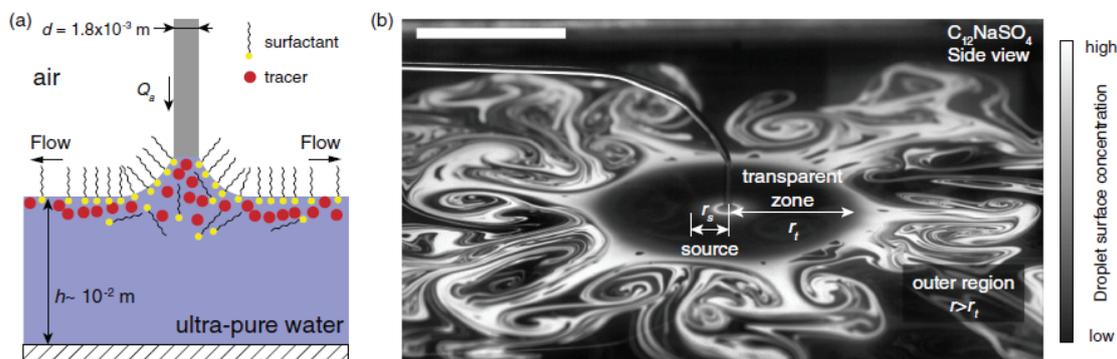


Fig. 5.17 Figure issue de Roché *et al.*[141]. L'injection à débit constant d'une solution de tensioactifs solubles à la surface d'un bain d'eau aboutit à la formation d'une zone d'écoulements de Marangoni de rayon r_t . Ce rayon est déterminé par un équilibre entre le flux de tensioactifs injectés et le flux diffusif dans le volume du bain, sur une surface d'ordre πr_t^2 .

Analogie avec le dépôt de tensioactifs solubles à débit constant

En 2014, Roché *et al.*[141] ont étudié l'étalement d'une solution de tensioactifs solubles dans l'eau et injectée à débit constant à la surface d'un bain d'eau (figure 5.17). L'arrivée du tensioactif à la surface du bain diminue localement la tension de surface, induisant un écoulement Marangoni dirigé radialement vers l'extérieur du point de dépôt. Durant l'écoulement, les tensioactifs à la surface du bain diffusent en profondeur, et leur concentration à l'interface diminue avec l'éloignement du point d'injection. Le gradient de tension de surface s'annule lorsque l'interface devient pure de tout tensioactif, à une distance r_t du point d'injection. La valeur de r_t est dans cette expérience le résultat d'un équilibre entre flux de tensioactifs injecté et flux diffusif dans le volume du bain d'eau.

L'analogie est donc forte avec notre expérience, pour laquelle le rayon d'étalement R_{\max} est lié à l'équilibre entre flux d'alcool injecté et flux évaporatif d'alcool dans l'air ambiant. Dans notre modèle, la diffusion de l'alcool dans l'huile est totalement négligée alors que l'alcool y est partiellement miscible. Mais lorsque de l'air est soufflé au-dessus de l'expérience, la modification de R_{\max} et t_{exp} est conforme au modèle évaporatif, ce qui conforte cette hypothèse.

Vers une description analytique ?

La configuration stationnaire permise par l'injection à débit constant est une base de départ intéressante pour une modélisation théorique du phénomène. Des travaux sont actuellement en cours à l'ULB (Bruxelles), effectués par Pierre Colinet et Alexei Rednikov. La description du problème se divise en deux régions indépendantes :

1. La région centrale de la goutte, dans laquelle les gradients de tension de surface créés par l'évaporation de l'alcool entraînent du fluide vers la périphérie. Une description théorique complète est ici envisageable en deux dimensions, en faisant l'hypothèse raisonnable que la situation est axisymétrique. La validation expérimentale de l'analyse en loi d'échelle effectuée précédemment permet de fournir les variables d'adimension-

nement adéquates pour cette description analytique.

2. La région périphérique qui a été jusqu'ici laissée de côté, et pour laquelle nous avons simplement mis en évidence les conditions amenant à sa déstabilisation. La compréhension du mécanisme de l'instabilité nécessite une description tri-dimensionnelle. C'est en effet dans cette région que l'instabilité se produit et que l'interface se déforme dans la direction orthoradiale, annulant l'axisymétrie. Cette partie de la goutte nécessiterait probablement l'utilisation d'outils de simulation numérique.

Nous décrivons dans la suite les tailles caractéristiques de l'instabilité, afin d'apporter un support expérimental à des potentielles simulations numériques à venir.

5.4 Instabilité

Nous revenons, pour la suite de la discussion, sur l'expérience correspondant à une goutte de volume Ω_0 déposée sur le bain.

5.4.1 Limites de l'autosimilarité

Les profils d'épaisseur h en fonction de la position radiale r , représentés sur la figure 5.8, ne sont pas autosimilaires. En effet, alors que la partie centrale s'amincit au cours d'une expérience, l'épaisseur minimale h_m à la périphérie reste constante du début à la fin. La figure 5.18, qui trace à différents instants la hauteur renormalisée par la hauteur centrale h/h_M , l'illustre bien. L'analyse en loi d'échelle a permis de mettre en lumière le phénomène à l'origine de l'instabilité. Ce qui se passe à la périphérie n'est en revanche pas pris en compte par notre modèle.

5.4.2 Taille des gouttes, taille du bourrelet et origine de l'instabilité

L'instabilité dans la région périphérique de l'écoulement est caractérisée par trois tailles caractéristiques : l'épaisseur minimale du film avant le bourrelet h_m , le diamètre du bourrelet d (figure 5.10) et la longueur d'onde de l'instabilité λ (figure 5.19a). Ces tailles caractéristiques semblent toutes proportionnelles, comme le montre la figure 5.19b :

$$d \simeq 190h_m \quad (5.14)$$

$$\lambda \simeq 2,6d \quad (5.15)$$

Le gonflement du bourrelet par les gradients de tension de surface aboutit donc à sa déstabilisation. L'instabilité et la sélection de la taille des gouttelettes sont régies par des mécanismes physiques qui n'ont pas encore été modélisés. Deux pistes principales peuvent à l'avenir être explorées, en discutant des analogies de notre phénomène avec deux célèbres classes d'instabilités.

La situation ressemble à celle des nappes de Savart (ou *liquid sheets* dans la littérature, Clanet & Villermaux [35]). L'impact d'un jet liquide sur un palet horizontal aboutit à son étirement radial dans l'air, forcé par son inertie de départ. La tension de surface s'oppose à cette création d'interface, et la périphérie est en situation de démouillage. L'étalement s'arrête lorsque l'inertie du fluide est équilibrée par la tension de surface. Le jet injectant un

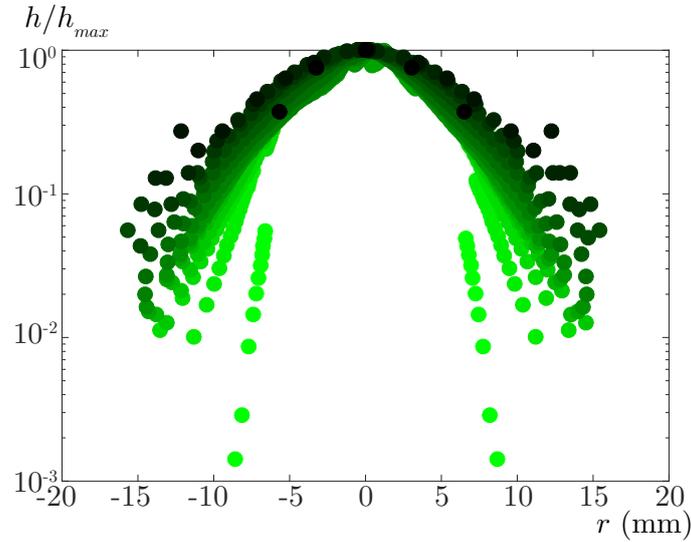


Fig. 5.18 Représentation log-lin de l'épaisseur adimensionnée de la goutte centrale h/h_M en fonction de la coordonnée radiale r à différents moments t de l'expérience (de $t = 0,5$ s pour le vert clair à $t = 4$ s pour le vert foncé. Alors que les épaisseurs adimensionnées se superposent aux faibles r , les profils sont nettement différents à la périphérie de la goutte ($r \simeq R_{max}$). Ici, $\phi_0 = 0,6$ et $\Omega_0 = 5 \mu L$

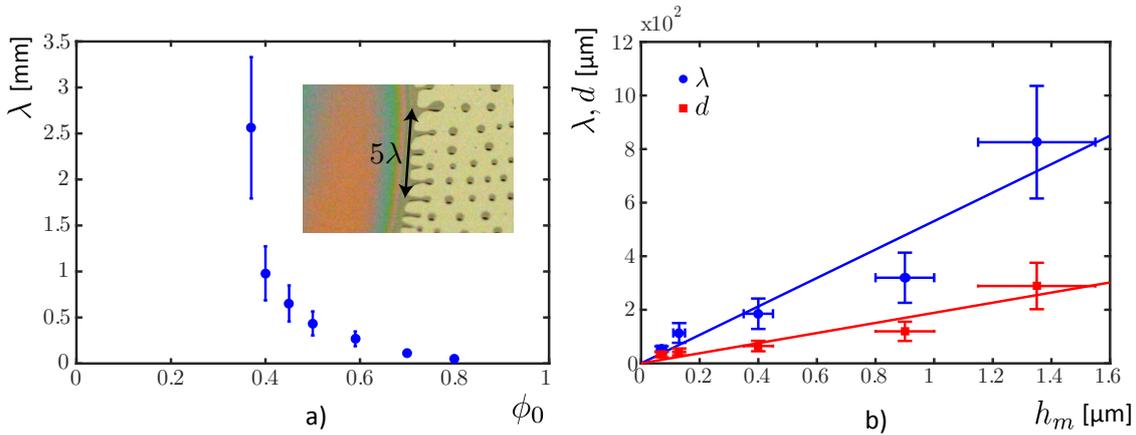


Fig. 5.19 a) La longueur d'onde λ (définie sur l'image) décroît très fortement avec la fraction d'alcool ϕ_0 . Cette tendance est semblable à celle observée pour l'épaisseur minimale du film h_m (figure 5.7b). b) En bleu, λ est proportionnelle à h_m : $\lambda \simeq 500h_m$. En rouge, le diamètre d du bourrelet est proportionnel à h_m : $d \simeq 190h_m$. λ est donc proportionnel à d : $\lambda \simeq 2,6d$

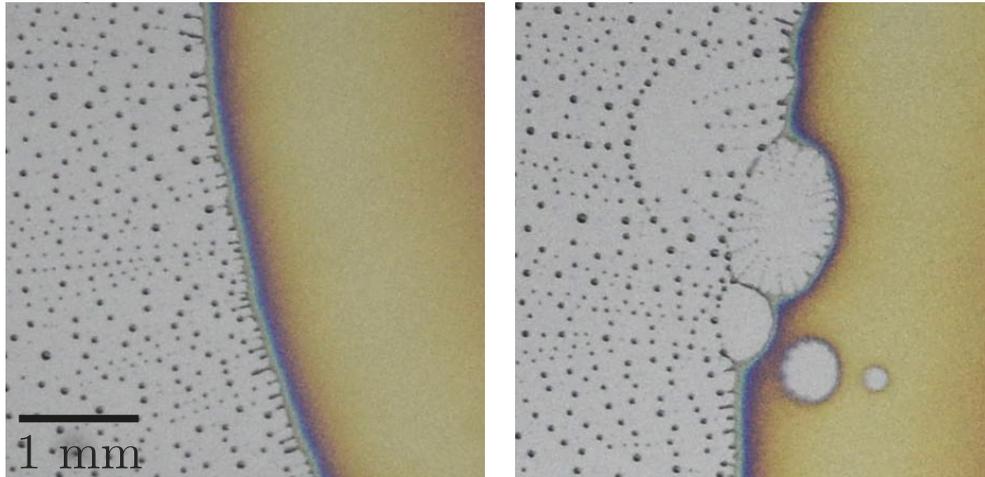


Fig. 5.20 a) Formation classique de gouttelettes, pour $\phi_0 = 0,7$. La goutte centrale est à la droite de l'image, alors qu'à gauche figure le bain recouvert par les gouttelettes éjectées régulièrement durant l'instabilité du bourrelet périphérique. b) Des trous peuvent toutefois spontanément nucléer dans le film en amont du bourrelet et démouiller, ce qui aboutit à la déformation de l'interface. Ce phénomène se produit pour les plus grandes valeurs de ϕ_0 , pour lesquelles les films sont les plus minces.

débit continu, du liquide s'accumule donc dans un bourrelet périphérique de forme quasi-cylindrique. Il se déstabilise alors sous l'effet de la tension de surface en éjectant des gouttelettes. L'analogie avec notre expérience est frappante et nous pourrions en déduire que de manière similaire, la production d'un bourrelet cylindrique à la périphérie de la goutte en étalement aboutit à sa déstabilisation par tension de surface suivant une instabilité de Plateau-Rayleigh (Eggers & Villermaux[55]).

Une différence majeure existe pourtant entre notre instabilité et celle se produisant dans les cloches de Savart : la nôtre est caractérisée par une ligne de contact à la périphérie, qui se trouve en mouillage partiel. L'interface charrie le liquide du bain par entraînement vers la périphérie, qui est lui-même susceptible d'entraîner la ligne de contact. Dans le référentiel de l'huile entraînée, la ligne de contact recule. La majorité des instabilités de ligne de contact mises en évidence dans la littérature soient liées à des lignes d'avancée (Huppert [79]; Bertozzi & Brenner [16]). Des auteurs ont toutefois également mis en évidence des instabilités de lignes de contact de reculée, et nous n'excluons pas un mécanisme similaire dans notre expérience (Snoeijer *et al.*[158]; Deblais *et al.*[50]; Hayoun[70]).

Dans tous les cas, nous pouvons remarquer que les gouttelettes se forment toutes dans le sillage des précédentes, comme l'illustre la figure 5.21. Des mécanismes similaires de formation de gouttelettes ont été observés sur des bourrelets de démouillage d'un liquide à l'intérieur d'un autre ou à l'interface entre un liquide et de l'air(Reyssat & Quéré[135]; Yamamoto *et al.*[179])

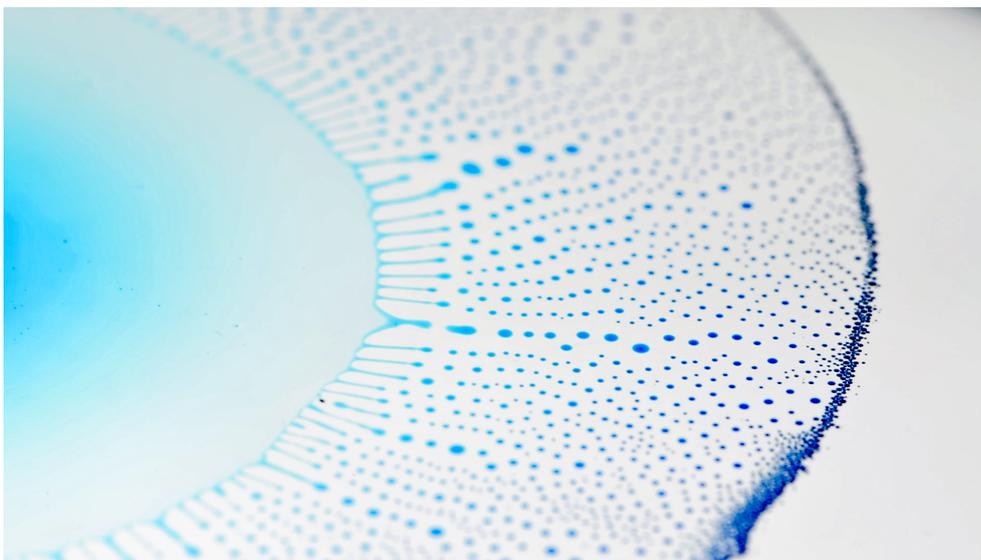


Fig. 5.21 Crédits photo : Le Projet Lutétium[108]. Vue de biais de l'instabilité, zoomée sur les bords. La distribution des gouttes formées illustre bien que chaque goutte se forme dans le sillage de la précédente.

5.5 Bilan & perspectives

Profil de concentration

Dans le modèle, nous avons fait l'hypothèse que la concentration en alcool au niveau du bourrelet est égale à ϕ_c , la concentration critique de mouillage. Il s'agit pour le moment d'une limite haute, la concentration ne pouvant y être supérieure dans une ligne de contact s'opposant à l'étalement. L'hypothèse mériterait toutefois d'être mise en évidence expérimentalement. Il serait intéressant de placer dans le mélange une substance indiquant, par un changement de couleur à une concentration donnée en alcool, la concentration à une position r de la goutte.

Dans le cas des mélanges alcoolisés utilisés jusqu'ici, on peut penser à "l'effet ouzo"[172] (ou "effet pastis" pour les Français). Cet effet tire son nom d'un alcool grec (ou français) contenant de l'huile dissoute dans un mélange d'eau et d'alcool concentré. Lorsque de l'eau est ajoutée à ce mélange, sa concentration en alcool passe en dessous d'une concentration critique de dissolution de l'huile et des gouttelettes de taille microscopique nucléent. Le mélange, auparavant transparent, prend alors soudainement un aspect laiteux. Cette méthode pourrait donc servir d'indicateur de la concentration locale en alcool dans la goutte s'étaillant et dans les gouttelettes produites. Cette méthode a été récemment utilisée comme indicateur des régions d'évaporation et de dissolution préférentielles de mélanges alcoolisés (Tan *et al.*[160]; Lu *et al.*[107]).

Vers l'utilisation d'autres systèmes de liquides

Trois grandes conditions sont requises pour que l'instabilité se produise :

1. Rappelons d'abord que le paramètre d'étalement S de la goutte sur le bain doit être positif (figure 5.6). Cela implique donc *a minima* une tension de surface du mélange inférieure à celle du bain, et plus restrictif encore : $\gamma_{ma} + \gamma_{mo} < \gamma_{oa}$.

2. Le mélange binaire doit être constitué d'un fluide mouillant totalement le bain et d'un fluide en mouillage partiel sur le bain.

3. Le constituant en mouillage total doit être le plus volatil.

Il est assez difficile de trouver un trio de liquides satisfaisant à ces règles rigides. Nous avons toutefois trouvé une combinaison qui fonctionne. Un mélange de perfluorodécane et de méthoxy-nonafluorobutane (deux molécules organiques fluorées) est déposé sur un bain d'huile de PDMS (ou huile silicone ; $\mu_o \simeq 100$ mPa.s), et la même instabilité se produit (figure 5.22). La perfluorodécane est peu volatile et en mouillage partiel sur l'huile de PDMS. À l'inverse, le méthoxy-nonafluorobutane est très volatil et en mouillage total sur l'huile de PDMS. La tension de surface des huiles fluorées est tellement basse qu'elles peuvent en effet s'étaler sur de l'huile silicone, de tension de surface pourtant égale à 20mN/m.

On pourrait également imaginer une expérience similaire en remplaçant le fluide mouillant et volatil (alcool ou éther fluoré) par un liquide mouillant et miscible avec bain. Le temps caractéristique de l'expérience ne serait alors plus déterminé par l'évaporation mais par la diffusion dans le bain. Cela rejoindrait les raisonnements effectués par Roché *et al.*[141], à la différence que trois interfaces coexisteraient du fait de la non-miscibilité du liquide complémentaire de la goutte avec le bain. Dans le cas de nos mélanges d'eau et d'alcool sur le bain d'huile, on peut remarquer que l'alcool est partiellement miscible dans l'huile. Mais la vitesse d'évaporation est nettement plus forte que la vitesse de diffusion de l'alcool dans l'huile, et c'est elle qui joue le rôle dominant dans le processus comme le prouvent les expériences où de l'air est soufflé sur la goutte. Nous avons essayé de limiter l'évaporation de l'alcool en travaillant en atmosphère saturée, obtenue dans une cuve de 1 L à l'aide de mouchoirs imbibés dans de l'alcool. Cette méthode a toutefois échoué car la saturation de l'air en alcool aboutissait à sa condensation sur le bain d'huile et à sa pollution. La tension de surface de l'huile baissait alors à 25 mN/m. S prenait des valeurs négatives quelle que soit la concentration d'alcool de la goutte, et nous formions des lentilles flottantes. Pour faire dominer la diffusion dans le bain sur l'évaporation, il faut donc directement chercher un liquide non-volatil plutôt que de tenter maladroitement d'arrêter l'évaporation d'un liquide volatil.

Nous décrivons maintenant les différentes applications que cette émulsification laisse entrevoir.

Stabilisation de l'émulsion formée.

Le phénomène peut aboutir à la formation, en moins d'une minute, de milliards de gouttelettes si la concentration en alcool est suffisamment forte. L'expérience stationnaire de dépôt à débit constant rend le dispositif plus contrôlable par un utilisateur, et permet une production de gouttes à la chaîne dans une configuration beaucoup plus simplifiée qu'en microfluidique. La taille des gouttelettes au moment de leur éjection du bourrelet est relativement monodisperse, et est directement contrôlable par la concentration initiale en alcool.

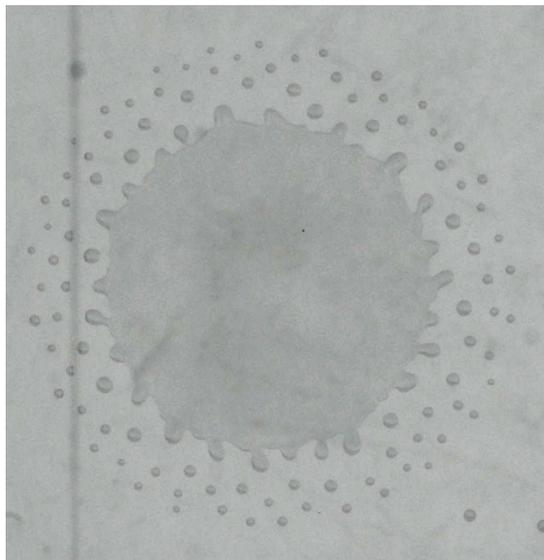


Fig. 5.22 Photographie prise durant une expérience de dépôt d'un mélange de perfluorodécane et de HFE sur de l'huile silicone de viscosité $\mu_o = 100 \text{ mPa.s}$. Le même phénomène d'étalement instable est observé.

La stabilisation des gouttelettes formées est en revanche pour l'instant difficile, car celles-ci continuent à s'évaporer et leur volume est difficile à maîtriser. Il convient donc de réfléchir à des stratégies de stabilisation. Les gouttes formées peuvent par exemple être plongées dans le volume du bain dès leur éjection afin d'enrayer l'évaporation de l'eau (à défaut de pouvoir lutter contre la rapide diffusion de l'éthanol dans le bain). Une réaction chimique de solidification superficielle (formation de capsules, Shah *et al.*[153]) permettrait aussi une isolation du contenu de la gouttelette de l'environnement extérieur. La solidification peut également être volumique et aboutir à la formation de particules, par réticulation d'un polymère (PDMS ou PolyVinylSiloxane) par exemple.

Dispersion des polluants lors d'une marée noire

Lors d'une marée noire, plusieurs centaines de millions de litres de pétrole peuvent être relâchés dans l'environnement (figure 5.23A). À titre d'exemple, c'est plus de 700 millions de litres de pétrole qui furent dispersés lors de la catastrophe de la plateforme *Deepwater Horizon* exploitée par British Petroleum, dans le Golfe du Mexique. Un des dangers principaux pour la faune et la flore provient de la grande concentration, par endroits, de matière pétrolière à la surface de l'eau. En cas d'ingestion, cette matière concentrée est mortelle pour les êtres vivants. Plusieurs stratégies sont adoptées par les autorités pour faire face à ces accidents. Des micro-organismes peuvent être employés pour consommer la matière pétrolière (Bragg *et al.*[21]). Une stratégie plus musclée peut consister à brûler le pétrole présent à la surface de la mer. Abkarian *et al.*[2] suggèrent l'utilisation de sable pour encapsuler le pétrole et l'emporter en profondeur, par gravité (voir aussi la figure 5.23B, ainsi que l'article de Boglajenko & Tansel[18]). Une méthode également employée consiste en la pulvérisation

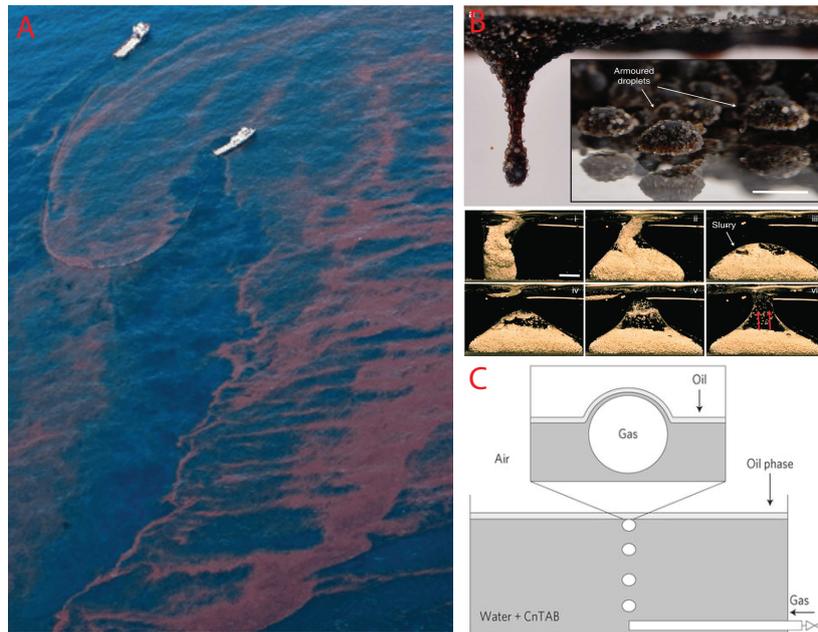


Fig. 5.23 A. Vue aérienne, tirée de Kerr *et al.*[87], d'une nappe de pétrole à la surface de la mer à la suite de l'explosion du puits "Deepwater Horizon". B. Figure tirée de Abkarian *et al.*[2]. Agrégation de sable à l'interface eau-huile, rendant l'ensemble plus dense que l'eau et l'entraînant au fond du bain d'eau. C. Figure tirée de Feng *et al.*[58] représentant une bulle d'air remontant à la surface d'une nappe d'huile reposant sur un bain d'eau. Elle est susceptible de percer le film d'huile et de déclencher son émulsification.

de tensioactifs à la surface de l'eau, qui provoquent l'émulsification des nappes de pétrole et leur dispersion plus efficace (Kerr *et al.*[87]). Feng *et al.* décrivent un autre phénomène de dispersion de pétrole en gouttelettes, lié à la remontée de bulles d'air à la surface d'un bain d'eau recouvert d'une nappe d'huile[58] (voir la figure 5.23C). Au cours de la coalescence des bulles d'air avec l'atmosphère, la nappe d'huile se brise et des gouttelettes peuvent se former. Dans une perspective de dépollution, il est intéressant de disperser les grandes flaques d'huile en microémulsions, car les grandes concentrations de matière pétrolière sont également plus lentes à se dégrader. En effet, plus le rapport surface/volume d'une quantité donnée d'huile est augmenté, plus sa dégradation (par oxydation, par action de micro-organismes ou par évaporation) est rapide. La probabilité d'être transporté dans la profondeur de la mer augmente également avec la réduction en taille, car les petites gouttes sont plus lentes à remonter à la surface par poussée d'Archimède.

L'instabilité que nous avons caractérisée pourrait également jouer ce rôle de dispersant de matière polluante. Raisonons par analogie, et considérons notre mélange d'eau et d'isopropanol (IPA) comme un polluant à la surface d'une mer d'huile. Considérons que sa dégradation passe par son évaporation dans l'atmosphère. Si la concentration ϕ_0 du mélange est inférieure à $\phi_c = 0,37$, on forme une goutte flottant à la surface de la mer. La superficie de l'interface goutte/air par laquelle s'évapore le polluant est donc réduite, et la dégradation

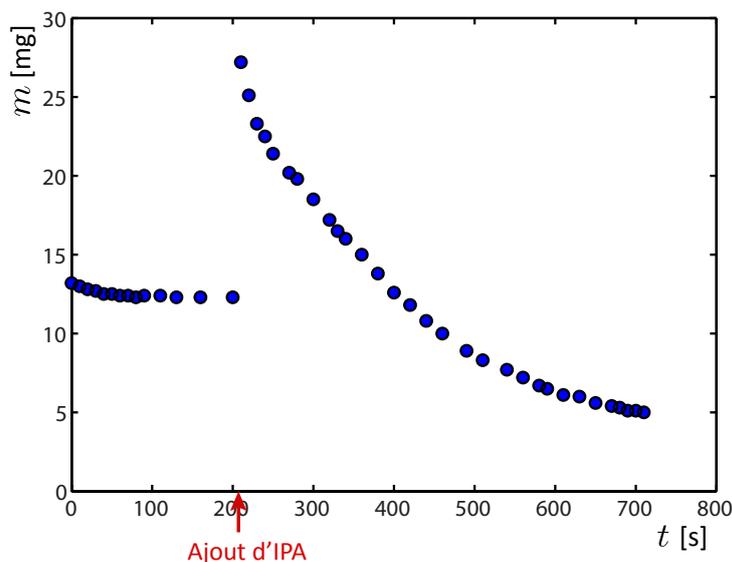


Fig. 5.24 Masse d'une goutte d'eau/isopropanol en fonction du temps. Initialement, $\phi_0 < \phi_c$ et la goutte possède une faible surface de contact avec l'air. Sa vitesse d'évaporation est donc très faible pour $t < 200$ s. À $t = 200$ s, une goutte d'isopropanol (IPA) de masse similaire est déposée sur la goutte de mélange. La concentration devient alors supérieure à ϕ_c et la goutte s'étale en se déstabilisant. Des gouttelettes se forment en très grand nombre, et l'ensemble possède alors une surface de contact nettement plus importante avec l'air. Bien que la masse de l'ensemble double à $t = 200$ s, sa décroissance est donc nettement plus rapide par évaporation. À la fin, près des deux tiers de la masse initiale de mélange a été évaporée. Sans l'ajout d'IPA permettant le déclenchement de l'instabilité, moins d'un dixième de la masse aurait été évaporé durant le même laps de temps.

est lente. La figure 5.24 (pour $t < 200$ s) trace la masse d'une telle goutte en fonction du temps, et montre la lenteur de l'évaporation, la goutte perdant moins d'un quinzième de sa masse en 200s. Au bout de 200s, une goutte d'IPA pur, de masse équivalente, est ajoutée sur la goutte de mélange. Avec la coalescence des deux gouttes, la concentration devient supérieure à ϕ_c et la goutte est en mouillage total sur la mer (d'huile). Bien que la masse du polluant double à cet instant, son évaporation est beaucoup plus rapide, comme le montre la figure 5.24. L'instabilité se déclenche en effet et des centaines de gouttelettes sont produites, ce qui augmente fortement la surface effective de l'ensemble et donc sa vitesse de détérioration. L'ajout de polluant supplémentaire peut donc paradoxalement permettre une meilleure dépollution globale. C'est le même principe qui guide l'ajout de tensioactifs chimiques à la surface des nappes de pétrole pour favoriser leur émulsification. La contrepartie à cette technique de dispersion de matière polluante en microémulsions est que certaines espèces de poisson épargnées par la marée noire peuvent ingérer le pétrole dispersé, comme le rappellent Kerr *et al.*[87].

Bien que le système utilisé en illustration soit d'apparence artificielle et assez académique, les phénomènes physiques régissant l'instabilité sont universels et envisageables pour d'autres

trios de liquides. Une instabilité déclenchée par la diffusion d'un soluté mouillant dans le bain, plutôt que par son évaporation, est également réalisable.

Conclusion

Durant les processus d'extraction pétrolière, de l'eau est injectée dans les réservoirs poreux afin de transporter le pétrole. De nombreux phénomènes peuvent alors aboutir à la création d'interfaces, voire à la formation de gouttes de pétrole dans l'eau et d'eau dans le pétrole. En récupération assistée du pétrole, l'ajout de tensioactifs dans l'eau peut encore amplifier cette tendance à l'émulsification.

Dans les deux premiers chapitres de cette thèse, nous avons étudié en détails un processus de formation de gouttes d'huile dans un gradient de confinement modèle. Afin de comprendre le rôle joué par le gradient de confinement, nous avons analysé dans le chapitre 1 la compétition entre capillarité et pesanteur se déroulant dans un coin formé entre deux plaques de verre. La stabilité d'une nappe d'huile en mouillage total suspendue au-dessus du vide le long de l'arête du coin nous a permis de caractériser précisément la force capillaire induite par le gradient de confinement. Cette situation nous a également permis de revisiter de manière originale l'instabilité classique de Rayleigh-Taylor. Dans le chapitre 2, la stabilité d'une nappe d'huile en mouillage nul positionnée dans les régions les plus confinées d'un coin est analysée. La force capillaire induite par le gradient de confinement, caractérisée dans le chapitre précédent, joue ici un rôle déstabilisant pour la nappe, ce qui aboutit à la détergence complète de l'huile par l'eau savonneuse. La nappe d'huile est ainsi transformée en gouttelettes dont la taille est proportionnelle à l'épaisseur de la nappe. La sélection de taille étant géométrique, ce procédé d'émulsification ne dépend pas de la taille du système. Bien qu'il ait été caractérisé dans des expériences macroscopiques, il peut également s'appliquer à des milieux poreux rencontrés en extraction de pétrole pourvu que l'eau d'injection soit en mouillage très favorable sur les parois. Cette dernière condition nécessite donc probablement l'emploi de tensioactifs. L'étude de l'instabilité nous a également permis de mettre le doigt sur une dynamique originale et assez peu étudiée jusque-là dans la littérature. Elle concerne l'imbibition spontanée d'eau en mouillage total dans un milieu poreux rempli d'une huile en mouillage nul, de viscosité μ_o nettement plus grande que celle de l'eau μ_w . Les temps caractéristiques τ d'avancée de l'eau dans l'huile sont proportionnels à $\mu_o^{0,7} \mu_w^{0,3}$. C'est la signature d'une dynamique qui ne peut être décrite par la loi de Darcy, habituellement utilisée pour modéliser la dissipation visqueuse dans les milieux poreux. Des expériences encourageantes de mouillage dynamique d'eau sur des solides en présence d'huile sont actuellement menées pour élucider les mécanismes de dissipation d'énergie à l'oeuvre dans ces écoulements biphasiques particuliers.

La propension de l'eau savonneuse à transformer des volumes d'huile en gouttes et les dynamiques non-darciennes mesurées lorsque l'huile est nettement plus visqueuse que l'eau

nous ont conduit à l'étude de la perte de charge liée au transport de gouttes d'huiles dans un milieu poreux. Dans la géométrie modèle d'une cellule de Hele-Shaw, la dynamique de gouttes très visqueuses (de 100 à 10000 fois la viscosité de l'eau) a été caractérisée. La dissipation visqueuse est principalement localisée dans les films de lubrification d'eau séparant les gouttes des parois du confinement. La mobilité des gouttes est alors nettement amplifiée par rapport à celle qui serait observée en l'absence de films de lubrification. La loi de Darcy doit être modifiée en intégrant une viscosité effective de ce pétrole en goutte, nettement plus faible que la viscosité de l'huile brute. D'un point de vue pétrolier, cela peut donc être une motivation supplémentaire pour utiliser des tensioactifs lors de l'extraction de pétrole très visqueux. La perte de charge liée au déplacement de ce pétrole peut être nettement diminuée par la préservation d'un film de lubrification d'eau. Ces résultats pourraient par exemple expliquer les excès d'injectivité observés pour certains réservoirs. Néanmoins, il faut être prudent dans la portée à donner à ces conclusions, et les limiter aux cas où le pétrole est plus de mille fois plus visqueux que l'eau. Les tensioactifs peuvent en effet parfois être la cause d'une perte d'injectivité dans les réservoirs, c'est-à-dire être la cause d'une augmentation de la perte de charge. En effet, lorsque le pétrole a une viscosité semblable à celle de l'eau, les films de lubrification d'eau créés entre le pétrole et les parois du réservoirs ne jouent aucun rôle lubrifiant. Pire, la création de multiples ménisques d'eau induit l'apparition d'une source de dissipation visqueuse supplémentaire et risque d'augmenter fortement la perte de charge par rapport à une situation sans émulsification du pétrole. On retrouve dans ce cas critique des résultats déjà connus pour des mousses : la viscosité équivalente d'une mousse est nettement plus forte que la viscosité de l'eau et de l'air qui la composent.

En chapitre 4, ces conclusions sont adaptées à une situation où les parois sont rugueuses. La présence de rugosités aboutit paradoxalement à l'augmentation de la dissipation d'énergie liée au transport de gouttes d'huile très visqueuses. La raison principale réside dans la diminution de l'épaisseur des films de lubrification, due à un glissement dans les ménisques d'avancée des gouttes ne permettant pas la déformation de leur interface. La perte de charge peut être nettement augmentée à cause des rugosités lorsque la vitesse des gouttes est inférieure à une vitesse critique. Au-dessus de cette vitesse critique, les gouttes s'affranchissent des rugosités et se comportent comme dans un confinement lisse, diminuant ainsi subitement la perte de charge. Cette brutale diminution de la dissipation visqueuse correspond à l'équivalent d'une brutale rhéofluidification de l'écoulement qu'il serait intéressant de caractériser dans des expériences standard de rhéologie. Le résultat le plus marquant lié à ce paradoxe de rugosités s'opposant fortement au déplacement de la goutte est que la perte de charge peut être diminuée en augmentant la viscosité de l'eau d'injection. Dans un domaine autre que celui de l'extraction pétrolière, nos résultats peuvent s'appliquer à la microfluidique de gouttes. Certaines applications peuvent en effet nécessiter le tri de gouttes en fonction de leur viscosité, et la recherche de phénomènes dynamiques permettant d'effectuer ce tri est encore un sujet d'étude. Dans nos expériences, les rugosités induisent une forte dépendance de la vitesse des gouttes avec leur viscosité, qui peut parfois être très brutale.

Enfin, nous analysons en chapitre 5 l'instabilité spectaculaire d'une goutte binaire d'eau et d'alcool s'étalant et s'évaporant sur un bain d'huile végétale. Les rôles mêlés joués par l'évaporation, les gradients de tension de surface et la mouillabilité donnent naissance à une dynamique riche aboutissant à la division de la goutte initiale en un grand nombre de gouttelettes, qui peut être contrôlé par les conditions initiales imposées : épaisseur du

bain d'huile, concentration initiale en alcool et volume de la goutte. La présence du bain d'huile permet une forte lubrification des écoulements et notamment de la ligne de contact, ce qui explique les fortes vitesses observées. La perspective d'utiliser cette instabilité pour la formation d'émulsions est encourageante mais nécessite le développement de stratégies visant à stabiliser les gouttes formées.

Annexe A

"Tensiométrie" et mesure de γ

La possibilité d'utiliser les phénomènes observés pour mesurer des tensions interfaciales a été abondamment discutée tout au long des deux premiers chapitres. Cette annexe constitue un condensé, et propose de faire des équilibres entre capillarité et gravité dans des gradients de confinements une méthode efficace pour mesurer des tensions de surface et des tensions interfaciales entre deux liquides.

Pour que les équilibres entre capillarité et pesanteur dans ces coins soient correctement modélisés par la longueur $x_c = \sqrt{2\gamma_{1/2}/(\alpha|\rho_2 - \rho_1|g \sin \theta)}$, les deux fluides doivent obligatoirement être en situation de mouillage *extrême* : mouillage total de l'un et mouillage nul de l'autre. En cas de mouillage partiel, la position d'équilibre doit être corrigée d'une dépendance en l'angle d'Young, et les mouvements de fluide peuvent être bloqués par l'accrochage de la ligne de contact. Dans ce coin, la position d'équilibre x_c entre force capillaire et pesanteur permet, moyennant une connaissance de tous les autres paramètres, la mesure directe de la tension interfaciale. Nous avons précédemment mis en évidence deux grandes méthodes de mesure de x_c , la position d'équilibre stable d'une goutte non-mouillante, et l'instabilité gravitaire d'une couche mouillante. Nous discutons ici de la méthode la plus appropriée à utiliser en fonction des fluides en présence. Soient deux fluides 1 (rouge sur la figure A.1) et 2 (bleu sur la figure), de masses volumiques $\rho_1 > \rho_2$. Deux conditions de mouillage extrême peuvent alors être distinguées

— A. Le fluide 1 le plus dense est en mouillage nul.

Cette situation est la plus simple et a été illustrée dans le chapitre 2. La figure 2.4 est une preuve de sa fiabilité. Elle consiste à remplir un coin (arête pointant vers le bas) de fluide 2, peu dense et en mouillage total, d'une épaisseur de nappe supérieure à $x_c^{1,2}$. Puis à ajouter dans la nappe de fluide 2 des gouttes de différentes tailles du fluide 1. Les gouttes migrent alors vers la position d'équilibre $x_c^{1,2}$ pour s'y stabiliser.

— B. Le fluide 1 le plus dense est en mouillage total.

Cette situation, d'apparence similaire à la précédente, peut néanmoins être légèrement plus complexe à réaliser en fonction de la nature des fluides (et de leur coût). Le parfait symétrique de la situation A. peut être réalisé. Il faut d'abord ajouter le fluide 1 dans un coin dont l'arête pointe vers le haut. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, cette situation nous empêche de créer une nappe d'épaisseur $x > x_c^{1-air} = \sqrt{2\gamma_{1/a}/(\alpha\rho_1 g \sin \theta)}$. Si

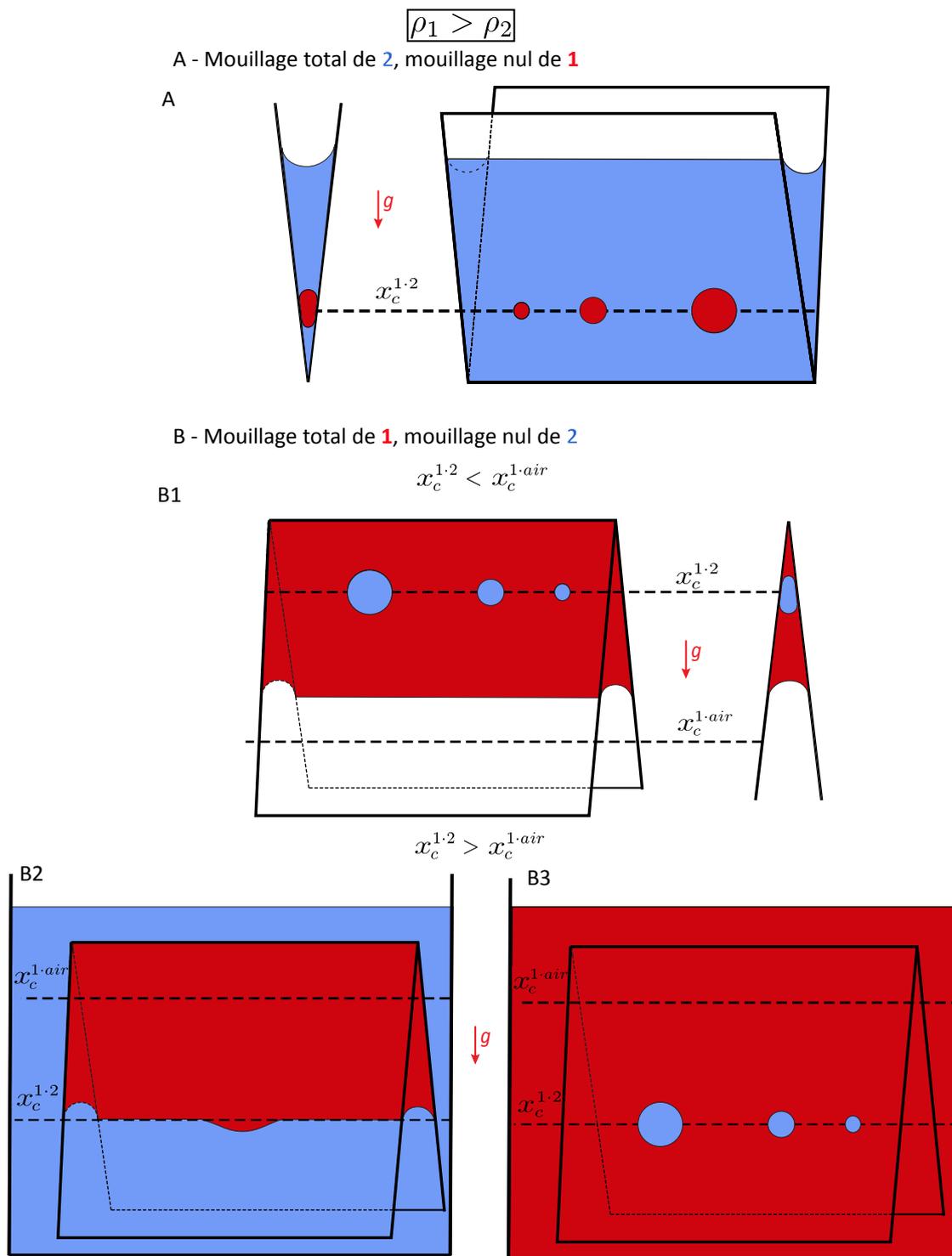


Fig. A.1 Résumé des différentes méthodes de tensiométrie à utiliser en fonction de la mouillabilité et de la densité des deux fluides.

la position d'équilibre virtuelle d'une goutte de liquide 2 $x_c^{1 \cdot 2}$ est inférieure à $x_c^{1 \cdot air}$, alors le schéma B1. de la figure est pertinent et réalisable. Il suffit d'ajouter des gouttes du fluide 2 dans la nappe d'épaisseur x telle que $x_{c1} \cdot 2 < x < x_c^{1 \cdot air}$, et de mesurer directement leur position d'équilibre $x_{c1} \cdot 2$. Cette méthode B1. présente l'avantage de ne nécessiter que peu de quantités des deux liquides, comme la méthode A.

Dans le cas où $x_c^{1 \cdot 2} > x_c^{1 \cdot air}$, aucune goutte de fluide 2 ne peut se stabiliser dans une nappe de fluide 1 à la position $x_c^{1 \cdot 2}$. La solution consiste alors à remplir une cuve rectangulaire d'un des deux fluides, et les quantités à utiliser sont nettement plus importantes que pour les méthodes A. et B1. En fonction de contraintes variables (prix du liquide, toxicité, autres aspects pratiques...), il peut être préférable de créer un bain d'un liquide plutôt que d'un autre. S'il est plus aisé de remplir un bain du liquide 1 le plus dense, il suffit ensuite de plonger dans ce bain le coin, arête pointant vers le haut, et d'y ajouter le fluide 2 non-mouillant et moins dense, dont les bulles vont remonter et se stabiliser à la position $x_c^{1 \cdot 2}$, alors facilement mesurable. Il s'agit de la méthode appelée B3. sur la figure. En revanche, s'il est plus aisé de remplir un bain du fluide 2, la méthode de mesure de $x_c^{1 \cdot 2}$ consistera à ajouter du liquide 1 le long de l'arête jusqu'à formation d'une nappe d'épaisseur $x = x_c^{1 \cdot 2}$, à partir de laquelle tout ajout de liquide 1 supplémentaire aboutit au relargage de gouttes. Ce phénomène a été abondamment décrit en chapitre 1, et la figure 1.7 nous prouve sa fiabilité en tant que tensiomètre.

En conclusion, à chaque couple de liquides sa méthode de tensiométrie. Certaines sont économes en liquides, d'autres moins et nécessitent le remplissage d'un bain de liquide contenant le coin. Mais toutes permettent une mesure performante de la longueur capillaire du couple de liquides, à des échelles de taille qui peuvent être amplifiées par rapport à la longueur capillaire $l_c = \gamma_{1/2}/(\Delta\rho g)$ du système, habituellement mesurée dans les méthodes de tensiométrie classique et qui peut pour certains systèmes tomber extrêmement bas, rendant difficile son observation. L'usage d'un coin permet de donner davantage de "poids" aux forces capillaires, amplifiant cette longueur capillaire effective qu'est x_c .

Annexe B

Washing wedges : capillary instability in a gradient of confinement

L'article qui suit a été publié dans the *Journal of Fluid Mechanics* en 2016, et porte sur l'instabilité capillaire étudiée au chapitre 2.

Washing wedges: capillary instability in a gradient of confinement

Ludovic Keiser^{1,2,3,4,5,6}, Rémy Herbaut^{1,2,3,4,5}, José Bico^{1,2,3,4,5}
and Etienne Reyssat^{1,2,3,4,5,†}

¹Laboratoire de Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes (PMMH), UMR CNRS 7636, France

²ESPCI Paris, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France

³PSL Research University

⁴Sorbonne Université - UPMC, Univ. Paris 06, France

⁵Sorbonne Paris Cité - UDD, Univ. Paris 07, France

⁶Total S.A., Pôle d'Études et de Recherche de Lacq, BP47, 64170, Lacq, France

(Received 8 April 2015; revised 20 October 2015; accepted 27 December 2015)

We present experimental results on the extraction of oil trapped in the confined region of a wedge. Upon addition of a more wetting liquid, we observe that oil fingers develop into this extracting liquid. The fingers eventually pinch off and form droplets that are driven away from the apex of the wedge by surface tension along the gradient of confinement. During an experiment, we observe that the size of the expelled oil droplets decreases as the unstable front recedes towards the wedge. We show how this size can be predicted from a linear stability analysis reminiscent of the classical Saffman–Taylor instability. However, the standard balance of capillary and bulk viscous dissipation does not account for the dynamics found in our experiments, leaving as an open question the detailed theoretical description of the instability.

Key words: Hele-Shaw flows, low-Reynolds-number flows, multiphase flow

1. Introduction

The energy cost \mathcal{E} associated with the creation of boundaries between two phases may be written as

$$\mathcal{E} = \gamma S, \quad (1.1)$$

where γ is the interfacial tension, characteristic of the materials in contact, and S is the surface area of the interface. A physical system thus evolves under the influence of interfacial energy if provided with the possibility to explore gradients in γ or S . It then tends to favour the development of interfaces with low surface tension, and to reduce the area of interfaces.

This very general statement is illustrated by the spontaneous capillary motion observed in many systems. Drops deposited on substrates with gradients of surface energy tend to move spontaneously towards the most wettable regions (Greenspan 1978; Brochard 1989; Chaudhury & Whitesides 1992; Weislogel 1997; Ichimura, Oh & Nakagawa 2000). Conversely, drops deposited on an initially homogeneous

† Email address for correspondence: etienne.reyssat@espci.fr

plate may spontaneously move if they contain surface-active reactants that modify the surface energy of the plate. These molecules generate a gradient of wettability that enables the droplets to spontaneously break symmetry and self-propel over long distances (Bain, Burnett-Hall & Montgomerie 1994; Domingues dos Santos & Ondarçuhu 1995). Photoswitchable surfactants in solution may also generate similar effects (Chevallier *et al.* 2013). Mazouchi & Homsy (2000) exploited thermal variation of liquid surface tension to generate the motion of bubbles in tubes. Surface tension gradients at a fluid interface also induce flows along the surface, and may drive the motion of a small toy boats (Kohira, Hayashima & Nagayama 2001) or propel water-standing insects (Bush & Hu 2006). In a more festive prospect, Marangoni flows induced by the evaporation of ethanol lead to the ‘tears’ observed in a glass of wine (Hosoi & Bush 2001).

Geometry gradients are also able to generate the spontaneous motion of liquids. In his seminal work, Hauksbee (1710) demonstrated how a drop of orange oil inserted in a narrow wedge spontaneously moves towards the most confined part of the wedge. In the early 20th century, Bouasse (1924) suggested that a slug of wetting liquid inserted into a tapered capillary tube would similarly move towards the tip of the cone. Conversely, Lorenceau & Quéré (2004) showed that a drop of wetting oil deposited on a conical fibre spontaneously moves away from the tip. More recently, gradients of confinement have been proposed as a solution to propel droplets in narrow channels (Renvoisé *et al.* 2009) or as an elegant tool to produce and guide droplets in microfluidic devices (Dangla, Kayi & Baroud 2013), while Reyssat (2014) analysed the dynamics of drops and bubbles confined in wedges.

From an applied point of view, the mechanisms of detergency crucially rely on the combination of chemical and geometrical heterogeneities in a system. They are of practical importance in the petroleum industry, where surfactant solutions are known to promote the extraction of crude oil from porous rocks in tertiary recovery stages (Morrow & Mason 2001). The complexity of actual geological material hinders a detailed understanding of the extraction, calling for studies on well-controlled model systems. Bico & Quéré (2002) showed in the most simplified geometry of a porous medium, a uniform capillary tube, how liquid trains composed of liquids of different surface tension may move spontaneously. More recently, Piroird, Clanet & Quéré (2011*a*) put in evidence the role of chemical and geometrical heterogeneities in the extraction of an oil slug from a capillary tube. Oil is first driven to one extremity of the tube by Marangoni flows induced by surfactants. It is then expelled from the tube by the high Laplace pressure resulting from confinement by the tube walls (Piroird, Clanet & Quéré 2011*b*).

In the present paper, we consider a volume of wetting silicone oil trapped along the apex of a sharp wedge formed by two glass plates. A competing soap solution inserted in the wedge is shown to replace and extract the oil. The exchange process leads to the production of confined oil droplets whose size is determined by the geometry of the experiment. Following earlier works on interfacial instabilities in confined geometries (Saffman & Taylor 1958; Al-Housseiny, Tsai & Stone 2012), we develop a simple model to explain the size of the extracted droplets and the dynamics of this instability.

2. Experimental set-up

The experimental set-up consists of a slightly tapered and quasihorizontal Hele-Shaw cell, as sketched in figure 1(*a*). Two glass plates of thickness 3 mm, length 20 cm and width 10 cm face each other and are separated along one edge by a spacer

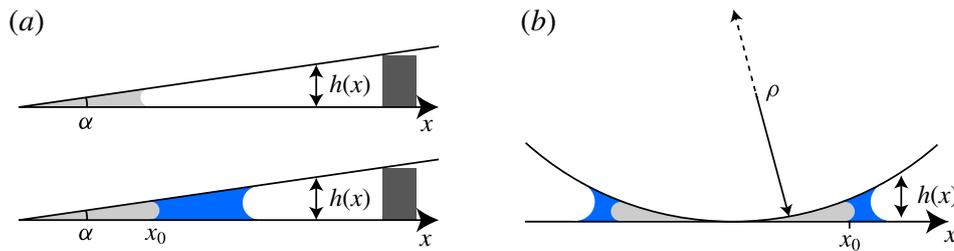


FIGURE 1. (Colour online) Geometry of the experimental set-up: (a) linear wedge, (b) parabolic gap.

of millimetric thickness. The angle α of the wedge can be tuned between 0.1° and 7° , with an accuracy of 0.1° . The thickness h of the gap between the plates is thus of the form $h(x) = \alpha x$, where x is the distance to the apex of the wedge. Before forming the wedge, a small amount of a surfactant solution is spread on the glass plates. This thin film of thickness of order $1 \mu\text{m}$ quickly evaporates, leaving a surfactant layer on the walls. The solution is made with 5 ml of a commercial dishwashing liquid (Paic Citron[®], from Colgate–Palmolive Company) diluted in 100 ml of deionized water and methylene blue to enhance the optical contrast. Using a syringe needle, we insert a drop of silicone oil that forms a coin-shaped capillary bridge between the pre-wetted plates. The viscosity η_o of the oil ranges from 4.5 to 12 200 mPa s. The viscosity η_w of the aqueous phase is changed from 1 to 600 mPa s by adding fructose to water. The oil migrates towards the apex of the wedge since it wets the surface of the glass. Once the oil is trapped in the wedge, we introduce a large amount of surfactant solution between the plates. The solution also migrates towards the apex of the wedge, and forms with the oil phase an interface initially parallel to the edge. The interfacial tension of the oil/surfactant solution γ , measured using the pendant drop and spinning drop methods, ranges from 2.3 ± 0.2 to $3.2 \pm 0.2 \text{ mN m}^{-1}$ depending on the oil. A white LED backlighting panel is placed under the plates and the system is imaged from above using a digital camera. We observe (figure 2(a) and supplementary movie available at <http://dx.doi.org/10.1017/jfm.2016.1>) that the oil/water interface destabilizes within a few minutes. The interface becomes wavy, which progressively leads to the formation of oil droplets. These droplets are in a non-wetting situation and are eventually ejected towards less confined regions. As depicted in figure 2(a), the oil and water phases have switched positions after a few minutes. The oil phase is thus extracted and may be recovered out of the device using, for instance, a transverse flow.

We also perform experiments in cells with an axisymmetric geometry to avoid boundary effects. We use the gap between a spherical glass lens and a flat glass plate, as described in figure 1(b). The radius of curvature ρ of the curved surface ranges from 7 to 29 cm. The gap profiles are then parabolic, $h(x) = x^2/2\rho$, where x is the distance to the contact point between the curved and flat surfaces. As in the case of the experiments conducted in a wedge geometry, we first pre-wet the cell with the surfactant solution. We then introduce a given volume of silicone oil, which settles around the centre of the cell, where the thickness is minimal. We finally introduce the surfactant solution. Again, oil is extracted in the form of flat circular droplets that migrate away from the centre, driven by the gradient of confinement (see figure 2b).

As a first step towards understanding the role of physical chemistry in this problem, we have carried out additional experiments with other trapped/extracting liquid pairs. The influence of the surfactant was tested by extracting silicone oil with sodium

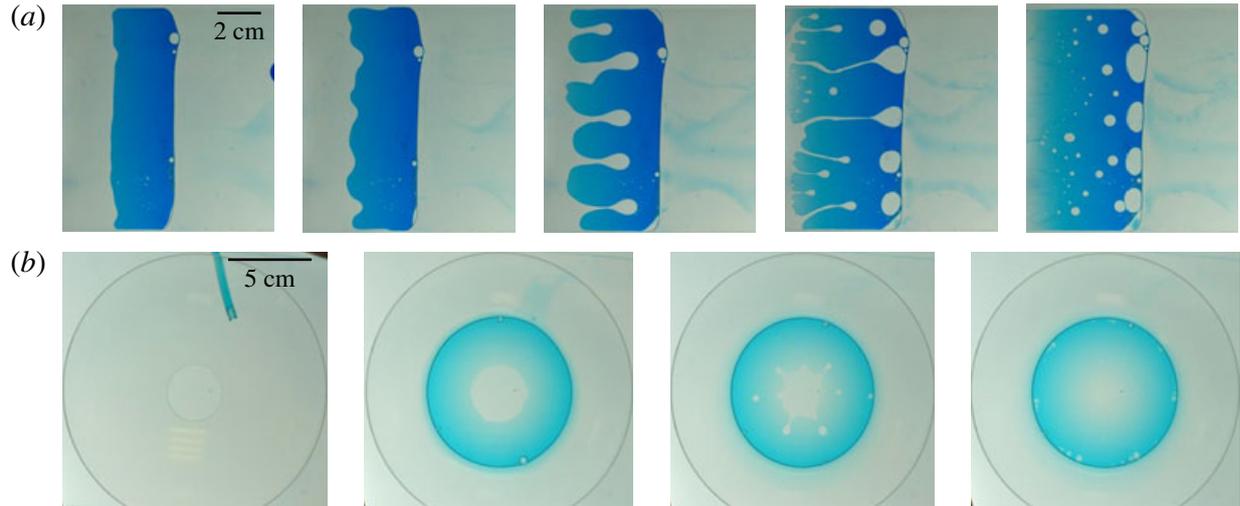


FIGURE 2. (Colour online) (a) Top view of a set-up with a straight wedge between two glass plates (see also supplementary movie). The apex of the wedge is along the left side of the pictures. The clear liquid initially located along the edge of the wedge is silicone oil of viscosity $\eta_o = 50.2$ mPa s. The soap solution is dyed with methylene blue. The oil/water interface destabilizes and oil fingers grow into the water phase. The fingers pinch off and form oil droplets that move away, driven by the gradient in confinement. The inversion of the oil and water phases takes approximately 10 min. (b) Top view of a set-up with a parabolic gap between a glass plate and a spherical lens. Initially (b), the oil phase is trapped close to the plane/sphere contact point. When introduced, the surfactant solution forms an annulus around the oil at the centre of the cell. As in the case of a straight wedge, the oil phase is extracted and driven away from the centre by the gradient of confinement.

dodecyl sulphate (SDS) solutions. To avoid using surfactant, we also carried out experiments with pure liquids, and extracted a fluorinated oil (perfluorodecalin) with ethanol.

3. Size of the extracted oil droplets

3.1. Experimental results

Upon introduction of the extracting solution, the oil/water interface becomes wavy and oil fingers develop in the water-filled region, as shown in figure 2. These fingers progressively pinch off in the form of flattened oil droplets lubricated by a thin water layer. The droplets subsequently migrate away from the tip of the wedge driven by the gradient of confinement. As oil drops are extracted, the boundary between the displacing water and the remaining trapped oil recedes towards the confined region. We observe that the fingers forming closer to the apex of the wedge are smaller than those developing in less confined regions. In early stages of the instability, the oil/water interface sometimes exhibits sinusoidal spatial oscillations, from which we define the dominant wavelength λ of the instability, as shown in figure 3(a). In most experiments however, the deformations of the interface are less regular (as it is the case with any instability when the wave mode is not imposed). Then, as a characteristic size, we choose to measure the width w of fingers just before the necking process that leads to the pinch off and the release of the drops (figure 3b).

In figure 4(a), we plot the width of the finger w as a function of the position x_0 where oil drops are formed in the case of a straight wedge. The width w is known to

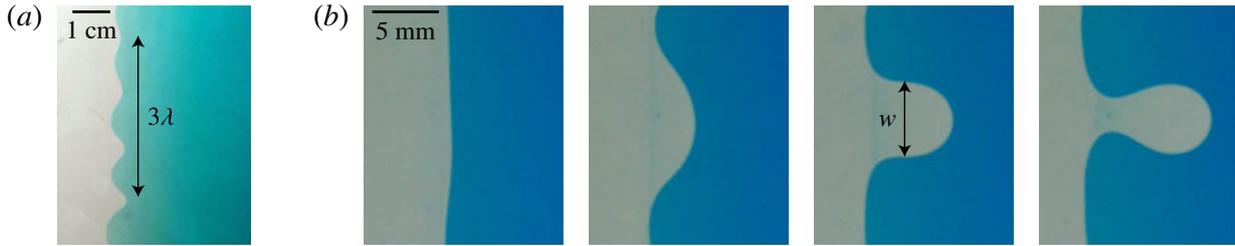


FIGURE 3. (Colour online) (a) Depending on initial defects, the oil/water interface sometimes exhibits a regular sinusoidal deformation. In this case, we define the wavelength λ of the instability. (b) In most experiments, the pattern is not periodic. Here, we show successive snapshots of an isolated oil finger growing into the water phase and starting to pinch off. For such irregular patterns, a second characteristic size can be defined as the width w of the finger at the beginning of the necking and detachment process.

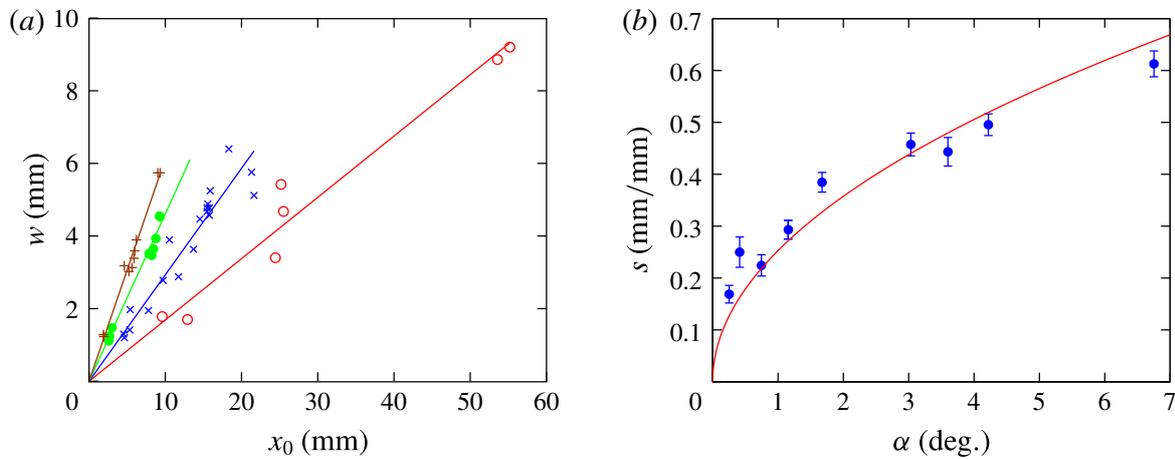


FIGURE 4. (Colour online) (a) The width w of the growing oil fingers as a function of the position of their formation x_0 . The symbols correspond to different values of the wedge angle α : 0.25° (\circ), 1.15° (\times), 3.0° (\bullet) and 6.8° ($+$). The solid lines are linear fits of the data for each value of α . (b) The slope s of the line $w(x_0)$ as a function of the wedge angle α . The equation of the full line is $s = 0.25\alpha^{1/2}$, where α is expressed in degrees. The error bars represent the uncertainty in s while fitting.

an accuracy of $300\ \mu\text{m}$, and the uncertainty in x_0 ranges from 2% to 10% depending on α . For a given angle α of the wedge, w increases linearly with x_0 , which confirms our first qualitative observations. The slope $s = dw/dx_0$ of the line $w(x_0)$ is found to increase with α . As shown in figure 4(b), the variation of s with α is well described by a square root law: $s \simeq 0.25\alpha^{1/2}$ (where α is expressed in degrees) within the range of explored angles.

3.2. Mode selection

We first aim at giving a physical explanation of the observed results. The oil/water interface is initially flat and located at position x_0 . We consider a perturbation of the interface profile of wavelength λ and peak-to-peak amplitude $\delta(t)$. We describe the tip of the corrugated interface profile by $f(x_0, y)$, as sketched in figure 5:

$$f(x_0, y) = x_0 + \frac{\delta(t)}{2} \cos\left(\frac{2\pi y}{\lambda}\right). \quad (3.1)$$

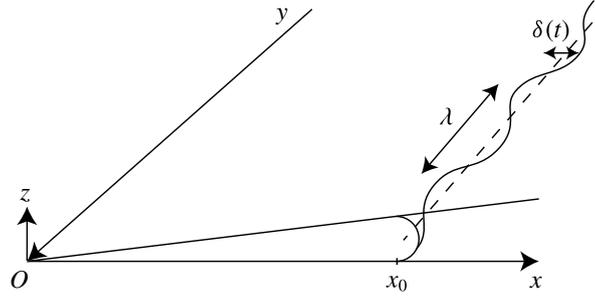


FIGURE 5. Oil/water interfacial harmonic perturbation of wavelength λ and amplitude $\delta(t)$ evolving with time. The oil/water interface is located at an average distance x_0 from the apex of the wedge.

Deformations give rise to inhomogeneities in the Laplace pressure jump across the interface, which are responsible for the flow of the oil and water phases. In our experiments, the oil is generally much more viscous than the water ($\eta_o/\eta_w \gtrsim 5$). As a consequence, the pressure in the water is almost constant, and most of the variations occur in the oil phase. Denoting by p_w the pressure in the water, the pressure p_o in the oil is given by the Laplace law, expressed as follows in a Hele-Shaw geometry:

$$p_o = p_w + \gamma \left(\frac{2}{h(x)} - \frac{\pi}{4} f''(y) \right). \quad (3.2)$$

The two contributions to the pressure jump correspond to the interface being curved in the Oxz and Oxy planes respectively. The $\pi/4$ prefactor accounts for a subtle coupling between the two curvatures and has been described in detail by Park & Homsy (1984).

Along the interface, in the Oxy plane, the characteristic curvature of the interface $\mathcal{C}_1 \sim f''(y)$ undergoes variations of order $\Delta\mathcal{C}_1 \sim \delta/\lambda^2$. This curvature results in a pressure jump at the oil/water interface, which tends to drive fluid back to the flat interface configuration. Destabilization arises from the interfacial curvature in the Oxz plane normal to the plates and the wedge apex, which is of order $\mathcal{C}_2 \sim 1/h(x_0)$. The curvature difference between crests and troughs is thus of order $\Delta\mathcal{C}_2 \sim \delta h'(x_0)/h(x_0)^2$. Combining both contributions, the global pressure difference between a trough and a crest is approximately

$$\Delta P \sim \gamma \delta \left(\frac{h'(x_0)}{h(x_0)^2} - \frac{1}{\lambda^2} \right). \quad (3.3)$$

As a consequence, the interface is unstable to all corrugations, such that $\Delta P > 0$. Perturbations of wavelength larger than $\lambda_c \sim h(x_0)/\sqrt{h'(x_0)}$ are thus amplified.

A pressure gradient of order $\Delta P/\lambda$ drives a flow at velocity $v \sim \delta$ in a region of typical size λ around the mean position x_0 of the interface. Considering that the velocity gradients are mostly normal to the walls, the Stokes equation describing the flow can thus be written dimensionally in the following way:

$$\eta \frac{\dot{\delta}}{h(x_0)^2} \sim \gamma \delta \left(\frac{h'(x_0)}{\lambda h(x_0)^2} - \frac{1}{\lambda^3} \right), \quad (3.4)$$

where $\eta = \eta_o + \eta_w$. Looking for solutions of the form $\delta(t) = A \exp(\sigma t)$ gives the growth rate $\sigma(\lambda)$ of the interfacial instability:

$$\sigma(\lambda) \sim \frac{\gamma}{\eta} \left(\frac{h'(x_0)}{\lambda} - \frac{h(x_0)^2}{\lambda^3} \right). \quad (3.5)$$

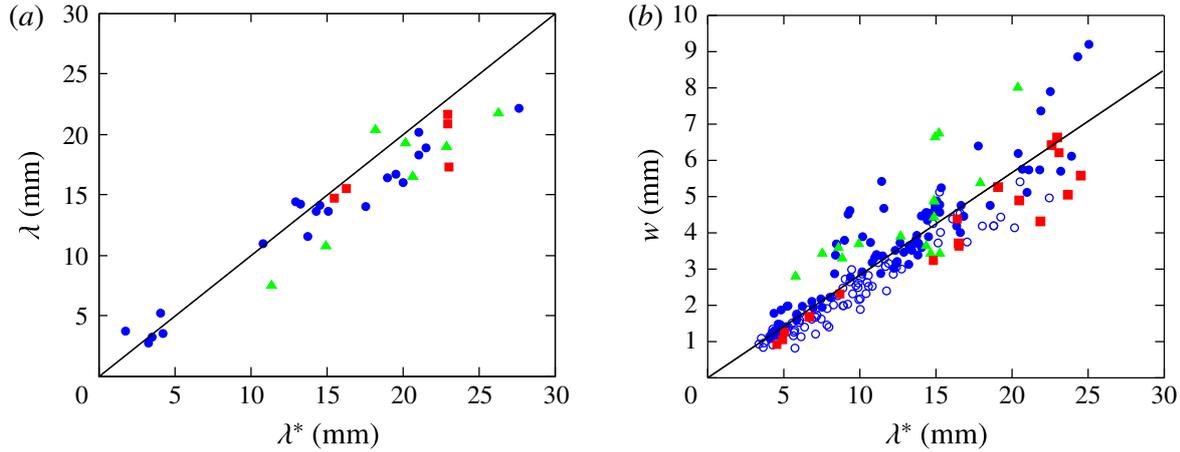


FIGURE 6. (Colour online) (a) The measured wavelength λ of the instability in a linear confinement is plotted as a function of the most unstable wavelength λ^* predicted by (3.9). The symbols correspond different pairs of trapped/extracting liquids: silicone oil/Paic Citron[®] solution (●), silicone oil/SDS solution (■) and perfluorodecalin/ethanol (▲). The data are well described by the line of equation $\lambda = \lambda^*$. (b) The width w of oil fingers plotted as a function of the most unstable wavelength λ^* as predicted by (3.9) and (3.10) in both linear and parabolic confinements. The open circles (○) correspond to experiments in a parabolic gap. The experimental data for both geometries are consistent with a linear law $w \simeq 0.28\lambda^*$ (full line).

Following the more general derivation of Saffman & Taylor (1958) and Al-Housseiny *et al.* (2012), we can deduce a precise expression for the growth rate with prefactors:

$$\sigma(\lambda) = \frac{\gamma}{\eta} \left(\frac{\pi h'(x_0)}{3\lambda} - \frac{\pi^4 h(x_0)^2}{6\lambda^3} \right). \quad (3.6)$$

The smallest unstable wavelength λ_c is thus given by

$$\lambda_c = \left(\frac{\pi^3}{2} \right)^{1/2} \frac{h(x_0)}{\sqrt{h'(x_0)}}, \quad (3.7)$$

while the fastest unstable mode can be expressed as

$$\lambda^* = \sqrt{3}\lambda_c. \quad (3.8)$$

In the configurations we have realized experimentally, the gap profiles $h(x)$ are linear or parabolic, $h(x) = \alpha x$ or $h(x) = x^2/2\rho$. The expression for λ^* is

$$\lambda^* = \left(\frac{3\pi^3}{2} \right)^{1/2} x_0 \sqrt{\alpha} \simeq 6.82 x_0 \sqrt{\alpha} \quad (3.9)$$

or

$$\lambda^* = \left(\frac{3\pi^3}{8} \right)^{1/2} \sqrt{\frac{x_0^3}{\rho}} \simeq 3.41 \sqrt{\frac{x_0^3}{\rho}} \quad (3.10)$$

respectively.

In figure 6(a), we plot the experimentally measured wavelength λ of the instability as a function of λ^* , for straight wedges of various angles α , different values of x_0 and

silicone oils of viscosity η_o ranging from 4.5 to 970 mPa s. We observe that the data are in good agreement with the prediction of (3.9) without any adjustable parameter. Additional data corresponding to silicone oil/SDS solution and perfluorodecalin/ethanol also follow the same trend, showing that the observed size selection process does not depend significantly on the type or even on the presence of surfactant. In most cases, however, it was not possible to observe an interface oscillating with a single wavelength, which is why the data points in figure 6(a) are relatively scarce. Using the width w of a pinching finger as a characteristic size, we could collect more data, which are displayed in figure 6(b); these data also include experiments in parabolic wedges with various radii of curvature ρ . Again, we observe that all of the data superimpose on a line of equation $w \simeq 0.28\lambda^*$, indicating that the first stages of the instability determine how w scales with the experimental parameters. The numerical coefficient is probably determined by the details of the instability in the later nonlinear stage ($\delta \gtrsim \lambda$). The data nevertheless exhibit some scattering, which may be due to hydrodynamic interactions between neighbouring fingers in nonlinear stages of the instability. For instance, we sometimes observe that a finger starts to grow but is finally absorbed by one of its closest neighbours, which results in a larger drop.

4. Dynamics of the instability

4.1. Experimental results

Numerous studies in the literature on viscous fingering compare the experimentally observed shapes of fingers with theoretical and numerical predictions, relying on refined versions of initial models by Saffman & Taylor (1958). However, very few authors report direct measurements of the growth rates of the instability. The work of Park, Gorell & Homsy (1984a) (see also the corrigendum of Park, Gorell & Homsy (1984b)) provides growth rates for a restricted range of fluid viscosities, showing discrepancies with a model adapted from Saffman & Taylor (1958).

Here, we propose to characterize the dynamics of the instability with two time scales. A first time corresponds to the growing time of a finger developing at a given distance x_0 from the apex of the wedge (we focus on the case of a straight wedge, $h(x) = \alpha x$). As shown in figure 7, the amplitude of the instability $\delta(t)$ grows exponentially as long as the shape of the finger is not fully developed. Within the limit $\delta \lesssim \lambda$, the amplitude of the finger is thus given by $\delta(t) = A \exp(t/\tau_f)$, where the characteristic growth time τ_f depends on the fluid viscosities, interfacial tension and initial position x_0 . In figure 8(a) (filled blue symbols), we plot τ_f as a function of the oil viscosity η_o for a wedge of angle $\alpha = 0.95^\circ$ and an interface at an initial position $x_0 = 20.5 \pm 2.5$ mm. As η_o varies from 4.5 to 12 200 mPa s, τ_f increases from 10 s to approximately 1 h. Experimentally, τ_f is found to increase as a power law, $\tau_f \propto \eta_o^{0.7}$.

Another relevant time scale is the extraction time of the whole volume of oil trapped inside the wedge. This global time τ_e corresponds to the time after water injection at which all of the trapped oil is set into motion in the form of droplets. Figure 8(a) (open red symbols) also shows the variation of τ_e versus η_o , the other parameters being the same as for the measurement of τ_f . Again, we observe that τ_e increases with a power law, $\tau_e \propto \eta_o^{0.75}$. While the exponent is almost the same as for the first measurement, the prefactor is larger by a factor of order 10.

We also explore the role of the viscosity η_w of the extracting phase by using fructose solutions of various concentrations as the extracting phase (η_w ranges from 1 to approximately 600 mPa s). In figure 8(b), we show the evolution of τ_f and τ_e as a function of η_w . The oil viscosity is fixed in these experiments, $\eta_o = 500$ mPa s.

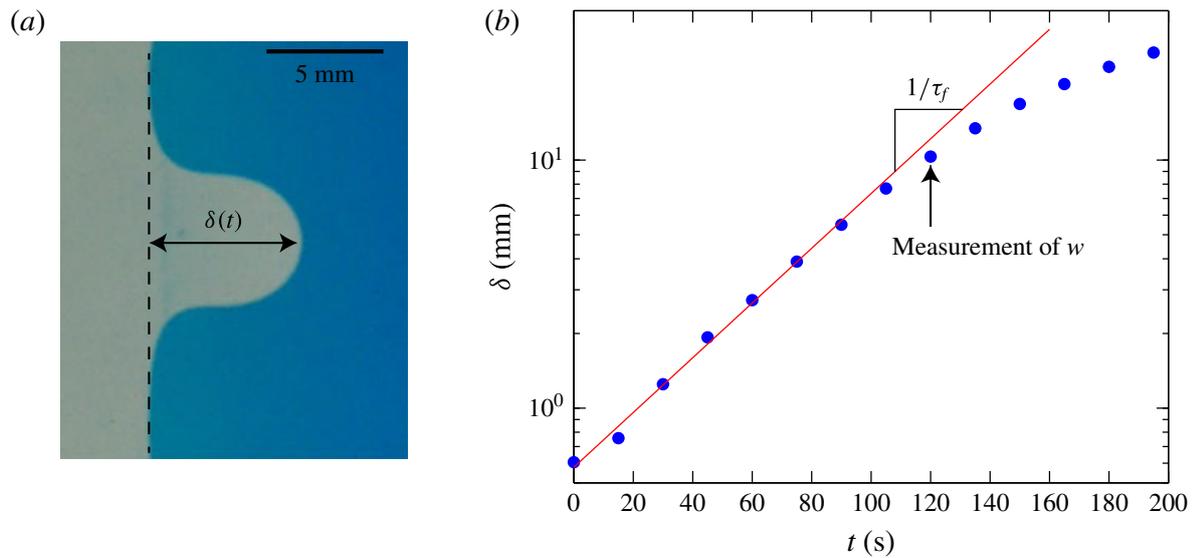


FIGURE 7. (Colour online) The amplitude $\delta(t)$ represents the length of a growing finger evolving in time. The amplitude δ increases exponentially with time in the first stages of the development of the finger, which provides a characteristic growing time τ_f as the inverse growth rate of δ . The arrow indicates the time at which the finger width w is measured.

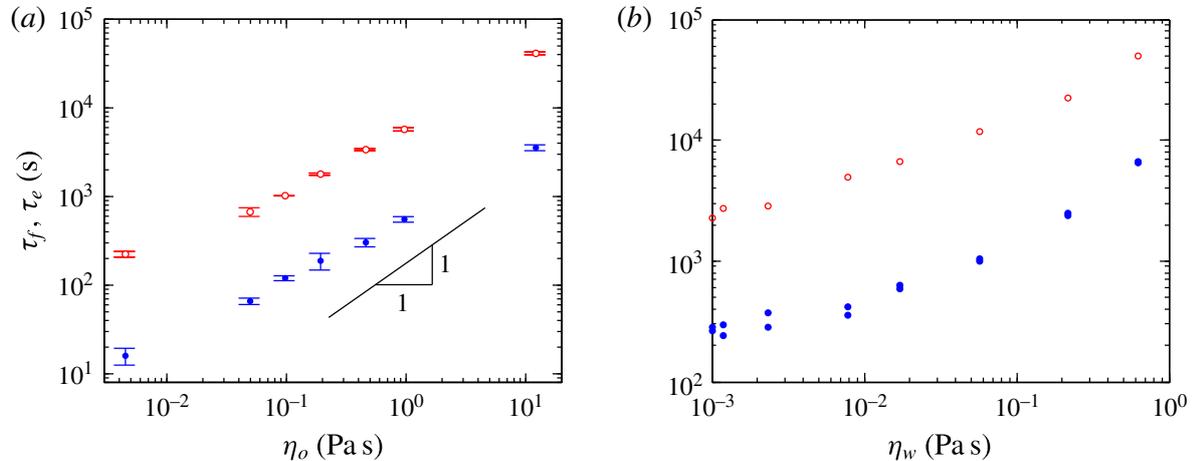


FIGURE 8. (Colour online) (a) Characteristic oil extraction time scales plotted as a function of the oil viscosity η_o . Here, τ_f (●) is the inverse growth rate of the dominant wavelength for an interface initially at a distance $x_0 = 20.5 \pm 2.5$ mm from the apex of a wedge of angle $\alpha = 0.95^\circ$; τ_e (○) corresponds to the time at which all of the trapped oil is set into motion. Both sets of data follow the same scaling trend ($\tau_f \sim \eta^{0.71}$, $\tau_e \sim \eta^{0.75}$), although with different prefactors. The error bars represent the standard deviation of the distribution of τ for a given η_o . (b) Characteristic oil extraction time scales plotted as a function of the extracting liquid viscosity η_w . Here, τ_f (●) is the inverse growth rate of the dominant wavelength for an interface initially at a distance $x_0 = 20.5 \pm 2.5$ mm from the apex of a wedge of angle $\alpha = 0.95^\circ$; τ_e (○) corresponds to the time at which all of the trapped oil is set into motion. As η_w increases by three orders of magnitude, the extraction times gain a factor of approximately 30.

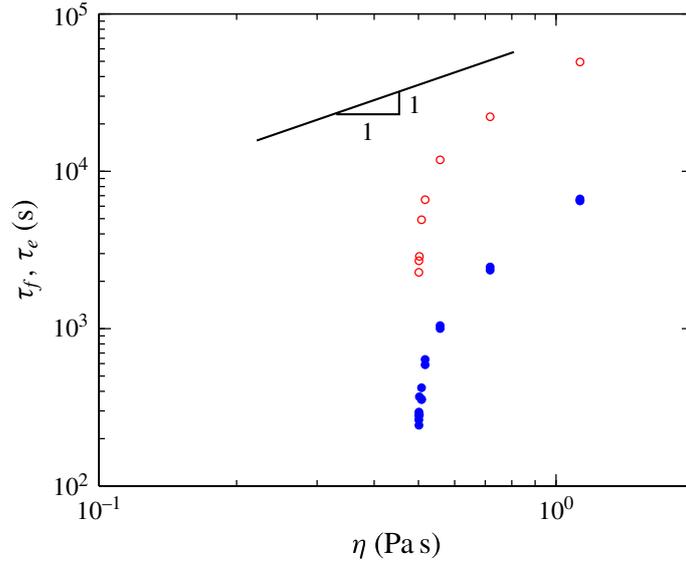


FIGURE 9. (Colour online) The time scales τ_f and τ_e as a function of $\eta = \eta_o + \eta_w$ for a subset of data with a fixed oil viscosity $\eta_o = 500$ mPa s. The characteristic time scales are clearly not proportional to η , showing that the classical model for viscous fingering cannot describe the dynamics of growing fingers in the current situation.

As expected, the fingers grow faster for smaller values of η_w . As η_w increases by three orders of magnitude, the extraction times indeed gain a factor of approximately 30. However, the relationship is apparently not a simple scaling law here.

4.2. Discussion

Inputting the wavelength λ^* into (3.6) gives the corresponding growth rate:

$$\sigma^* = \sigma(\lambda^*) = \left(\frac{8}{243\pi} \right)^{1/2} \frac{\gamma h'(x_0)^{3/2}}{\eta h(x_0)}. \quad (4.1)$$

For a straight wedge, $h(x) = \alpha x$, the time scale $\tau^* = 1/\sigma^*$ is thus given by

$$\tau^* = \left(\frac{243\pi}{8} \right)^{1/2} \frac{\eta x_0}{\gamma \sqrt{\alpha}}. \quad (4.2)$$

As a consequence, one would thus expect the characteristic time scales of the instability to be proportional to $\eta = \eta_o + \eta_w$. The data displayed in figure 8(a), for which $\eta \simeq \eta_o$, do not agree well with this prediction. Figure 9 shows the same data as figure 8(b) plotted as a function of η instead of η_w . The discrepancy with the theoretical prediction is even more striking, and the experimental data clearly disagree with the conclusion that $\tau_f, \tau_e \propto \eta$.

We now discuss some possible reasons for this discrepancy. We suspect that dynamic wetting phenomena may play an important role here. As the water phase wets the cell preferentially, a thin film of water is deposited between the oil and the glass walls as the fingers grow. Hodges, Jensen & Rallison (2004) studied theoretically the effects of dynamic wetting on the motion of a drop translating in a cylindrical tube filled with another immiscible viscous liquid. The end caps and main body of the drop couple to the lubricating film of the outer fluid, giving rise to a number

of asymptotic regimes that strongly depend on the viscosity ratio of the two liquids, the drop size and the capillary numbers. The analysis of Hodges *et al.* (2004) in the case of rotational symmetry remains valid, but other effects should add up in a Hele-Shaw geometry. Recently, Huerre *et al.* (2015) have shown that the dynamics of drops in microfluidic devices is strongly influenced by the lubrication films that separate the drop from the walls. The variety of possible dissipation mechanisms makes it difficult to derive an analytical expression for the temporal evolution of the amplitude of fingering instabilities. It is still a topic of debate, and recent works discussing the complexity of patterns obtained in the radial Saffman–Taylor instability show that the resulting dynamics is far from being fully understood (Bischofberger, Ramachandran & Nagel 2014; Jackson *et al.* 2015). Here, we discuss some possible physical mechanisms involved at the interface between the two fluids.

Viscous friction associated with moving contact lines has been widely documented in the past. In particular, the work of Landau & Levich (1942) and Bretherton (1961), recently revisited by Cantat (2013), enables one to predict the viscous force associated with a contact line moving and depositing a thin film of the displaced liquid (usually water in the present experiment). The force per unit length of the moving meniscus scales as $\gamma Ca_w^{2/3}$, where $Ca_w = \eta_w V / \gamma$ and V is the interface velocity. This prediction is, in particular, important in the dynamics of foams sliding against a wall (Cantat 2013). It also enables one to account for the motion of a drop bridging the walls of a Hele-Shaw cell and flowing under its own weight (Reyssat 2014). Equivalently, Park & Homsy (1984) have shown that in the case of a non-wetting fluid displacing a wetting phase in a Hele-Shaw cell, dynamic wetting modifies the interfacial pressure jump by adding a term of order $(\gamma/h)Ca_w^{2/3}$. Following the steps of Park & Homsy (1984), a number of authors (Schwartz 1986; Reinelt 1987; Maxworthy 1989; Jackson *et al.* 2015) have included contact line dissipation in this manner, and have concluded that accounting for dynamic wetting gives better predictions of the fingering patterns in the Saffman and Taylor instability. Implementing this additional term into (3.3) leads to a modified expression for the driving pressure difference:

$$\Delta P \sim \gamma \delta \left(\frac{h'(x_0)}{h(x_0)^2} - \frac{1}{\lambda^2} \right) - \varepsilon \frac{\gamma}{h(x_0)} \left(\frac{\eta_w \dot{\delta}}{\gamma} \right)^{2/3}, \quad (4.3)$$

where ε is a constant of order 1. Taking into account the viscosities of both fluids may modify this term. Nevertheless, Schwartz, Princen & Kiss (1986) demonstrated that the viscosity ratio between the two fluids only slightly alters ε by a factor of at most 1.6. The evolution equation for the amplitude of the instability thus becomes

$$\gamma \delta \left(\frac{h'(x_0)}{h(x_0)^2} - \frac{1}{\lambda^2} \right) \lambda h(x_0) \sim \eta \frac{\dot{\delta}}{h(x_0)^2} \lambda^2 h(x_0) + \varepsilon \gamma \lambda \left(\frac{\eta_w \dot{\delta}}{\gamma} \right)^{2/3}. \quad (4.4)$$

In (4.4), the velocity appears both in the product $\eta \dot{\delta}$ of the usual Poiseuille term and as $\eta_w \dot{\delta}$ in the nonlinear contact line friction. One thus cannot expect characteristic growth times to simply scale linearly with $\eta = \eta_o + \eta_w$ in general. Interfacial dissipation should initially dominate until the velocity reaches a critical value defined by

$$\dot{\delta}^* \sim \frac{\gamma}{\eta} \left(\frac{\eta_w}{\eta} \right)^2 \left(\frac{h}{\lambda} \right)^3. \quad (4.5)$$

In our experiments, η_w/η ranges from 10^{-4} to 1, $h/\lambda \sim \sqrt{\alpha} \sim 10^{-1}$, so that $\dot{\delta}^* \lesssim 10^{-4} \gamma/\eta$. In most experiments, the measured velocities are such that the

criterion given by (4.5) is satisfied before δ reaches the local thickness $h(x_0)$ of the cell. Meniscus friction is thus in most cases negligible.

Once deposited by the moving meniscus, the water film also modifies the boundary condition seen by the oil finger at the walls of the Hele-Shaw cell: the flow is no longer localized in the oil phase, but some degree of slippage is now allowed and the water film is also under shear. Considering an oil finger of thickness h separated from the walls by water films of thickness e , localization of the flow within the most mobile phase depends on the ratio $r = h\eta_w/e\eta_o$. Given that $e \sim hCa_w^{2/3}$, r is found to range from 0.1 to 100 in our experiments, indicating that water films may efficiently lubricate oil fingers. Such lubricating films have been shown to play a dominant role in the motion of oil slugs self-propelling in capillary tubes (Bico & Quéré 2002). As the oil becomes very viscous, it essentially flows as a solid plug lubricated by a film of low viscosity. While such an effect may be important, we expect it to be weaker in our two-dimensional system where flows have an extensional component. Even for perfectly lubricated flows ($r \ll 1$), velocity gradients in the plane of the plates remain and should then contribute. Associated viscous forces (per unit volume) are of order $\eta_o \dot{\delta}/\lambda^2$. This additional dissipative term involves only the oil viscosity, showing one more time that one should probably not expect a simple linear link between the characteristic times of the instability and $\eta = \eta_o + \eta_w$. Lubrication by water films qualitatively explains the trends presented in figures 8 and 9. For a fixed viscosity of the water phase (figure 8a), τ increases sublinearly with η , in agreement with the stronger effect of lubrication as the viscosity ratio η_o/η_w increases. In the case of fixed η_o (figure 9), as η_w increases, τ grows more quickly than η as lubrication becomes less efficient.

Additional complexity also emerges from the physicochemical properties of the interface. As shown by Cantat (2013), both the numerical coefficient and the exponent in contact line dissipation depend on the interfacial rheology, i.e. on the type of surfactant used. More generally, the motion of the drop and bubbles is known to be affected by the presence of surface-active molecules (Levich 1962). Since surfactant molecules from the interface are advected by the flow around the drop, the interface freshly created at the front of the drop is depleted in surfactant in comparison to the rear of the drop where surface-active molecules accumulate. As a consequence, surface stresses develop and generate Marangoni flows which affect the primary flow. Such surface tension gradients oppose and reduce the rising velocity of gas bubbles ascending in a surfactant solution, as shown by Ybert & di Meglio (2000). Air bubbles rising in inclined Hele-Shaw cells flooded with surfactant solutions also develop an anomalous wake and tend to rise more slowly than in pure water (Bush 1997). A similar effect may thus operate in our case. The crests and troughs of the interface probably have different surfactant interfacial concentrations, giving rise to Marangoni stresses which may modify the growth of oil fingers. Nevertheless, experiments conducted with different surfactants, or even without surfactant, show that the size of the produced droplets is not significantly altered, which suggests that this effect should not be dominant in our experiments.

Finally, it may seem surprising that the minimal model recalled above, although unable to faithfully describe the dynamics of the instability, predicts the dominant wavelength accurately. As the instability develops, oil fingers invade the initially water-filled region and become gradually lubricated by the water films deposited by the moving interface. As shown in figure 10, in the early stages, within one finger, the surface of the non-lubricated moving oil is of order λ^{*2} , while the lubricated fraction of the finger covers an area $\lambda^*\delta$. The dominant wavelength may be selected

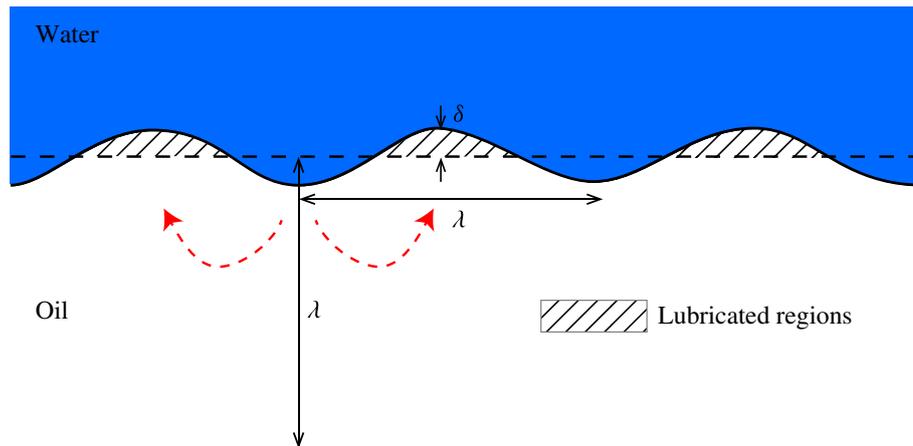


FIGURE 10. (Colour online) Qualitative sketch illustrating the regions where oil is lubricated by water films. The main directions of the oil flow in the plane of the plates are indicated by the dashed arrows, showing that in-plane velocity gradients may contribute to viscous dissipation in the bulk of the oil phase when lubrication is efficient.

in these first moments where the resisting forces originate mostly from the classical Poiseuille flow in both phases; λ^* then remains locked as the instability develops further. Lubrication by water films should mainly only affect these later stages, where it may accelerate the growth of fingers whose size is already selected.

5. Conclusion

We have explored experimentally the exchange mechanism of two competing fluids in wedges. The extraction of the first introduced phase (mainly silicone oil in the present study) by a more wetting liquid results from a capillary-driven instability due to antagonist principal curvatures of the oil/water interface, which is reminiscent of the classical Rayleigh–Plateau instability (de Gennes, Brochard-Wyart & Quéré 2004). This instability produces oil fingers that pinch off into flat droplets which are eventually displaced to the regions of low confinement. The size of the droplets depends on the value of the local thickness and its gradient. In addition, we have also measured the dynamics of the instability for wide viscosity ranges of both phases, and have shown discrepancies with the simplest model. We have discussed possible dissipation mechanisms, and believe that they may be more complex than those discussed in the literature on viscous fingering. We suspect dynamic wetting effects to play an important role in the characteristic time scale of the instability, and we hope that our experimental study will motivate further theoretical or numerical exploration of the problem.

Physical chemistry issues are also certainly crucial and a source of many open questions. It could be interesting to probe interfacial effects by changing the type of surfactant employed, the hydrophilic–lipophilic balance or the mobility. Oil extraction may even occur in some systems in the absence of surface-active molecules. More generally, exploration of the behaviour of complex fluids such as polymer solutions, suspensions, foams or emulsions may be relevant to the petroleum industry. The configuration we investigated only involves a total wetting of the water phase. Is oil extraction still spontaneous if water only partially wets the walls, as frequently occurs in oil fields? If contact angle hysteresis impedes the motion, could the instability be triggered by mechanically actuating the walls of the cell as the ‘capillary ratchet’

described by Prakash, Quéré & Bush (2008)? The plates used in our experiments were smooth; it would thus be interesting to investigate whether the introduction of some roughness would prevent or amplify the liquid exchange.

Acknowledgement

This research has been partially funded by Total S.A. through the Chaire Total/ESPCI and by the Interuniversity Attraction Poles Programme (IAP 7/38 MicroMAST) initiated by the Belgian Science Policy Office.

Supplementary movie

Supplementary movie is available at <http://dx.doi.org/10.1017/jfm.2016.1>.

REFERENCES

- AL-HOUSSEINY, T. T., TSAI, P. A. & STONE, H. A. 2012 Control of interfacial instabilities using flow geometry. *Nat. Phys.* **8** (10), 747–750.
- BAIN, C. D., BURNETT-HALL, G. D. & MONTGOMERIE, R. R. 1994 Rapid motion of liquid drops. *Nature* **372**, 414–415.
- BICO, J. & QUÉRÉ, D. 2002 Self-propelling slugs. *J. Fluid Mech.* **467**, 101–127.
- BISCHOFBERGER, I., RAMACHANDRAN, R. & NAGEL, S. R. 2014 Fingering versus stability in the limit of zero interfacial tension. *Nat. Commun.* **5**, 5265.
- BOUASSE, H. 1924 *Capillarité, Phénomènes Superficiels*. Delagrave.
- BRETHERTON, F. P. 1961 The motion of long bubbles in tubes. *J. Fluid Mech.* **10** (November), 166–188.
- BROCHARD, F. 1989 Motion of droplets on solid surfaces induced by chemical or thermal gradients. *Langmuir* **5** (3), 432–438.
- BUSH, J. W. M. 1997 The anomalous wake accompanying bubbles rising in a thin gap: a mechanically forced Marangoni flow. *J. Fluid Mech.* **352**, 283–303.
- BUSH, J. W. M. & HU, D. L. 2006 Walking on water: biolocomotion at the interface. *Annu. Rev. Fluid Mech.* **38** (1), 339–369.
- CANTAT, I. 2013 Liquid meniscus friction on a wet plate: bubbles, lamellae, and foams. *Phys. Fluids* **25** (3), 031303.
- CHAUDHURY, M. K. & WHITESIDES, G. M. 1992 How to make water run uphill. *Science* **256** (5063), 1539–1541.
- CHEVALLIER, E., SAINT-JALMES, A., CANTAT, I., LEQUEUX, F. & MONTEUX, C. 2013 Light induced flows opposing drainage in foams and thin-films using photosurfactants. *Soft Matt.* **9** (29), 7054–7060.
- DANGLA, R., KAYI, S. C. & BAROUD, C. N. 2013 Droplet microfluidics driven by gradients of confinement. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **110** (3), 853–858.
- DOMINGUES DOS SANTOS, F. & ONDARÇUHU, T. 1995 Free-running droplets. *Phys. Rev. Lett.* **75** (16), 2972–2975.
- DE GENNES, P.-G., BROCHARD-WYART, F. & QUÉRÉ, D. 2004 *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls and Waves*. Springer.
- GREENSPAN, H. P. 1978 On the motion of a small viscous droplet that wets a surface. *J. Fluid Mech.* **84**, 125–143.
- HAUKSBEE, F. 1710 An account of an experiment touching the direction of a drop of oil of oranges, between two glass planes, towards any side of them that is nearest press'd together. By Mr. Fr. Hauksbee, F. R. S. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **27** (325–336), 395–396.
- HODGES, S. R., JENSEN, O. E. & RALLISON, J. M. 2004 The motion of a viscous drop through a cylindrical tube. *J. Fluid Mech.* **501**, 279–301.
- HOSOI, A. E. & BUSH, J. W. M. 2001 Evaporative instabilities in climbing films. *J. Fluid Mech.* **442**, 217–239.

- HUERRE, A., THEODOLY, O., LESHANSKY, A. M., VALIGNAT, M.-P., CANTAT, I. & JULLIEN, M.-C. 2015 Droplets in microchannels: dynamical properties of the lubrication film. *Phys. Rev. Lett.* **115** (6), 064501.
- ICHIMURA, K., OH, S.-K. & NAKAGAWA, M. 2000 Light-driven motion of liquids on a photoresponsive surface. *Science* **288** (June), 1624–1626.
- JACKSON, S. J., STEVENS, D., GIDDINGS, D. & POWER, H. 2015 Dynamic-wetting effects in finite-mobility-ratio Hele-Shaw flow. *Phys. Rev. E* **92**, 023021.
- KOHIRA, M. I., HAYASHIMA, Y. & NAGAYAMA, M. 2001 Synchronized self-motion of two camphor boats. *Langmuir* **17**, 7124–7129.
- LANDAU, L. & LEVICH, V. G. 1942 Dragging of a liquid by a moving plate. *Acta Physicochim. USSR* **17**, 42.
- LEVICH, V. G. 1962 *Physicochemical Hydrodynamics*. Prentice-Hall.
- LORENCEAU, E. & QUÉRÉ, D. 2004 Drops on a conical wire. *J. Fluid Mech.* **510**, 29–45.
- MAXWORTHY, T. 1989 Experimental study of interface instability in a Hele-Shaw cell. *Phys. Rev. A* **39** (11), 5863–5866.
- MAZOUCHI, A. & HOMSY, G. M. 2000 Thermocapillary migration of long bubbles in cylindrical capillary tubes. *Phys. Fluids* **12** (3), 542–549.
- MORROW, N. R. & MASON, G. 2001 Recovery of oil by spontaneous imbibition. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **6**, 321–337.
- PARK, C.-W., GORELL, S. & HOMSY, G. M. 1984a Two-phase displacement in Hele-Shaw cells: experiments on viscously driven instabilities. *J. Fluid Mech.* **141**, 257–287.
- PARK, C.-W., GORELL, S. & HOMSY, G. M. 1984b Corrigendum. *J. Fluid Mech.* **144**, 468–469.
- PARK, C.-W. & HOMSY, G. M. 1984 Two-phase displacement in Hele Shaw cells: theory. *J. Fluid Mech.* **139**, 291–308.
- PIROIRD, K., CLANET, C. & QUÉRÉ, D. 2011a Capillary extraction. *Langmuir* **27**, 9396–9402.
- PIROIRD, K., CLANET, C. & QUÉRÉ, D. 2011b Detergency in a tube. *Soft Matt.* **7** (16), 7498–7503.
- PRAKASH, M., QUÉRÉ, D. & BUSH, J. W. M. 2008 Surface tension transport of prey by feeding shorebirds: the capillary ratchet. *Science* **320** (5878), 931–934.
- REINELT, D. A. 1987 The effect of thin film variations and transverse curvature on the shape of fingers in a Hele-Shaw cell. *Phys. Fluids* **30**, 2617–2623.
- RENOISÉ, P., BUSH, J. W. M., PRAKASH, M. & QUÉRÉ, D. 2009 Drop propulsion in tapered tubes. *Europhys. Lett.* **86** (6), 64003.
- REYSSAT, E. 2014 Drops and bubbles in wedges. *J. Fluid Mech.* **748**, 641–662.
- SAFFMAN, P. G. & TAYLOR, G. 1958 The penetration of a fluid into a porous medium or Hele-Shaw cell containing a more viscous liquid. *Proc. R. Soc. Lond. A* **245** (1242), 312–329.
- SCHWARTZ, L. 1986 Stability of Hele-Shaw flows: the wetting-layer effect. *Phys. Fluids* **29** (1986), 3086–3088.
- SCHWARTZ, L. W., PRINCEN, H. M. & KISS, A. D. 1986 On the motion of bubbles in capillary tubes. *J. Fluid Mech.* **172** (-1), 259–275.
- WEISLOGEL, M. M. 1997 Steady spontaneous capillary flow in partially coated tubes. *AIChE J.* **43** (3), 645–654.
- YBERT, C. & DI MEGLIO, J.-M. 2000 Ascending air bubbles in solutions of surface-active molecules: influence of desorption kinetics. *Eur. Phys. J. E* **3**, 143–148.

Annexe C

Marangoni bursting : Evaporation-Induced Emulsification of Binary Mixtures on a Liquid Layer

L'article qui suit a été publié dans *Physical Review Letters* en 2017, et porte sur l'instabilité décrite dans le chapitre 5. Il est suivi des *Supplementary Information* associés.



Marangoni Bursting: Evaporation-Induced Emulsification of Binary Mixtures on a Liquid Layer

L. Keiser,^{1,2} H. Bense,¹ P. Colinet,³ J. Bico,^{1,†} and E. Reyssat^{1,*}

¹Laboratoire de Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes (PMMH), CNRS, ESPCI Paris, PSL Research University, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France and Sorbonne Universités, Université Paris Diderot

²Total S.A., Pôle d'Études et de Recherche de Lacq, BP47, 64170 Lacq, France

³Université Libre de Bruxelles, TIPs (Transfers, Interfaces and Processes), CP 165/67, Avenue F. D. Roosevelt 50, B-1050 Brussels, Belgium

(Received 24 November 2016; published 17 February 2017)

Adjusting the wetting properties of water through the addition of a miscible liquid is commonly used in a wide variety of industrial processes involving interfaces. We investigate experimentally the evolution of a drop of water and volatile alcohol deposited on a bath of oil: The drop spreads and spontaneously fragments into a myriad of minute droplets whose size strongly depends on the initial concentration of alcohol. Marangoni flows induced by the evaporation of alcohol play a key role in the overall phenomenon. The intricate coupling of hydrodynamics, wetting, and evaporation is well captured by analytical scaling laws. Our scenario is confirmed by experiments involving other combinations of liquids that also lead to this fascinating phenomenon.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.118.074504

The fate of a droplet deposited on a substrate is of crucial importance for numerous applications ranging from coating processes to inkjet printing or phytosanitary treatments. Equilibrium values of surface tension classically dictate the wetting and wicking properties of liquids [1]. However, evaporation can also induce complex flows as illustrated by seminal works on coffee stains [2–8]. Evaporation causes variations in the temperature or the composition of liquids. Both effects result into local variations of the surface tension, which can in turn induce surface flows referred to as “Marangoni flows” after the pioneering work of Marangoni in the 1870s [9]. Besides explaining the self-propulsion of particles [10] or some insects [11] at the surface of water, Marangoni stresses can be used to manipulate droplets at small scales [12–16]. They also significantly affect the shape [17–19] and spreading dynamics of droplets [20–23] and often lead to intriguing fingering instabilities [24–30]. A popular and festive manifestation of these instabilities is the formation of “tears” along the walls of a glass of wine [31,32]. While the evaporation-induced flows of liquids lying on a solid substrate have been extensively studied, the evolution of an evaporating liquid on a nonmiscible fluid layer has only recently received attention [33,34].

In the present study, we focus on the instability observed when a two-component drop of water and volatile alcohol is deposited on a bath of sunflower oil. The drop temporarily spreads and spontaneously breaks up into thousands of tiny droplets [Fig. 1(a)]. We demonstrate experimentally how this spreading and fragmentation instability result from the interplay of a wetting transition at the contact line and solutal Marangoni effects, both induced by the fast evaporation of alcohol.

A millimetric drop of a mixture composed of water and isopropyl alcohol (IPA) is gently deposited on a centimeter-thick layer of sunflower oil. Provided the initial mass fraction ϕ_0 of IPA in the drop is sufficiently high, the drop spreads and reaches a nearly steady centimetric radius within a few seconds [Fig. 1(a) and Supplemental Movies 1–4 [35]]. The system, sketched in Fig. 1(b), is, however, not at rest as revealed by the myriad of submillimetric droplets continuously released from the periphery of the mother drop. The time evolution of the radius of the drop $R(t)$ [defined in Figs. 1(a) and 1(b)] is plotted in Fig. 1(c) for various experimental conditions. Once the drop has reached its maximal radius R_{\max} , its border starts to recede while keeping ejecting droplets. The phenomenon ends after a time t_{exp} , once the initial drop has been totally fragmented.

The initial concentration of IPA ϕ_0 is a key parameter in this experiment. Indeed, we observe the instability only if ϕ_0 is above a critical value $\phi_c = 0.35 \pm 0.02$. For $\phi_0 < \phi_c$, a quasisteady drop simply sits at the surface of the oil and progressively decreases in size as the alcohol evaporates. The remaining water evaporates on a much longer time scale of tens of minutes. To interpret the onset of instability, we measured the interfacial tensions γ_{oa} , γ_{ma} , and γ_{mo} of the respective oil-air, mixture-air, and mixture-oil interfaces. Figure 2 shows the variations of these interfacial tensions with ϕ_0 . The drop is expected to spread on oil for positive values of the spreading parameter $S = \gamma_{\text{oa}} - \gamma_{\text{ma}} - \gamma_{\text{mo}}$ [1]. This criterion is found to coincide with the onset of the instability, which is confirmed by additional experiments using ethanol-water mixtures (see Sec. II in Supplemental Material [35]). A necessary condition to observe the instability is therefore that the initial mixture completely wets the supporting oil bath.

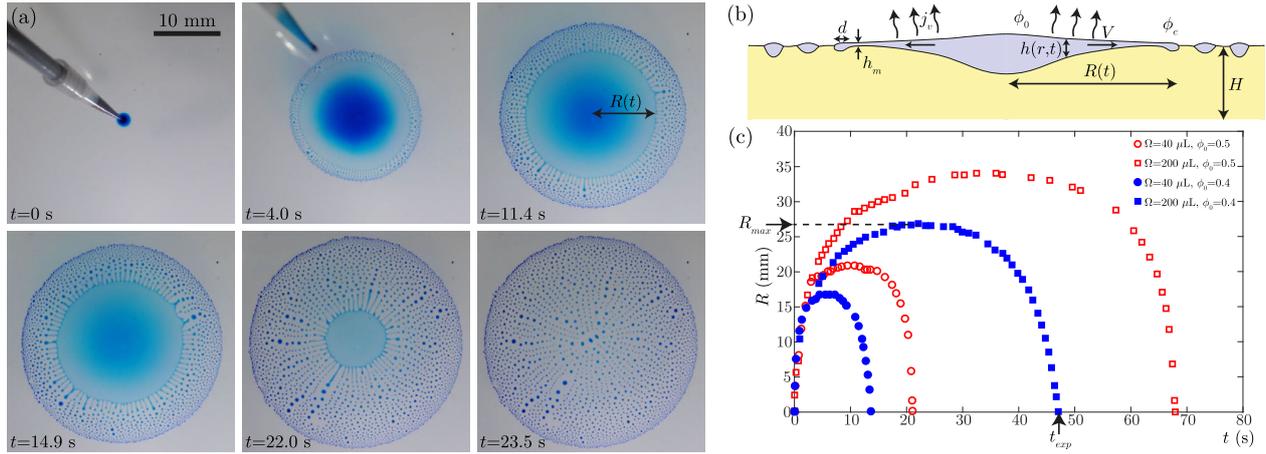


FIG. 1. (a) Image sequence of a drop of a mixture of isopropyl alcohol (IPA) with water spreading and fragmenting on a bath of sunflower oil. The initial IPA mass fraction is $\phi_0 = 0.4$, and the volume of the drop is $\Omega_0 = 100 \mu\text{L}$. Methyl blue dye has been added to improve the optical contrast. (b) Sketch of the experiment. The drop of water and alcohol mixture (light gray) spreads over a bath of oil of centimetric depth H . The thickness of the drop $h(r, t)$ depends on time t and on the distance r from the center of the drop. We define the drop radius $R(t)$, the minimal drop thickness h_m , the apparent width d of the peripheral rim, the characteristic velocity V of the flow, and the alcohol fractions ϕ_0 at the center and ϕ_c at the periphery. j_v is the volume of alcohol evaporated from the drop per unit time and surface area. (c) Evolution of R as a function of time for various initial IPA fractions ϕ_0 and volumes Ω_0 . The maximal spreading radius R_{max} and total experiment time t_{exp} can be defined on each data set.

When $S > 0$, the drop spreads and reveals a time-dependent thickness profile $h(r, t)$ that we measure using interferometry. We shine white or monochromatic (mercury green, wavelength $\lambda_{Hg} = 546.1 \text{ nm}$) light with quasnormal incidence from above and observe the reflected fringes of equal thickness. White light patterns provide the absolute thickness h_m of the thinnest parts of the film through a comparison of the interference colors with a Michel-Lévy chart (see Fig. 2 in Supplemental Material, Sec. III [35]). We use this information as a calibration to explore thicker regions whose profiles are inferred from monochromatic

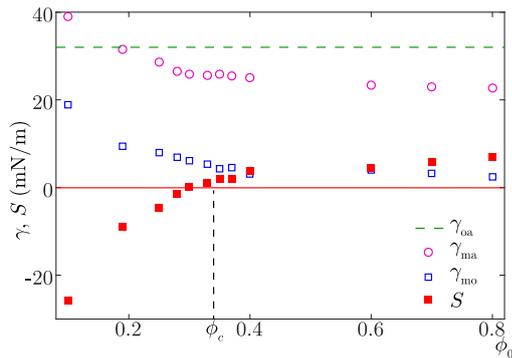


FIG. 2. Measured interfacial tensions: oil-air ($\gamma_{\text{oa}} \approx 32 \text{ mN/m}$, dashed line), mixture-air (γ_{ma} , open circle), and mixture-oil (γ_{mo} , open square) as a function of the initial IPA mass fraction ϕ_0 . The spreading parameter $S = \gamma_{\text{oa}} - \gamma_{\text{ma}} - \gamma_{\text{mo}}$ (filled square) of the mixture on the oil becomes positive for $\phi > \phi_c \approx 0.35$, the critical IPA fraction above which we observe spontaneous drop spreading and fragmentation [see Fig. 1(a) in Supplemental Material for the plot corresponding to ethanol-water mixtures [35]].

interferences. Figure 3(a) shows the time-dependent thickness profiles of a binary drop of IPA mass fraction $\phi_0 = 0.6$ and volume $\Omega_0 = 5 \mu\text{L}$, plotted in the semilog scale. The thickness of the central part of the drop is typically $10 \mu\text{m}$, in a circular region of centimetric radius. h decreases progressively toward the periphery and reaches a minimal value h_m a few millimeters away from the drop boundary. h_m is nearly constant during an experiment and is a function of ϕ_0 : h_m increases from 70 nm to $1.5 \mu\text{m}$ as ϕ_0 decreases from 0.8 to 0.4 [see Fig. 2(c) in Supplemental Material [35]]. The outermost part of the drop is a rim which does not exhibit interference fringes due to its strong thickness gradients. The width d of that rim is also a function of ϕ_0 and increases from 30 to $300 \mu\text{m}$ as ϕ_0 decreases from 0.8 to 0.4 .

At such small thicknesses, the drop is strongly affected by the evaporation of alcohol, which modifies its local composition. During the spreading of the drop, isopropyl alcohol evaporates much faster than water. Even if evaporation were spatially uniform, the evaporation depletes preferentially the IPA content in the thinnest parts of the drops located near the edge. Evaporation may be even more pronounced at the periphery of the drop as in the case of “coffee rings,” which amplifies this effect [2–5]. As a consequence, the spreading parameter progressively decreases toward the edge of the drop, which hinders its spreading and eventually leads to its dewetting. We estimate the evaporation rate by monitoring the weight of a Petri dish filled with mixtures of water and IPA (see Sec. IV in Supplemental Material [35]). The evaporation rates are of the order of $10^{-4} \text{ kg/m}^2/\text{s}$, which corresponds to a liquid volume rate of $j_v \approx 100 \text{ nm/s}$. With a minimal

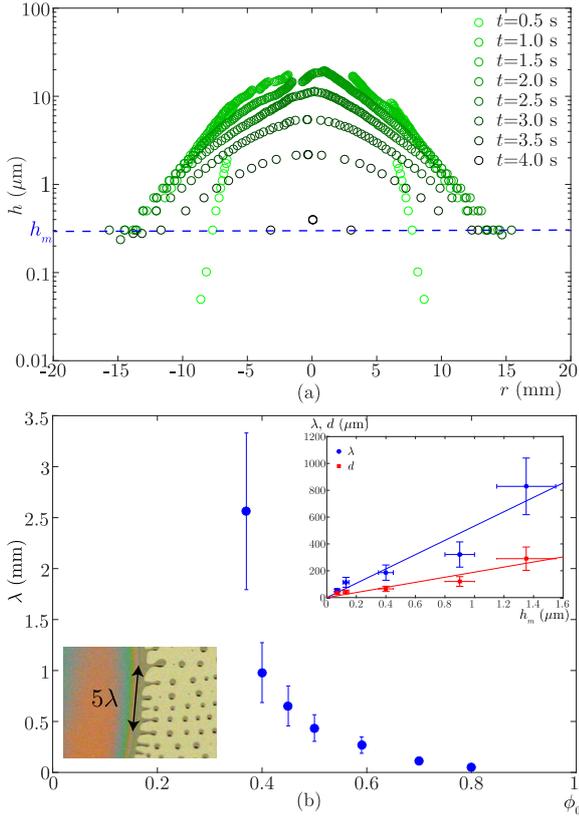


FIG. 3. (a) Thickness profiles $h(r)$ of a drop of volume $\Omega_0 = 5 \mu\text{L}$ and IPA fraction $\phi_0 = 0.6$ at successive times in the experiment. The typical thickness is $10 \mu\text{m}$, with a thick central region surrounded by a submicron annular base. The dashed line indicates the minimal thickness h_m of the drop close to its periphery. For this experiment, $h_m \approx 300 \text{ nm}$. (b) The wavelength λ of the observed instability seems to diverge for $\phi_0 = \phi_c$ and strongly decreases with increasing ϕ_0 , concomitantly with the radius of ejected droplets. The inset plot displays the variation of λ and the apparent rim diameter d with the minimal thickness of the film h_m . The lines of equation $\lambda = 533h_m$ and $d = 190h_m$ are linear fits to the data.

thickness h_m of a few hundreds of nanometers, most of the alcohol evaporates from the thinnest part of the film within a few seconds. The combination of this estimate with the observation of a finite spreading radius suggests that the composition of the mixture near the edge is close to ϕ_c .

The spatial variations in IPA content result in increasing interfacial tensions toward the edge of the drop. These gradients induce Marangoni tangential stresses at both mixture-air and mixture-oil interfaces, which drive radial flows from the center to the periphery of the drop. As described in Supplemental Material (see Sec. V [35]), we followed the trajectories of chalk particles deposited on the surface of the mixture drop and estimated velocities of the surface flow $V \sim 1 \text{ cm/s}$. We also used $20 \mu\text{m}$ diameter polystyrene beads to track the flow in the bath of oil. The characteristic velocity in the bath is comparable to the

surface velocity. The observed shear across the thickness of the oil layer indicates that viscous dissipation mainly occurs in the supporting bath.

As a partial conclusion, evaporation imposes dewetting at the edge of the drop and induces an outward Marangoni flow. The combination of these two effects results in the formation of a thicker rim at the periphery of the drop, which becomes unstable. The physical mechanism underlying our experiment is reminiscent of the solutal Marangoni convection observed when a solution of soluble surfactant is continuously injected at the surface of a bath of water [37,38].

Besides dictating the threshold for the overall process, the initial alcohol concentration ϕ_0 also influences the fragmentation mechanism. The drop is bounded by a circular rim which destabilizes into small droplets through a process reminiscent of the classical Plateau-Rayleigh instability of liquid cylinders [1] or other moving contact line instabilities [39,40]. Both the wavelength of the instability λ and the size of the resulting droplets strongly depend on ϕ_0 . As a typical variation, λ decays from 2.5 mm to $50 \mu\text{m}$ as ϕ_0 increases from 0.37 to 0.8 , as plotted in Fig. 3(b). We also observe that λ and the characteristic width d of the rim are roughly proportional to the minimal thickness of the film h_m [see the inset in Fig. 3(b)]. The average apparent diameter of the ejected droplets follows the same trend and typically ranges from a few microns to a fraction of a millimeter. This self-emulsification phenomenon thus enables producing droplets whose volume spans about 6 orders of magnitude. Depending on ϕ_0 , the fragmentation of a millimetric drop into micron-size fragments may produce up to about 10^7 microdroplets within typically 1 min. The fragmentation mechanism is modified for high concentrations in IPA. For $\phi_0 > 0.7$, holes spontaneously nucleate in several places in the thin film and are advected toward the periphery. Tiny droplets are also released, and the outer boundary of the mother drop appears corrugated (see Supplemental Material, Sec. VI and Movie 4 [35]).

Having presented the main experimental features, we now describe the physical mechanisms at play. Plotting R/R_{max} versus t/t_{exp} for different experiments, we observe that all $R-t$ data sets collapse on a single master curve [Fig. 4(a)]. The apparent self-similarity of the spreading dynamics encourages us to describe the problem in terms of scaling laws, and we here propose to derive the characteristic radius and time scale involved in the phenomenon. As the center of the drop is thick, we assume that the volume fraction of alcohol in this region remains equal to ϕ_0 . In the vicinity of the edge, the composition of the thin film drops to ϕ_c due to evaporation. The slow evaporation of water is neglected as well as the difference in densities between pure liquids and the mixture.

Our estimate of the flow field suggests that most of the viscous dissipation occurs in the oil layer. More quantitatively, we expect the drop to undergo a plug flow if the condition $\eta_o/H \ll \eta_{\text{mix}}/h$ is fulfilled, where η_o and η_{mix} are

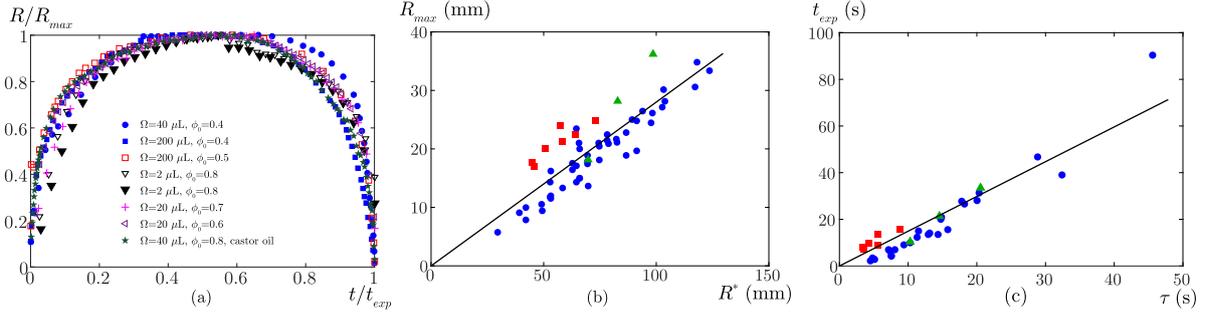


FIG. 4. (a) Normalized plots R/R_{\max} versus t/t_{exp} . Data obtained with drops of different Ω_0 and ϕ_0 and nature of oil (castor oil is about 10 times more viscous than sunflower oil) collapse on a single master curve. (b) Measured spreading radius R_{\max} and (c) duration of the experiment t_{exp} , respectively, as a function of the characteristic radius R^* and time scale τ as predicted by Eqs. (1) and (2). The experimental parameters span the range $0.4 < \phi_0 < 0.8$, $1 \text{ mm} < H < 20 \text{ mm}$, $2 \text{ mm}^3 < \Omega_0 < 500 \text{ mm}^3$. Blue dots (circle) correspond to IPA-water mixtures in a still atmosphere ($j_v = 115 \text{ nm/s}$). Experiments represented by red squares (square) have been performed under a moderate wind ($450 \text{ nm/s} < j_v < 1240 \text{ nm/s}$). Green triangles (triangle) correspond to ethanol-water mixtures in a still atmosphere ($j_v = 130 \text{ nm/s}$). Black lines are linear fits to the data: $R_{\max} = 0.28R^*$ and $t_{\text{exp}} = 1.5\tau$.

the respective viscosities of the oil and of the mixture. In our experiments, $H \sim 5 \text{ mm}$, $h \lesssim 10 \mu\text{m}$, $\eta_o \approx 55 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, and $0.9 < \eta_{\text{mix}} < 2.3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, which leads to $\eta_o h / \eta_{\text{mix}} H < 0.1$. The spreading drop may thus be viewed as a single interface with an effective tension γ accounting for the contribution of both interfaces: $\gamma = \gamma_{\text{mo}} + \gamma_{\text{ma}}$. γ varies from γ_0 corresponding to the alcohol concentration ϕ_0 at the center of the drop to γ_c at the periphery where the alcohol fraction is ϕ_c . The resulting gradient in surface tension driving the flow is thus of the order of $\Delta\gamma/R^*$, where $\Delta\gamma = \gamma_c - \gamma_0$ and R^* is the characteristic radius of the drop. The flow in the oil develops close to the upper surface from a boundary layer of thickness $\delta(t) \sim \sqrt{\nu t}$, where $\nu \approx 5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ is the kinematic viscosity of the oil. For $H \sim 5 \text{ mm}$, δ reaches H within less than a second, so that the flow is developed across the whole oil layer during most of the experiment: The viscous stress in the oil is thus of the order of $\eta_o V/H$. Balancing tangential stresses at the interface, we deduce the Marangoni-induced flow velocity $V \sim \Delta\gamma H / \eta_o R^*$. The convection of the liquid from the center to the edge defines the time scale of the experiment as $\tau \sim R^*/V$. During this time, a quantity $(\phi_0 \Omega_0 - \phi_c \Omega_f) \sim j_v R^{*2} \tau$ of alcohol evaporates, where Ω_0 and Ω_f correspond to the initial and final volume of the drop, respectively. Volume conservation of water imposes $(1 - \phi_0)\Omega_0 = (1 - \phi_c)\Omega_f$. Combining these relations, we deduce both R^* and τ :

$$R^* \sim \left(\frac{(\phi_0 - \phi_c) \Delta\gamma H \Omega_0}{(1 - \phi_c) \eta_o j_v} \right)^{1/4}, \quad (1)$$

$$\tau \sim \left(\frac{(\phi_0 - \phi_c) \eta_o \Omega_0}{(1 - \phi_c) \Delta\gamma H j_v} \right)^{1/2}. \quad (2)$$

We measured the maximum spreading radius R_{\max} and the duration t_{exp} of the experiment for different values of the

physical parameters. The agreement with scaling predictions is very good as represented in Figs. 4(b) and 4(c). We obtain $R_{\max} = 0.28(\pm 0.02)R^*$ and $t_{\text{exp}} = 1.5(\pm 0.15)\tau$. Our model thus captures the essential physical mechanisms at play in the phenomenon.

In conclusion, we have shown how a binary mixture of water and alcohol destabilizes as it spreads on a bath of oil. The instability is observed for alcohol concentrations that would lead to a complete spreading of the drop in the absence of evaporation. However, the evaporation of alcohol modifies the wetting properties of the mixture in the vicinity of the spreading front, which quickly stops its progression. Nevertheless, the front does not immediately recede as in classical dewetting [1]. The gradient of alcohol concentration induced by evaporation generates a strong Marangoni flow from the center of the drop to its periphery. This flow feeds an unstable rim that periodically emits tiny droplets whose size is set by the width of the rim. In contrast with other Marangoni instabilities on solid substrates [24–32], the presence of a thick lubricating layer of oil favors high flow velocities and conveys the emitted droplets away. Decreasing the thickness of the oil layer hinders the spreading and the release of droplets. The phenomenon is not observed for $H \lesssim 0.5 \text{ mm}$. This instability is not limited to the particular case of drops of alcohol-water mixtures deposited on vegetable oils. The same features are obtained with mixtures of perfluorinated ether (methoxy-nonafluorobutane) and perfluorodecalin deposited on a bath of silicone oil (Supplemental Material, Sec. II [35]).

Although our scaling law analysis successfully predicts the spreading radius and the experimental time scale, our global approach does not describe other details of the experiments. For instance, the self-similar shape of the $R(t)$ curve is not captured by this minimal model. Similarly, rescaling the thickness profiles $h(r, t)$ by the maximal thickness of the drop $h_{\max}(t)$ does not lead to a universal

plot (see Supplemental Material, Sec. VII [35]). As in many previous studies on dewetting or bursting films [34,41,42], the formation of the rim and its destabilization into droplets are not yet fully understood. A more refined description accounting for inhomogeneous thickness profiles and velocity fields is challenging but beyond the scope of the present work. We hope that our experimental study will stimulate further theoretical and numerical developments coupling hydrodynamics, Marangoni stresses, wetting, and evaporation. The fragmentation mechanism presented in our study may finally pave the way for practical applications. In a few seconds, two-dimensional assemblies of up to millions of droplets are indeed produced spontaneously, and their volume can be tuned by adjusting the concentration or evaporation rate of the volatile phase.

We are very grateful to Gustavo Gutierrez from Universidad Simon Bolivar, Venezuela, who generously introduced us to this beautiful phenomenon. We warmly thank Guillaume Durey and Hoon Kwon from the Lutetium Project [43] for their support in realizing the Supplemental Movies. We thank Alexey Rednikov and Sam Dehaeck for stimulating discussions and Arthur Meyre for his experimental help. P.C. acknowledges financial support of the Fonds de la Recherche Scientifique—FNRS. This work was partly funded by the Interuniversity Attraction Poles Program (IAP 7/38 MicroMAST) initiated by the Belgian Science Policy Office.

* etienne.reyssat@espci.fr

† jose.bico@espci.fr

- [1] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré, *Capillarity and Wetting Phenomena* (Springer, New York, 2004), ISBN 978-1-4419-1833-8.
- [2] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. A. Witten, *Nature (London)* **389**, 827 (1997).
- [3] Y. O. Popov, *Phys. Rev. E* **71**, 036313 (2005).
- [4] J. Park and J. Moon, *Langmuir* **22**, 3506 (2006).
- [5] H. Kim, F. Boulogne, E. Um, I. Jacobi, E. Button, and H. A. Stone, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 124501 (2016).
- [6] P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, and V. L. Colvin, *Chem. Mater.* **11**, 2132 (1999).
- [7] E. Rabani, D. R. Reichman, P. L. Geissler, and L. E. Brus, *Nature (London)* **426**, 271 (2003).
- [8] M. Schnall-Levin, E. Lauga, and M. P. Brenner, *Langmuir* **22**, 4547 (2006).
- [9] L. E. Scriven and C. V. Sternling, *Nature (London)* **187**, 186 (1960).
- [10] S. Nakata, Y. Iguchi, S. Ose, M. Kuboyama, T. Ishii, and K. Yoshikawa, *Langmuir* **13**, 4454 (1997).
- [11] J. W. Bush and D. L. Hu, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **38**, 339 (2006).
- [12] F. Domingues Dos Santos and T. Ondarçuhu, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2972 (1995).
- [13] K. Ichimura, *Science* **288**, 1624 (2000).
- [14] S. Daniel, M. K. Chaudhury, and J. C. Chen, *Science* **291**, 633 (2001).
- [15] M. L. Cordero, D. R. Burnham, C. N. Baroud, and D. McGloin, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 034107 (2008).
- [16] N. J. Cira, A. Benusiglio, and M. Prakash, *Nature (London)* **519**, 446 (2015).
- [17] H. Hu and R. G. Larson, *Langmuir* **21**, 3972 (2005).
- [18] W. D. Ristenpart, P. G. Kim, C. Domingues, J. Wan, and H. A. Stone, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 234502 (2007).
- [19] Y. Tsoumpas, S. Dehaeck, A. Rednikov, and P. Colinet, *Langmuir* **31**, 13334 (2015).
- [20] F. Brochard, *Langmuir* **5**, 432 (1989).
- [21] P. Carles and A. M. Cazabat, in *Surfactants and Macromolecules: Self-Assembly at Interfaces and in Bulk* (Steinkopff, Darmstadt, 1990), Vol. 82, pp. 76–81.
- [22] M. Santiago-Rosanne, M. Vignes-Adler, and M. G. Velarde, *J. Colloid Interface Sci.* **234**, 375 (2001).
- [23] E. Saiz and A. P. Tomsia, *Nat. Mater.* **3**, 903 (2004).
- [24] S. M. Troian, X. L. Wu, and S. A. Safran, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1496 (1989).
- [25] A. B. Afsar-Siddiqui, P. F. Luckham, and O. K. Matar, *Langmuir* **19**, 703 (2003).
- [26] A. Hamraoui, M. Cachile, C. Poulard, and A. Cazabat, *Colloid Surf. A* **250**, 215 (2004).
- [27] E. Sultan, A. Boudaoud, and M. Ben Amar, *J. Fluid Mech.* **543**, 183 (2005).
- [28] Y. Gotkis, I. Ivanov, N. Murisic, and L. Kondic, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 186101 (2006).
- [29] C. M. Bates, F. Stevens, S. C. Langford, and J. T. Dickinson, *Langmuir* **24**, 7193 (2008).
- [30] R. V. Craster and O. K. Matar, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 1131 (2009).
- [31] J. B. Fournier and A. M. Cazabat, *Europhys. Lett.* **20**, 517 (1992).
- [32] A. E. Hosoi and J. W. M. Bush, *J. Fluid Mech.* **442**, 217 (2001).
- [33] H. Gelderblom, H. A. Stone, and J. H. Snoeijer, *Phys. Fluids* **25**, 102102 (2013).
- [34] D. Yamamoto, C. Nakajima, A. Shioi, M. P. Krafft, and K. Yoshikawa, *Nat. Commun.* **6**, 7189 (2015).
- [35] See Supplemental Material at <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevLett.118.074504> for additional data with different systems, interferometry analysis of the thickness of the spreading film, measurements of the evaporation rates, estimates of the velocity fields and local observations of the unstable rim, which includes Refs. [16,36].
- [36] D. Vella and L. Mahadevan, *Am. J. Phys.* **73**, 817 (2005).
- [37] M. Roché, Z. Li, I. M. Griffiths, S. Le Roux, I. Cantat, A. Saint-Jalmes, and H. A. Stone, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 208302 (2014).
- [38] S. Le Roux, M. Roché, I. Cantat, and A. Saint-Jalmes, *Phys. Rev. E* **93**, 013107 (2016).
- [39] A. L. Bertozzi and M. P. Brenner, *Phys. Fluids* **9**, 530 (1997).
- [40] D. Takagi and H. E. Huppert, *J. Fluid Mech.* **647**, 221 (2010).
- [41] É. Reyssat and D. Quéré, *Europhys. Lett.* **76**, 236 (2006).
- [42] H. Aryafar and H. P. Kavehpour, *Phys. Rev. E* **78**, 037302 (2008).
- [43] <https://www.lutetium.paris/en/>.

Supplementary Information accompanying
”Marangoni bursting: evaporation-induced emulsification of
binary mixtures on a liquid layer”

Ludovic Keiser^{a,b}, Hadrien Bense^a, Pierre Colinet^c, José Bico^a, and Étienne Reyssat^a

^a*PMMH, CNRS UMR 7636, ESPCI-Paris,*

PSL Research University, Université Pierre et Marie Curie,

Sorbonne-Universités, Université Denis Diderot,

10 Rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France

^b *Total S.A., Pôle d’Études et de Recherche de Lacq, BP47, 64170, Lacq, France*

^c *Université Libre de Bruxelles, TIPs (Transfers,*

Interfaces and Processes), CP 165/67,

Av. F. D. Roosevelt 50, B-1050 Brussels, Belgium

I. DESCRIPTION OF SUPPLEMENTARY MOVIES

Supplementary Movie 1

Oblique view of a drop of water-isopropyl alcohol deposited on a bath of sunflower oil. The initial mass fraction of alcohol is $\phi_0 \simeq 0.4$. The width of the image is approximately 4 cm. The movie plays at real time.

Supplementary Movie 2

Top view of a drop of water-isopropyl alcohol deposited on a bath of sunflower oil. The initial mass fraction of alcohol is $\phi_0 \simeq 0.4$. The width of the image is approximately 10 cm. The movie plays at real time.

Supplementary Movie 3

Top view of a $5 \mu\text{L}$ drop of water-isopropyl alcohol deposited on a bath of sunflower oil. The initial mass fraction of alcohol is $\phi_0 \simeq 0.5$. The width of the image is approximately 5 cm. The movie plays at real time.

Supplementary Movie 4

Top view of a $5 \mu\text{L}$ drop of water-isopropyl alcohol deposited on a bath of sunflower oil. The initial mass fraction of alcohol is $\phi_0 \simeq 0.7$. The width of the image is approximately 5 cm. At this high alcohol fraction, holes nucleate spontaneously in the spreading film, which results in the corrugated boundaries. The movie plays at real time.

Supplementary Movie 5

Late stages of an experiment of self-emulsification. The initial mass fraction of alcohol is $\phi_0 \simeq 0.4$. The width of the image is about 7 cm. The movie is accelerated three times. During a few seconds after their production, the droplets repel each other through a mechanism involving gradients of evaporation recently put in evidence by Cira *et al.* [1]. Once the alcohol is fully evaporated, the droplets tend to aggregate through meniscus-induced attraction (“Cheerios effect”) [2] and eventually coalesce. Nevertheless the emulsion may be stabilized by playing with chemistry (*e.g.* UV polymerization, chemical gelation process or precipitation).

II. EXTENSION TO OTHER LIQUIDS

Most of the experiments described in our study were performed using mixtures of water and isopropyl alcohol deposited on a layer of sunflower oil. However, other systems also exhibit the same phenomenology. Sunflower oil can for instance be replaced by most vegetable oils. Mixtures composed of water and ethanol on a supporting layer of sunflower oil also undergo the instability. The critical mass fraction ϕ_c above which the drop is unstable is quantitatively different from the case of isopropyl alcohol, but still corresponds to the criterion of complete wetting of the mixture on the oil. Figure 1(a) shows the surface tension measurements corresponding to this particular system. For $\phi_0 > \phi_c \simeq 0.65$, the spreading parameter $S > 0$ and we do observe the instability.

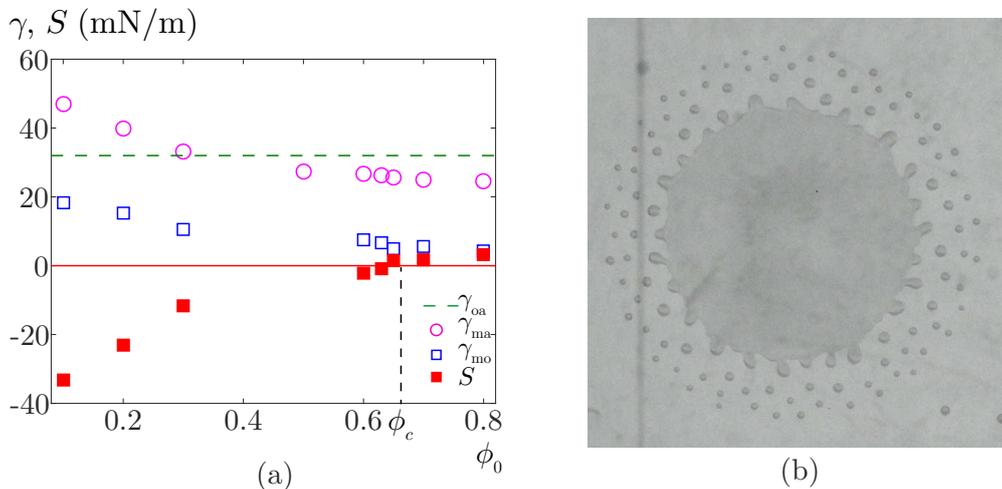


FIG. 1: (a) Ethanol/water mixtures deposited on a sunflower oil subphase. Measurements of the interfacial tensions in this system: oil/air ($\gamma_{oa} \simeq 32$ mN/m, $-$), mixture/air (γ_{ma} , \circ) and mixture/oil (γ_{mo} , \square) as a function of the initial mass fraction of ethanol ϕ_0 . The spreading parameter $S = \gamma_{oa} - \gamma_{ma} - \gamma_{mo}$ (\blacksquare) of the mixture on the oil becomes positive for $\phi > \phi_c \simeq 0.65$. We do observe spontaneous drop spreading and destabilization beyond this critical mass fraction. (b) Snapshot taken during the fragmentation of a mixture of methoxy-nonafluorobutane (a fluorinated ether) and perfluorodecalin on a layer of silicone oil. The diameter of the central mother drop is approximately 1 cm.

The phenomenon is also observed with totally different systems. Figure 1(b) illustrates the same instability obtained with a mixture of methoxy-nonafluorobutane (a fluorinated

ether) and perfluorodecalin deposited on a layer of silicone oil. Ether perfectly wets the oil and is very volatile (it plays the role of IPA in our case), while perfluorodecalin wets silicone oil only partially and is much less volatile (it plays the role of water).

As a conclusion, favorable combinations of liquids leading to unstable spreading should share the following criteria:

- the volatile component of the mixture should totally wet the supporting layer.
- the less volatile fraction of the mixture should only partially wet the supporting layer.

III. CLOSE OBSERVATION OF SPREADING DROPS

To measure thickness profiles of the spreading drop we performed interferometry experiments. Shining white light on our system, we observe colored interference fringes (see Fig. 2(a)). By comparison with a Michel-Levy chart, the interference pattern gives access to

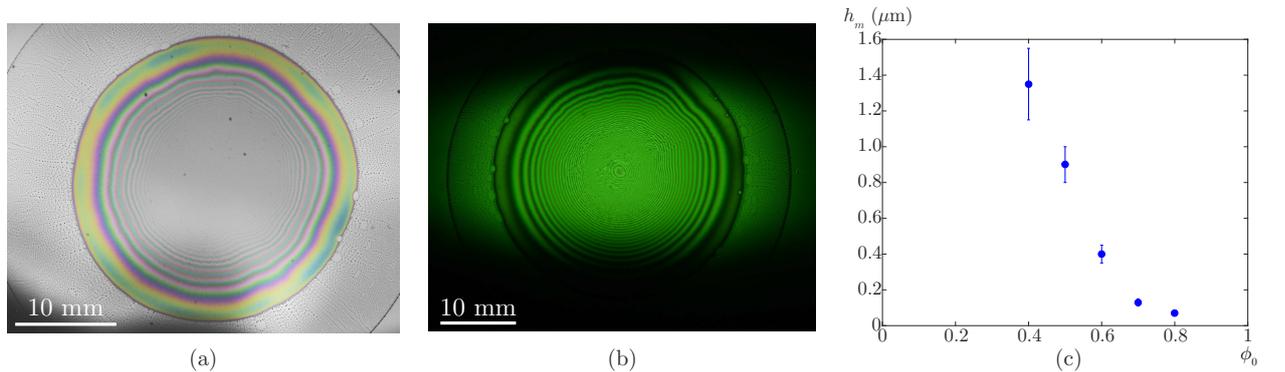


FIG. 2: (a) The minimal thickness h_m at the vicinity of the outer boundary of the drop is deduced from the interference fringes observed from the reflection of white light on the spreading drop. Comparison with a Michel-Levy color chart enables to measure the absolute thickness in the thin peripheral regions. (b) Using measurements of h_m as a calibration, monochromatic light interferometry provides complementary measurements in thicker regions of the drop (we used the green spectral line of a mercury light of wavelength $\lambda_{Hg} = 546.1$ nm). (c) h_m strongly decreases with increasing values of ϕ_0 .

the absolute thickness of the thinnest parts of the drop. Based on these first measurements, thicker parts are then explored by means of monochromatic interferences (mercury light of

wavelength $\lambda_{Hg} = 546.1 \text{ nm}$), see Fig. 2(b). We plot the minimal thickness of the droplet h_m as a function of initial IPA content ϕ_0 (Fig. 2(c)). h_m decreases from $1.5 \mu\text{m}$ to 70 nm when ϕ_0 increases from 0.4 to 0.8.

IV. EVAPORATION RATES

The evaporation rates of IPA were determined by monitoring the weight of a Petri dish filled with the mixtures as a function of time (Fig. 3(a)). The evaporation rate can be tuned

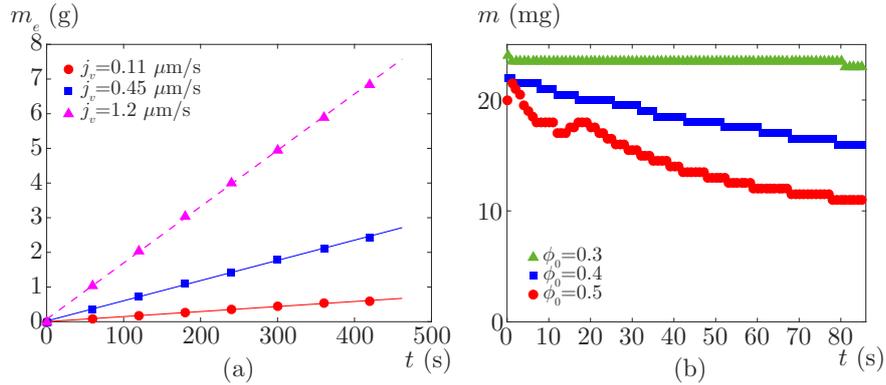


FIG. 3: (a) Evolution of the weight of Petri dishes filled with pure IPA as a function of time. The evaporated mass m_e is plotted as a function of time t , for different wind strengths. (b) A drop of IPA/water mixture is deposited on a layer of sunflower oil. Its mass $m(t)$ is measured as a function of time, for different initial mass fractions ϕ_0 of IPA. For $\phi_0 < \phi_c \simeq 0.35$ the drop does not spread and evaporation is slow. Above ϕ_c , the drop spreads and destabilizes, inducing larger interface area and consequently faster evaporation.

with a fan blowing air above the bath at a controlled speed. The slope of the curve divided by the surface area of the Petri dish corresponds to the mass evaporation rate. Dividing this mass rate by the density of alcohol provides an estimate of the volume evaporation flux j_v in the experiments. We observed that this flux does not change significantly with the concentration of alcohol in the experimental range.

Figure 3(b) shows the evolution of the mass of a drop of IPA/water mixture deposited on a layer of oil. For low mass fractions $\phi_0 < \phi_c$, the drop does not spread and the mass loss is slow. More concentrated mixtures ($\phi_0 > \phi_c$) do spread. The large increase in the area of

the mixture/air interface results in a much faster evaporation of alcohol and stronger mass losses are thus obtained.

V. VELOCITY FIELDS

The velocity field in the oil bath under spreading drops is measured by tracking dispersed silica particles of diameter $20\ \mu\text{m}$. Superimposing the successive images of the cross section of the layer reveals the recirculating structure of the flow. As observed in figure 4(a), the velocity is radial and outward close to the upper surface. At the bottom of the bath, we observe a radial inward back flow.

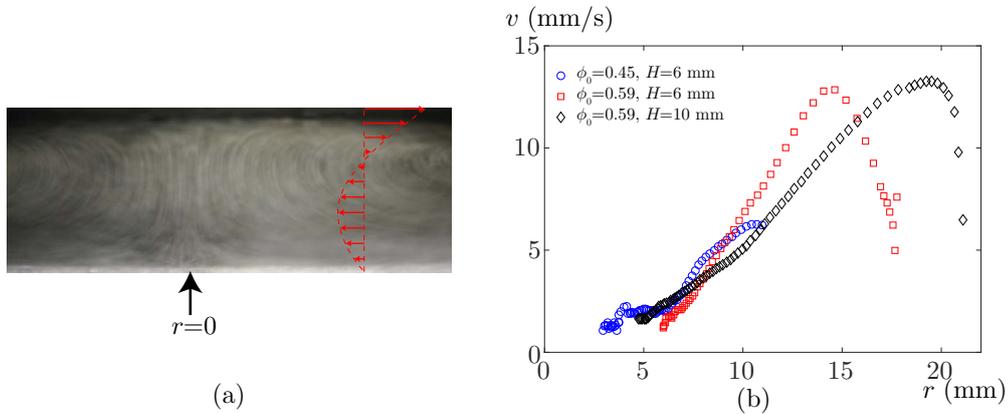


FIG. 4: (a) Superposition of pictures of the cross section of the layer of oil during an experiment. The solid boundary of the Petri dish is at the bottom, while the oil/mixture interface is at the top of the picture. Silica particles of diameter $20\ \mu\text{m}$ are dispersed in the oil. The trajectory of the particles provides an estimate of the velocity profile (drawn in red) in the bath of oil. These observations confirm that most of the viscous dissipation occurs in the layer of oil. (b) Velocity of the mixture/air interface v as a function of the distance r to the centre, for different values of ϕ_0 and H . The measurements are obtained by tracking chalk particles deposited at the mixture/air interface.

The velocity field in the drop is measured by tracking chalk particles deposited at the free surface. They exhibit a pure radial motion. In figure 4(b), the surface velocity v is plotted as a function of the radial position r measured from the center of the drop. The initial

volume of the drop is $\Omega = 30 \mu\text{L}$, and the thickness H of the bath and the mass fraction in alcohol ϕ_0 are varied. Two regions can be distinguished: close to the center of the drop, the velocity is close to zero, while it increases linearly in the peripheral regions. At the edge of the drop, the velocity abruptly decays as the droplets are released from the rim.

VI. DESTABILIZATION PROCESS AT HIGH ϕ_0

When the IPA fraction ϕ_0 exceeds 0.7, the fragmentation mechanism is modified. Holes spontaneously appear in the thin spreading film and are advected toward the periphery of the film. The boundaries of these opening holes behave as the external drop boundary and release floating droplets of smaller characteristic size. In this regime, the outer boundary of the drop often appears corrugated (see Fig 5 and Supplementary Movie 4).

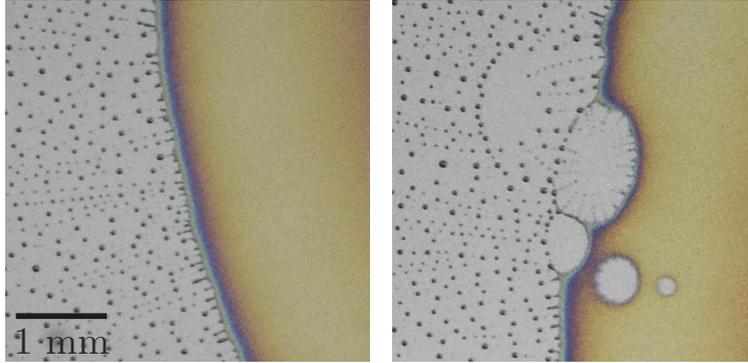


FIG. 5: Pictures of the destabilizing boundary of a drop with $\phi_0 = 0.7$. The drop is in the right part of the pictures, while the left part shows the oil bath covered with droplets resulting from the instability. Droplets are usually regularly ejected from the rim forming in the outermost part of the mother drop (left) but holes may spontaneously nucleate in the film in the vicinity of the rim (right). The latter phenomenon leads to a corrugated edge and tends to occur for the highest values of ϕ_0 , when the films are the thinnest.

VII. BEYOND SCALING LAWS

The self-similarity of the $R(t)$ profiles leads us to propose an analysis based on scaling laws. While this model is successful in predicting the global size and time scale in the phenomenon, it does not capture the details of the thickness profiles of the spreading films.

We define the maximal thickness of the drop h_{max} for each time t . In figure 6, we plot the rescaled thickness h/h_{max} as a function of the position from the drop center r , for different times during a single experiment. The dimensionless data collapse on a single curve in the central region of the drop, but display a large spread as r approaches the radius of the drop R . This non-superposition indicates that thickness profiles are not described by the single characteristic size h_{max} . Another scale is involved in the thinnest region of the film, which calls for more detailed numerical and theoretical work.

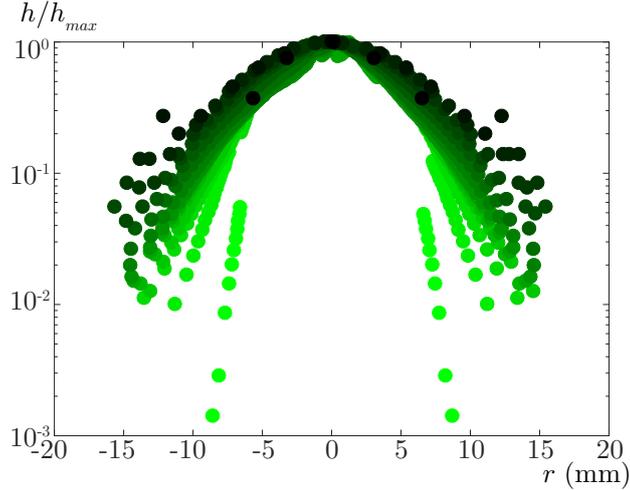


FIG. 6: Semi-log plot of the rescaled thickness h/h_{max} as a function of the radial coordinate r at different times within a single experiment (light green $t = 0.5$ s, dark green $t = 4$ s). While the profiles seem to collapse on a single curve in the central region, they show a large spread as r approaches the drop radius R . For this experiment, $\phi_0 = 0.6$ and $\Omega \simeq 5 \mu\text{L}$.

-
- [1] N. J. Cira, A. Benusiglio, and M. Prakash, *Nature* **519**, 446 (2015).
 [2] D. Vella and L. Mahadevan, *Am. J. Phys.* **73**, 817 (2005), 0411688.

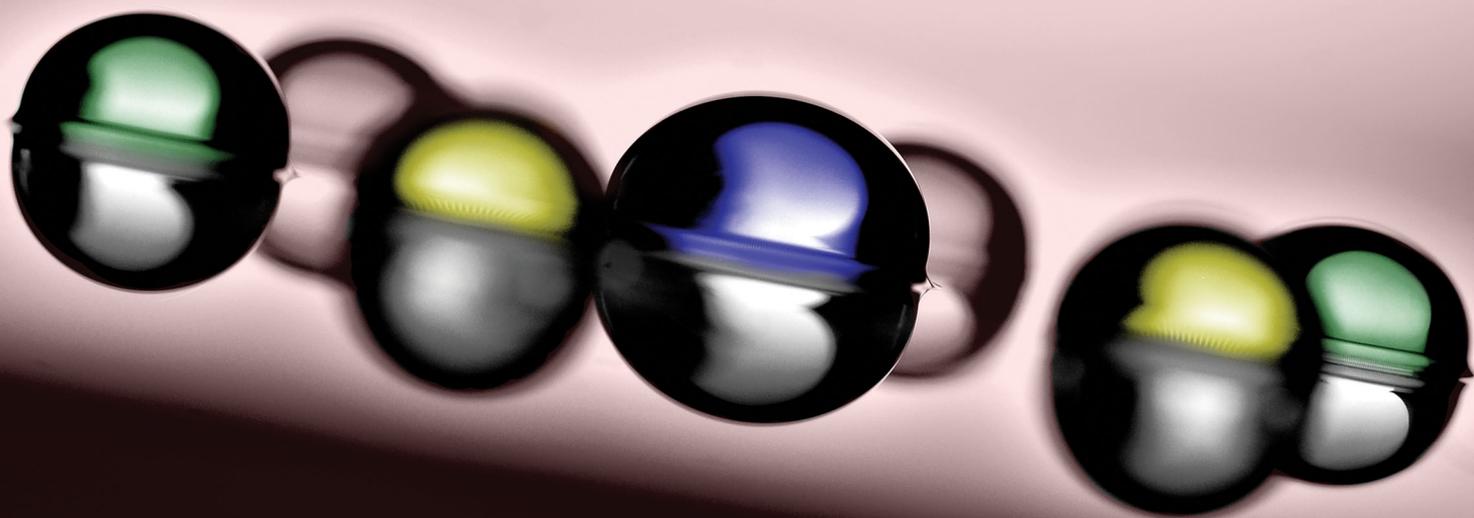
Annexe D

Drop friction on liquid-infused materials

L'article qui suit a été publié dans *Soft Matter* en 2017, et porte sur la dynamique de gouttes sur des surfaces texturées imprégnées d'huile (ou *LITS* dans la littérature), dont le principe a été rapidement décrit en introduction du chapitre 4. Il s'agit d'une partie du travail de thèse d'Armelle Keiser, pour lequel j'ai participé à l'interprétation physique des résultats.

Soft Matter

rsc.li/soft-matter-journal



ISSN 1744-6848



PAPER

Armelle Keiser *et al.*
Drop friction on liquid-infused materials



Cite this: *Soft Matter*, 2017, 13, 6981

Received 21st June 2017,
Accepted 4th September 2017

DOI: 10.1039/c7sm01226h

rsc.li/soft-matter-journal

Drop friction on liquid-infused materials†

Armelle Keiser,^{ab} Ludovic Keiser,^{ac} Christophe Clanet^{ab} and David Quéré ^{ab}

We discuss in this paper the nature of the friction generated as a drop glides on a textured material infused by another liquid. Different regimes are found, depending on the viscosities of both liquids. While a viscous drop simply obeys a Stokes-type friction, the force opposing a drop moving on a viscous substrate becomes non-linear in velocity. A liquid on an infused material is surrounded by a meniscus, and this specific feature is proposed to be responsible for the special frictions observed on both adhesive and non-adhesive substrates.

Liquid droplets on solids generally have high adhesion and friction, owing to the contact line bounding them. This line can pin on defects,¹ and its presence enhances dissipation as the liquid moves.^{2,3} In order to promote mobility, it was proposed to lubricate the gap between the solid substrate and the moving drop. The lubrication layer may consist either of air (Leidenfrost state,⁴ superhydrophobic solids^{5,6}), or of another liquid (here called oil) trapped by textures⁷ or magnetically⁸ – all kinds of situations of practical interest, since they provide anti-biofouling,⁹ anti-dew,^{10,11} or even anti-ice abilities.^{12–14} This idea has been widely exploited by nature, with multiple examples of peculiar plants¹⁵ having water-repellent leaves¹⁶ or slippery surfaces.^{17,18} By combining textures and chemistry, these plants get remarkable non-adhesive properties, making them able to fully repel water (lotus leaf), or to trap insects owing to water filmification (carnivorous *Nepenthes*). We focus here on oil-infused textured materials, which were shown to display spectacular slippery behaviours.^{19–21} These materials are made in two steps: firstly, a solid is decorated with hydrophobic micro-textures; secondly, oil is infused by spontaneous impregnation²² or dip-coating.^{21,23} If the texture, surface chemistry and oil are carefully combined, a drop of water (possibly mixed with glycerol or hydrosoluble polymers) will stay at the surface of the oil, and benefit from its lubricating action.^{24,25} Contact angle hysteresis is minimized, and so is its adhesion to the substrate, despite apparent contact angles often close to 90°. ^{19–21,25} Hence such drops easily run down inclines (as long as oil remains trapped in the textures), and we discuss here the associated friction. Depending on the

liquids and texture, several kinds of dissipation can be generated, which can be exploited to tune the drop velocity.

Our samples are covered by micro-pillars made of SU8-resin and obtained by photolithography on a silicon wafer, where they occupy a rectangular area of 8 cm × 5 cm. As shown in the ESI,† pillars all have a height $h = 20 \pm 3 \mu\text{m}$ and lateral size and spacing spanning respectively between 18 and 185 μm , and between 15 and 60 μm . Hence the pillar density ϕ ranges between 23% and 67%. We did experiments either with simple pillars, or with pillars covered by a nanometric sub-structure, a system recently introduced by Guan *et al.*²⁶ For this purpose, we coat the textured substrate with a solution of Glaco Mirror Coat (Soft 99), let the solvent (isopropanol) evaporate, and consolidate the sample by heating it at 150 °C for 20 minutes, which leaves a layer of hydrophobic nanobeads (size: 30 nm) attached to the substrate and to the pillars.

The lubricant is a silicone oil with viscosity η_o ranging between 5 mPa s and 1000 mPa s, with a nearly constant surface tension $\gamma_o \approx 20 \text{ mN m}^{-1}$ and density $\rho_o \approx 980 \text{ kg m}^{-3}$. Silicone oil completely wets silicon and resin, so that it spontaneously fills the textures: impregnation is achieved by placing the samples in contact with a bath of oil, which ensures that we do not over-impregnate the liquid-infused material. We checked that dip-coating the sample at low velocity (smaller than 20 $\mu\text{m s}^{-1}$) from a bath of oil leads to the same results, hence found to be independent of the technique used to infuse the pillars. Then, we place on the lubricated texture a drop of water/glycerol mixture (simply called water further) with a viscosity η_w ranging between 1 mPa s (pure water) and 1000 mPa s (pure glycerol).

The behaviour of water depends on the presence of nanobeads. On nude pillars filled with oil, water drops (volume $\Omega = 20 \mu\text{L}$) roll off provided the sample is tilted by at least $\alpha^* = 15^\circ \pm 3^\circ$ for $\phi = 23\%$. As shown in the ESI,† α^* increases at larger ϕ . This large adhesion arises from the water/solid

^a *Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes, UMR 7636 du CNRS, ESPCI, 75005, Paris, France*

^b *LadHyX, UMR 7646 du CNRS, École Polytechnique, 91128, Palaiseau, France*

^c *Total S.A., Pôle d'Études et de Recherche de Lacq, BP 47, 64170, Lacq, France*

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c7sm01226h

contacts, which induces pinning on the textures' tops.²⁷ On Glaco-treated pillars, the roll-off angle α^* becomes unmeasurable ($\alpha^* \approx 0$), due to the impregnation of the nanoroughness by the oil. The thin film of oil stabilized at pillars' tops isolates water from the pillars, which minimizes angle hysteresis down to non-measurable values.²⁶

Then, as sketched in Fig. 1a, we measure the drop velocity V as a function of the gravitational driving force, modulated by varying the tilt angle α (above α^*). The drop trajectory is recorded using a video-camera (Optronis, 100 to 1000 frames per second). As shown in the ESI,† all drops reach a constant velocity after a few centimetres of descent, as also seen in the ESI,† Movie 1. In this stationary regime, V results from a balance between gravity and friction. Side views show that drops are quasi-hemispherical (with contact radius R) and surrounded by a small oil meniscus, as sketched in Fig. 1a, highlighted by red circles in Fig. 1b, magnified in Fig. 1c and visible in the ESI,† Movie 2. This circular meniscus is pulled from the oil film by the vertical component of the surface tension of water.²¹ Schellenberger *et al.* characterized its geometry by confocal microscopy performed on static drops.²⁷ The meniscus is found here to persist in dynamical conditions, which might impact the friction opposing the moving liquid.

In order to characterize friction, we focus on the drop mobility, that is, the way speed depends on driving force. In Fig. 1d and e, the drop velocity V is plotted as a function of the sine of the tilt angle α at fixed volume $\Omega = 20 \mu\text{L}$. We first consider extreme values of the ratio η_w/η_o between the liquid viscosities. (i) When water is more viscous than oil ($\eta_w = 50\eta_o$,

Fig. 1d and ESI,† Movie 3), the drop speed linearly increases with the driving force, as stressed by the dashed line with slope 1 drawn across the data, and it does not depend on the texture density (the two series of data correspond to $\phi = 23\%$ and $\phi = 67\%$). Hence friction is classically linear in speed (Stokes' law). (ii) When oil is more viscous than water ($\eta_o = 50\eta_w$, Fig. 1e and ESI,† Movie 1), the drop speed is not linear in driving force anymore. At small α , data can be fitted by scaling laws with power 3/2 (coloured dashed lines); in this regime, the smaller the pillar density ϕ , the quicker the motion. At large α , there is a sudden kink in the data and the velocity seems to follow a new scaling law with an exponent 3 (black dashed line), and the speed in this regime becomes independent of ϕ .

Fig. 1 shows that the ratio between oil and water viscosities determines the nature of the friction. This can be directly captured by varying the drop viscosity η_w at fixed η_o . Experiments are performed for a plate inclined by $\alpha = 5^\circ$ and a volume $\Omega = 20 \mu\text{L}$, and results are displayed in Fig. 2a for $\eta_o = 10 \text{ mPa s}$ (red data) and for $\eta_o = 100 \text{ mPa s}$ (blue data). For each oil viscosity, two regimes are successively followed. Firstly ($\eta_w < \eta_o$), the speed V plateaus at a value roughly independent of η_w , and found to be ten times larger when η_o is ten times smaller. In this regime, dissipation then mainly occurs in oil, as already seen in Fig. 1e. At larger water viscosity ($\eta_w > \eta_o$, see also Fig. 1d), the speed becomes inversely proportional to η_w , as evidenced by the dashed lines with slope -1 (and further in Fig. 3).

Friction on infused textures appears to be characterized by (at least) three different laws, a very unique situation generated

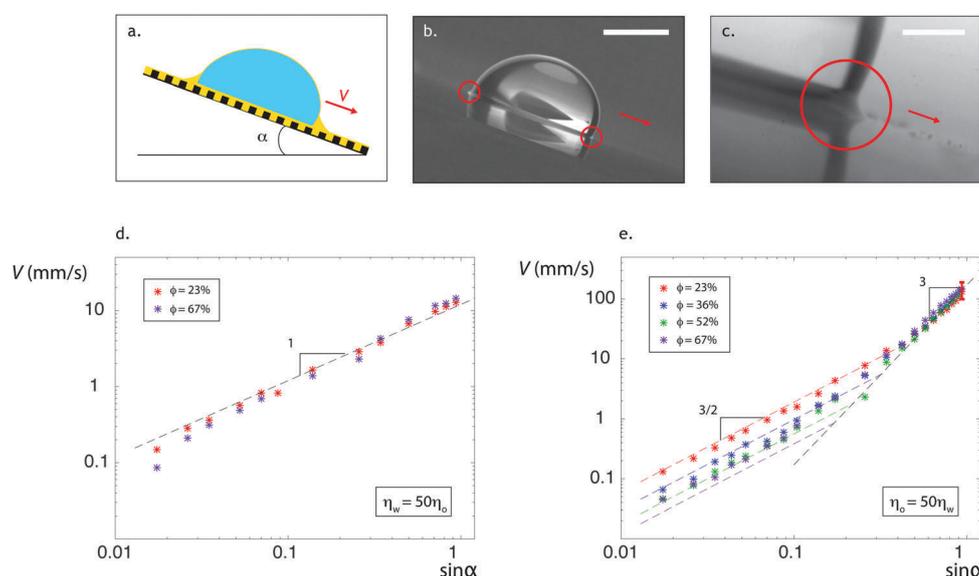


Fig. 1 (a) Experimental set-up: a water drop with volume Ω runs down an oil-infused material tilted by an angle α . Its stationary speed is denoted as V . (b) Drop ($\eta_w = 3 \text{ mPa s}$, $\Omega = 20 \mu\text{L}$) going down a silicone oil-infused surface tilted by $\alpha = 20^\circ$. The pillar density at the surface is $\phi = 23\%$. The scale bar shows 2 mm. (c) Oil front meniscus pushed by a water drop ($\eta_w = 1 \text{ mPa s}$, $\Omega = 20 \mu\text{L}$) running down at $V = 3 \text{ mm s}^{-1}$ a textured material ($\phi = 23\%$) infused by a silicone oil ($\eta_o = 10 \text{ mPa s}$) and tilted by $\alpha = 2^\circ$. The scale bar shows 0.4 mm. (d) Drop speed V as a function of the driving parameter $\sin \alpha$, for $\eta_o = 10 \text{ mPa s}$, $\eta_w = 500 \text{ mPa s}$ ($\eta_w > \eta_o$) and $\Omega = 20 \mu\text{L}$. The dashed line has a slope 1. The two series of data correspond to pillar densities $\phi = 23\%$ (red data) or $\phi = 67\%$ (purple data). (e) In the opposite limit $\eta_o > \eta_w$ (here $\eta_w = 2 \text{ mPa s}$ and $\eta_o = 100 \text{ mPa s}$), the drop speed becomes non-linear in driving force. Lines successively show slopes 3/2 and 3, and colors indicate the texture density ($\phi = 23\%$, red data; $\phi = 36\%$, blue data; $\phi = 52\%$, green data; $\phi = 67\%$, purple data). We provide on the data at the largest slope the typical error bar on the velocity measurement. Colored dashed lines are positioned with the $\phi^{3/2}$ -behavior predicted by eqn (3).

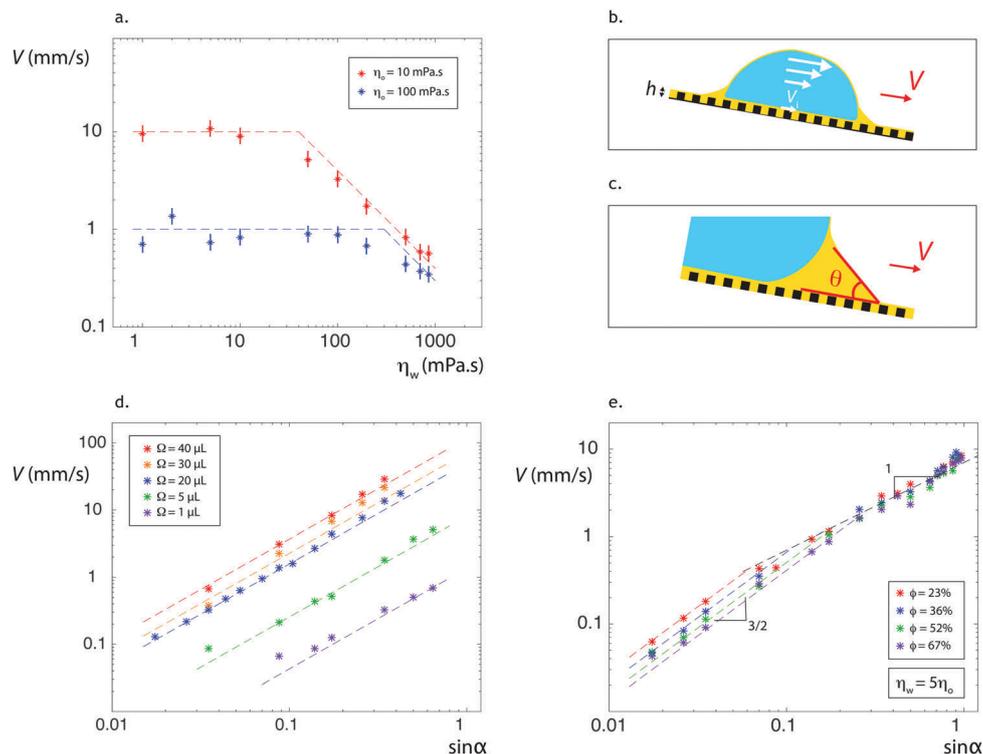


Fig. 2 (a) Speed V of a descending drop ($\Omega = 20 \mu\text{L}$) as a function of its viscosity η_w , at fixed oil viscosity ($\eta_o = 10 \text{ mPa s}$, red data; $\eta_o = 100 \text{ mPa s}$, blue data), on a substrate with $\phi = 23\%$ tilted by $\alpha = 5^\circ$. Two regimes are successively obeyed: for $\eta_w < \eta_o$, V is independent of η_w ; for $\eta_w > \eta_o$, V becomes inversely proportional to η_w (inclined lines have a slope -1). Both regimes intersect at a critical water viscosity $\eta^* \approx 3\eta_o$. (b) Sketch of a viscous drop going down a lubricant-impregnated surface, for which the Poiseuille flow within the drop limits the speed. We denote as V_i the velocity of the water/oil interface. (c) The front of the moving meniscus is dynamically deformed, with an angle $\theta(V)$. (d) Speed V of descending drops with viscosity $\eta_w = 2 \text{ mPa s}$ and $\Omega = 1 \mu\text{L}$ (purple data), $\Omega = 5 \mu\text{L}$ (green data), $\Omega = 20 \mu\text{L}$ (blue data), $\Omega = 30 \mu\text{L}$ (orange data), $\Omega = 40 \mu\text{L}$ (red data). The surface ($\phi = 23\%$) is impregnated by oil with viscosity $\eta_o = 100 \text{ mPa s}$. Dashed lines follow the R^3 -dependence predicted by eqn (3). (e) Speed V of a descending drop ($\eta_w = 500 \text{ mPa s}$) on a surface impregnated with oil of comparable viscosity ($\eta_o = 100 \text{ mPa s}$). Two regimes are successively observed, with power laws of respective exponent $3/2$ and 1 . Both regimes intersect at a critical speed $V^* \approx 2 \text{ mm s}^{-1}$.

by the complexity of this system. Dissipation indeed occurs in both water and oil: on the one hand, water moves inside the drop and close to the contact line; on the other hand, oil is found under the moving drop and along the edge meniscus. The existence of an underlying oil film favours slip at the oil/water interface, which we can characterize. The slip velocity V_i (defined in Fig. 2b) is deduced from the continuity of the viscous stress at this interface, whose scaling can be written: $\eta_w(V - V_i)/R \sim \eta_o V_i/h$, where h is the lubricant thickness. Hence we get:

$$V_i \sim \frac{V}{1 + \frac{\eta_o R}{\eta_w h}} \quad (1)$$

The interfacial velocity V_i varies between 0 (no slip) and V (pure slip) as the slip number $\sigma = \eta_w h / \eta_o R$ increases from zero to infinity. In our case, σ is smaller than 0.1, which implies modest slip ($V_i < V/10$). Pillars should minimize even more σ : the oil film is not free, but confined within obstacles, which results in an effective oil viscosity larger than η_o .²³

We can now discuss the friction laws. As shown in experiments (Fig. 1d and 2a), dissipation at large η_w mainly occurs in water. In this limit, typical viscosity η_w and velocity V are respectively 500 mPa s and a few millimetres per second, so that the

corresponding Reynolds number $\text{Re} = \rho R V / \eta_w$ and capillary number $\text{Ca} = \eta_w V / \gamma$ are 10^{-3} and 10^{-2} , both small compared to unity. Hence dissipation has a viscous origin (Fig. 2a) and interfaces keep a quasi-static shape (ESI,† Movie 3). Owing to the presence of velocity gradients in the drop ($V_i \ll V$), we simply write the viscous stress in water as $\eta_w(V - V_i)/R \approx \eta_w V/R$. Once it is integrated over a surface area of order R^2 , we get a force F_w scaling as $\eta_w V R$. Balancing this Stokes friction with the gravitational driving force $\rho g R^3 \sin \alpha$ yields:

$$V \sim \frac{\rho g R^2}{\eta_w} \sin \alpha \quad (2)$$

The velocity V is proportional to the slope $\sin \alpha$ (Fig. 1d) and inversely proportional to the water viscosity η_w (Fig. 2a for $\eta_w > \eta_o$). The typical descent velocity, $V_o = \rho g R^2 / \eta_w$, is expected to be on the order of 1 cm s^{-1} for $\eta_w \approx 1 \text{ Pa s}$, in fair agreement with values in Fig. 1d. Hence eqn (2) captures the simple regime where dissipation mainly occurs in the drop. It could have been more complicated. As drops spread or move, dissipation often concentrates close to the contact line, which we did not consider: the apparent contact angle here is large and the real contact angle (hidden by the oil meniscus) even larger,^{25,27} which minimizes

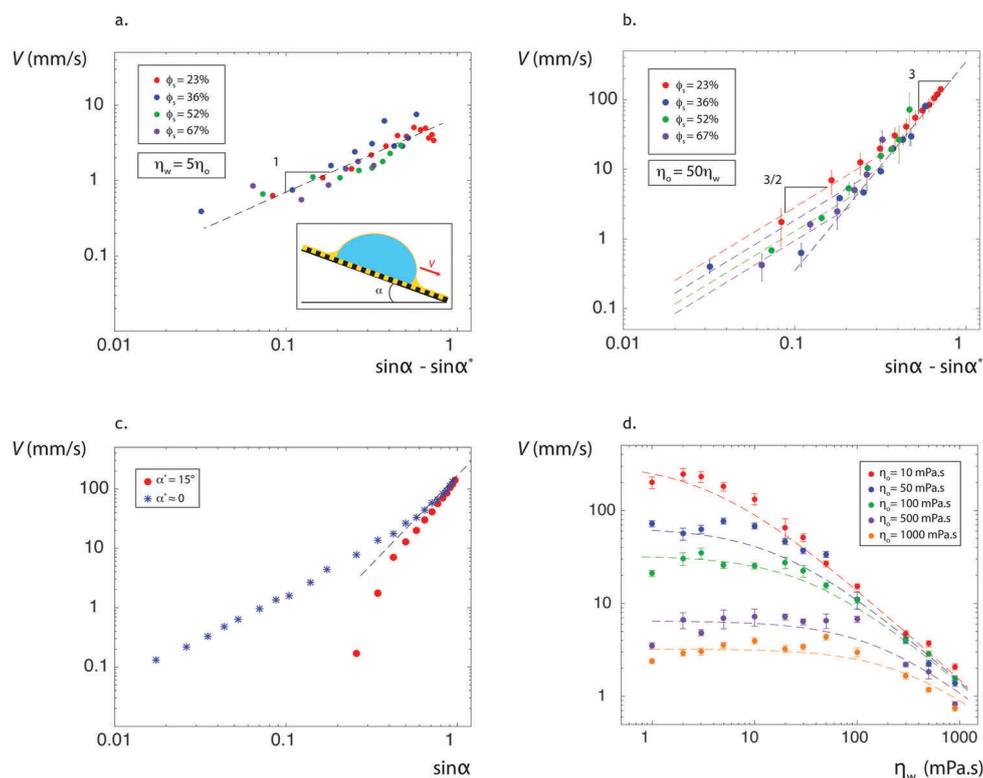


Fig. 3 (a) Drop speed V as a function of the driving parameter $\sin \alpha - \sin \alpha^*$, for $\eta_o = 100$ mPa s and $\eta_w = 500$ mPa s ($\eta_w > \eta_o$). The volume of the drop is $\Omega = 20$ μ L. The sketch in the inset highlights the existence of a direct contact between water and textures in these experiments. Pillar densities are $\phi = 23\%$ (red), $\phi = 36\%$ (blue), $\phi = 52\%$ (green) and $\phi = 67\%$ (purple). Even if α^* depends on ϕ , all data collapse on a single curve with slope 1 (dashed line). (b) In the opposite limit $\eta_o > \eta_w$ (here $\eta_w = 2$ mPa s and $\eta_o = 100$ mPa s; $\Omega = 20$ μ L), the drop mobility is not anymore linear in driving force. Dashed lines successively show the slopes $3/2$ and 3 , and colours correspond to $\phi = 23\%$ (red data), $\phi = 36\%$ (blue data), $\phi = 52\%$ (green data) and $\phi = 67\%$ (purple data). (c) Speed V as a function of $\sin \alpha$ for substrates with (blue) and without (red) sub-structures. Data collapse at high tilting angles, showing that pillars no longer play a role in this regime. (d) Speed V as a function of the drop viscosity η_w for various lubricant viscosities η_o , $\phi = 23\%$, $\alpha = 40^\circ$ and $\Omega = 20$ μ L. Dashed lines show the speed expected when assuming a total friction $F = 13F_o + 11F_w$, where F_w and F_o are given by eqn (2) and (3).

dissipation in the water wedge. Moreover, even for modest slip at the drop scale, the local slip number $\sigma_w = \eta_w h / \eta_o H$ (where we introduce a typical local thickness H), can become arbitrarily large close to the wedge ($H \rightarrow 0$), which minimizes even more wedge friction.

In the opposite limit where oil is more viscous than water ($\eta_o > \eta_w$, Fig. 1e), the drop velocity is not anymore linear in driving force. Dissipation is expected to take place in oil, that is, in the underlying film and in the surrounding meniscus. Let us discuss the corresponding frictions. (i) The typical velocity gradient in the film scales as V_i/h (Fig. 2b), which yields a friction $F_o \sim \eta_o V_i R^2/h$. For $\eta_w < \eta_o$, the slip number $\sigma = \eta_w h / \eta_o R$ is small compared to unity and the interface velocity V_i in eqn (1) reduces to σV . After injecting this value in the expression of F_o , we get a force scaling as $\eta_w VR$, of the same form, surprisingly, as in the limit $\eta_w > \eta_o$. Viscous oils are hardly displaced by water, and the corresponding friction is that in the drop, independent of the oil viscosity η_o , in contradiction with the two plateaus in Fig. 2a. (ii) As emphasized above, liquids on lubricant-infused materials are surrounded by a “foot” sketched and observed in Fig. 1a, 1b and 1c. If we designate its typical size by ℓ , we can first consider that the motion generates a stress $\eta_o V/\ell$ in the meniscus. Once integrated

over its surface area $R\ell$, we find the Stokes force $F_o \sim \eta_o VR$ first proposed by Smith *et al.*²¹ This formula provides a speed linear in driving force, in contradiction with the data in Fig. 1e. We correct this approach by considering the dynamic nature of this meniscus, which is constantly pushed by the moving drop (Fig. 1c and 2c). A wedge of oil completely wets a substrate made of the same liquid. Hence its dynamic contact angle θ is given by Tanner’s law,^{2,3,28} $\theta \approx (\beta \eta_o V / \gamma_o)^{1/3}$, where β is a numerical factor that reflects the singular dissipation at the wedge tip. Integrating the viscous stress in this region provides $\beta \approx \ln(\ell/\varepsilon)$ where ε is the typical thickness of the layer of wetting oil on which the wedge glides. It is here given by the size of the Glaco beads (about 30 nm) so that we expect β to be of order 10. As shown by Huh and Scriven,² the wedge friction (per unit length) scales as $\beta \eta_o V / \theta$, which yields a force $F_o \sim \beta (\eta_o V / \theta) R$ once it is integrated over the drop perimeter. Plugging Tanner’s law in the latter formula gives: $F_o \sim \gamma_o R (\beta \eta_o V / \gamma_o)^{2/3}$, which is non-linear in velocity. Its balance with gravity provides a speed of descent varying as $\sin^{3/2} \alpha$, in agreement with Fig. 1e (coloured, dashed lines). Our data also show that the speed in this regime is sensitive to the texture density ϕ . This is compatible with our interpretation: the wedge friction mainly takes place over the pillar tops, since oil glides on itself between the pillars. The distance to be considered for

integrating the wedge friction $\beta\eta_o V/\theta$ becomes $2\pi\phi R$ instead of $2\pi R$, which eventually leads to $F_o \sim \gamma_o\phi R (\beta\eta_o V/\gamma_o)^{2/3}$. Hence we get:

$$V \sim \frac{(\rho g)^{3/2} R^3}{\gamma_o^{1/2} \phi^{3/2} \beta \eta_o} \sin^{3/2} \alpha \quad (3)$$

We did not consider up to now the friction in the trailing side of the oil meniscus sketched in Fig. 2c, at the oil/water interface. This friction scales as $(\eta_o V/\epsilon) \lambda R$, denoting ϵ and λ the thickness and length of the meniscus tail. Assuming a Landau–Levich scaling, $\epsilon \sim R(\eta_o V/\gamma_{ow})^{2/3}$ and $\lambda \sim R(\eta_o V/\gamma_{ow})^{2/3}$, the friction force F_o keeps the same scaling as previously ($F_o \sim \sin^{2/3} \alpha$), which does not modify our conclusions.^{29–31} More quantitatively, the absence of singularity (thus of factor β) should make this additional friction smaller than the wedge one.

Eqn (3) nicely captures the experimental observations. (i) A meniscus friction provides a power law with exponent 3/2 between velocity and driving force, in accord with Fig. 1e. (ii) As also observed, the denser the texture, the smaller the speed: the positions of the lines in Fig. 1e were chosen as to obey the $\phi^{3/2}$ -dependency predicted by eqn (3). The fit is found to be convincing even if the model at the highest density slightly underestimates observed speeds. (iii) We understand why V is inversely proportional to the oil viscosity η_o (the more viscous the wedge of oil, the slower the drop), as reported in Fig. 2a. (iv) We can finally check the unusual dependency of the speed with drop size, in R^3 instead of R^2 for Stokes' law. In Fig. 2d, the speed in this regime is plotted as a function of $\sin \alpha$ for drop volumes $\Omega \sim R^3$ varying between 1 μL and 40 μL . As expected from eqn (3), the larger the drop, the quicker it is. The agreement is quantitative: fits in the figure (dotted lines) are calculated by taking coefficients proportional to the drop volume (eqn (3)), which leads to a very satisfactory agreement with all the data.

Depending on the contrast in viscosity between oil and water, we discussed two mechanisms of dissipation, and our curves in Fig. 1d and e suggest that drops on infused materials follow either of these laws. This is a consequence of the high viscosity contrasts in Fig. 1, where the ratio η_o/η_w is either 1/50 or 50. Conversely, Fig. 2a shows that the transition between both frictions can be directly evidenced by varying the water viscosity at fixed η_o . The transition takes place at a critical water viscosity η^* , found in Fig. 2a to increase with η_o . By matching eqn (2) and (3), we obtain $\eta^* \sim a\eta_o$, where the number $a = \beta\gamma_o^{-1/2} \phi^{3/2} / (\rho g)^{1/2} R \sin^{1/2} \alpha$, is expected of order unity in our systems. η^* scales as the oil viscosity η_o , as observed in Fig. 2a.

Another way to discuss the transition between the two regimes of dissipation consists of performing experiments with liquids having similar viscosities. In Fig. 2e, we plot the descent velocity V as a function of the tilt angle α for $\eta_o = 100$ mPa s and $\eta_w = 500$ mPa s. Contrasting with the plots in Fig. 1, V now successively follows dependencies in $\sin^{3/2} \alpha$ and in $\sin \alpha$, in agreement with our discussion: the two frictions coexist, but oil friction should dominate water friction at low speed. Matching eqn (2) and (3) provides a transition speed $V^* \sim \beta^2 \phi^3 \gamma_o \eta_o^2 / \eta_w^3$, on the order of a few millimetres per second for the parameters

of this experiment, in excellent agreement with the data, and increasing with ϕ , as observed in Fig. 2d. Conversely, in the limits $\eta_o \ll \eta_w$ (or $\eta_o \gg \eta_w$), V^* rapidly tends to zero (or infinity), so that the whole set of data corresponds to the water-dominated (or oil-dominated) regime, as in Fig. 1.

When oil imposes the friction law, we also observe in Fig. 1e a critical descent velocity above which V is larger than predicted by eqn (3) – a regime illustrated by the ESI,† Movie 4. Friction in this fast regime is different, and smaller. The transition speed in Fig. 1e is around 2 cm s⁻¹, which results in a capillary number (in oil) $\eta_o V/\gamma_o$ of order 0.1. At such a capillary number, Tanner's law predicts that the advancing dynamic angle is around 90°,³² which implies that the Huh–Scriven assumption of an acute wedge is not valid anymore, and explains why wedge dissipation can be minimized. As a tentative model for this quick regime, we assume that the oil meniscus becomes fully dynamical: it is constantly extracted from the texture by water surface tension γ_w before being reinjected at a velocity of order V below the drop. This interpretation explains how the velocity can become independent of the texture density ϕ : water being lubricated by a thick dynamic film of oil, the texture gets erased. Oil is drawn at a velocity scaling as γ_w/η_o that must exceed the drop velocity, that is, $\eta_o V/\gamma_w < 1$. This condition is satisfied at capillary numbers $\eta_o V/\gamma_o < 0.1$. The dynamic meniscus, of unknown size r , deposits a film with thickness $\epsilon \sim r(\eta_o V/\gamma_{ow})^{2/3}$, assuming a Landau–Levich scaling. While the front edge of the meniscus is sharp and minimizes dissipation, the viscous force present in the deposition region scales as $(\eta_o V/\epsilon)rR \sim \gamma_{ow}R(\eta_o V/\gamma_{ow})^{1/3}$, which indeed yields a descent velocity varying as $\sin^3 \alpha$ (Fig. 1e). This regime intersects the previous one when frictions are comparable, that is, at a velocity scaling as $\gamma_{ow}^2/\phi^3 \gamma_o \eta_o$ that depends on ϕ , as observed in Fig. 1e.

We finally test the robustness and generality of our findings by considering similar experiments on samples with smooth pillars instead of rough pillars. This induces a significant adhesion and the tilt angle $\alpha^*(\phi)$ for drop departure becomes for instance 15° for $\phi = 23\%$ (and $\Omega = 20$ μL). This angle expresses the balance of gravity with pinning, so that our equations must be corrected by considering an effective slope ($\sin \alpha - \sin \alpha^*$) instead of $\sin \alpha$. This simple fact limits the range of explored driving forces, and makes it more difficult to establish firm scaling laws. Yet, as seen in Fig. 3, our main conclusions remain valid. For viscous water ($\eta_w > \eta_o$), the speed is linear with the driving force (Fig. 3a), as expected in a regime where dissipation occurs in the drop. In the opposite case ($\eta_o > \eta_w$), dissipation mainly occurs in oil, and we recover the power law in 3/2 (with scattered data, due to adhesion), the dependency in texture density ϕ , and the quick regime at large α (Fig. 3b). As highlighted in Fig. 3c, it is worth noticing that the friction in the latter regime becomes independent of the surface adhesion expressed by α^* : data for $\alpha^* = 0$ and for $\alpha^* = 15^\circ$ superimpose at large tilt in this self-lubricating regime, which confirms that surface topology has no more any impact on the dissipation at large α . The figure finally allows us to directly compare the speed of the drops in the main regime of

oil dissipation ($\sin \alpha < 0.7$): water moves much slower (by a factor that can be typically 10) when adhesion is present, a consequence of the reduction of driving force in this case. This shows that textured, infused materials are not always ultra-slippery *per se*, but need to be designed so that the water/solid interface is minimized, as done here with the sub-nanotexture.

Beyond the asymptotic scalings described so far, we can finally try to capture all our results by simply adding the two independent sources of friction at intermediate tilt angles ($\sin \alpha < 0.7$). Drop velocity is deduced from the balance of the driving force with the total friction force written as $bF_o + cF_w$, where b and c are two numbers. This calculated velocity is plotted in Fig. 3d for the data obtained with nude pillars, and found to be nicely described by equations provided we choose $b = 13 \pm 1$ and $c = 11 \pm 1$. Even if these numbers remain to be explicitly calculated, we can emphasize here that the model quantitatively succeeds at describing all the experiments with a unique set of numerical parameters b and c .

Textured-infused materials are often qualified as “slippery”, a term that both refers to the low adhesion of drops on such surfaces, and to the potential slip generated during the motion. Yet, we showed that dissipation for a millimetre-size drop remains classical (Stokes-like) in the limit where slip might import ($\eta_o < \eta_w$). The characteristic size of the drop is typically one hundred times larger than the lubricant thickness, which limits the influence of slip. In a Hele-Shaw cell, for instance, the size of the drop can be reduced to that of the texture, which should magnify slip and trigger new friction laws. In the opposite limit ($\eta_o > \eta_w$), dissipation mainly occurs in oil, yet not in the subjacent film (as we could think *a priori*), and we interpreted the observed non-linear friction by viscous effects in the front edge of the meniscus surrounding the drop. As the driving force is increased, the wedge dissipation is suddenly suppressed, which leads to a third dynamical regime that seems to arise from the self-lubrication of the drop. In all these regimes, the lubricant was found to induce specific friction laws, mostly related to the existence of a circular meniscus around the drop. This should be general, in particular at high speeds, and our study might help to understand the behaviour of drops at impact³³ or the way a liquid film dewets on lubricant-infused materials. We would finally be happy to extend these findings to the dynamics of solid objects when they meet such surfaces, a situation for which slip was observed to be spectacular as seen when ants get trapped by infused plant surfaces.^{17,18}

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

This work has received the support of Institut Pierre-Gilles de Gennes (équipement d'excellence, “Investissements d'avenir”, programme ANR-10-EQPX-34).

References

- 1 J. F. Joanny and P. G. de Gennes, A model for contact angle hysteresis, *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**, 552–562.
- 2 C. Huh and L. E. Scriven, Hydrodynamic model of steady movement of a solid/liquid/fluid contact line, *J. Colloid Interface Sci.*, 1971, **35**, 85–101.
- 3 J. H. Snoeijer and B. Andreotti, Moving contact lines: scales, regimes, and dynamical transitions, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 2013, **45**, 269–292.
- 4 J. G. Leidenfrost De Aqua Communis Nonnullis Qualitatibus Tractatus. Impensis Hermannii Ovenni, Univers. Bibliopolae, Duisbourg, 1756.
- 5 C. Ybert, C. Barentin, C. Cottin-Bizonne, P. Joseph and L. Bocquet, Achieving large slip with superhydrophobic surfaces: scaling laws for generic geometries, *Phys. Fluids*, 2007, **19**, 123601.
- 6 J. P. Rothstein, Slip on superhydrophobic surfaces, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 2010, **42**, 89–109.
- 7 D. Quéré, Non-sticking drops, *Rep. Prog. Phys.*, 2005, **68**, 2495–2533.
- 8 P. Irajizad, M. Hasnain, N. Farokhnia, S. M. Sajadi and H. Ghasemi, Magnetic slippery extrême icephobic surfaces, *Nat. Commun.*, 2016, **7**, 13395.
- 9 A. K. Epstein, T. S. Wong, R. A. Belisle, E. M. Boggs and J. Aizenberg, Liquid-infused structured surfaces with exceptional anti-biofouling performance, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2012, **109**, 13182–13187.
- 10 S. Anand, A. T. Paxson, R. Dhiman, J. D. Smith and K. K. Varanasi, Enhanced condensation on lubricant-impregnated nanotextured surfaces, *ACS Nano*, 2012, **6**, 10122–10129.
- 11 S. Anand, K. Rykaczewski, S. B. Subramanyam, D. Beysens and K. K. Varanasi, How droplets nucleate and grow on liquids and liquid-impregnated surfaces, *Soft Matter*, 2015, **11**, 69–80.
- 12 P. Kim, T. S. Wong, J. Alvarenga, M. J. Kreder, W. E. Adorno-Martinez and J. Aizenberg, Liquid-infused nanostructured surfaces with extreme anti-ice and anti-frost performance, *ACS Nano*, 2012, **6**, 6569–6577.
- 13 H. A. Stone, Ice-Phobic Surfaces That Are Wet, *ACS Nano*, 2012, **6**, 6536–6540.
- 14 S. B. Subramanyam, K. Rykaczewski and K. K. Varanasi, Ice adhesion on lubricant-impregnated textured surfaces, *Langmuir*, 2013, **29**, 13414–13418.
- 15 W. Barthlott, C. Neinhuis, D. Cutler, F. Ditsch, I. Meusel, I. Theisen and H. Wilhelmi, Classification and terminology of plant epicuticular waxes, *Bot. J. Linn. Soc.*, 1998, **126**, 237–260.
- 16 K. Koch and W. Barthlott, Superhydrophobic and superhydrophilic plant surfaces: an inspiration for biomimetic materials, *Philos. Trans. R. Soc. London*, 2009, **367**, 1487–1509.
- 17 H. F. Bohn and W. Federle, Insect aquaplaning: Nepenthes pitcher plants capture prey with the peristome, a fully wettable water-lubricated anisotropic surface, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2004, **101**, 14138–14143.
- 18 U. Bauer, H. F. Bohn and W. Federle, Harmless nectar source or deadly trap: Nepenthes pitchers are activated by

- rain, condensation and nectar, *Proc. R. Soc.*, 2008, **275**, 259–265.
- 19 T. S. Wong, S. H. Kang, S. K. Tang, E. J. Smythe, B. D. Hatton, A. Grinthal and J. Aizenberg, Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity, *Nature*, 2011, **477**, 443–447.
- 20 A. Lafuma and D. Quéré, Slippery pre-suffused surfaces, *EPL*, 2011, **96**, 56001.
- 21 J. D. Smith, R. Dhiman, S. Anand, E. Reza-Garduno, R. E. Cohen, G. H. McKinley and K. K. Varanasi, Droplet Mobility on Lubricant-Impregnated Surfaces, *Soft Matter*, 2013, **9**, 1772–1780.
- 22 L. Courbin, J. C. Bird, M. Reyssat and H. A. Stone, Dynamics of wetting: from inertial spreading to viscous imbibition, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2009, **21**, 464127.
- 23 J. Seiwert, C. Clanet and D. Quéré, Coating of a textured solid, *J. Fluid Mech.*, 2011, **669**, 55–63.
- 24 Y. Liu, J. S. Wexler, C. Schönecker and H. A. Stone, Effect of viscosity ratio on the shear-driven failure of liquid-infused surfaces, *Phys. Rev. Fluids*, 2016, **1**, 074003.
- 25 C. Semprebon, G. McHale and H. Kusumaatmaja, Apparent contact angle and contact angle hysteresis on liquid infused surfaces, *Soft Matter*, 2017, **13**, 101–110.
- 26 J. H. Guan, E. R. Gutierrez, B. Xu, D. Wood, G. McHale, R. A. L. Aguilar and G. G. Wells, Drop transport and positioning on lubricant impregnated surfaces, *Soft Matter*, 2017, **13**, 3404–3410.
- 27 F. Schellenberger, J. Xie, N. Encinas, A. Hardy, M. Klapper, P. Papadopoulos, H. J. Butt and D. Vollmer, Direct observation of drops on slippery lubricant-infused surfaces, *Soft Matter*, 2015, **11**, 7617–7626.
- 28 L. Tanner, The spreading of silicone oil drops on horizontal surface, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1979, **12**, 1473–1484.
- 29 J. Bico and D. Quéré, Falling slugs, *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, **243**, 262–264.
- 30 E. Reyssat, Drops and bubbles in wedges, *J. Fluid Mech.*, 2014, **748**, 641–662.
- 31 I. Cantat, Liquid meniscus friction on a wet plate: bubbles, lamellae and foams, *Phys. Fluids*, 2013, **25**, 031303.
- 32 R. L. Hoffman, A study of the advancing interface. I. Interface shape in liquid-gas systems, *J. Colloid Interface Sci.*, 1975, **50**, 228–241.
- 33 J. H. Kim and J. P. Rothstein, Droplet impact dynamics on lubricant-infused superhydrophobic surfaces: the role of viscosity ratio, *Langmuir*, 2016, **32**, 10166–10176.

Bibliographie

- [1] Wael Abdallah, Jill S. Buckley, Andrew Carnegie, John Edwards, Bernd Herold, Edmund Fordham, Arne Graue, Tarek Habashy, Nikita Seleznev, Claude Signer, Hassan Hussain, Bernard Montaron, and Murtaza Ziauddin. Fundamentals of Wettability. *Oilfield Review*, pages 44–61, 2007. 3
- [2] Manouk Abkarian, Suzie Protière, Jeffrey M Aristoff, and Howard A Stone. Gravity-induced encapsulation of liquids by destabilization of granular rafts. *Nature Communications*, 2013. 131, 132
- [3] Jamil Ahmad and Robert Hansen. A Simple Quantitative Treatment of the Spreading of Monolayers on Thin Liquid Films. *Journal of Colloid and Interface Science*, 38(3) :601–604, 1972. 107
- [4] Talal T. Al-Housseiny and Howard a. Stone. Controlling viscous fingering in tapered Hele-Shaw cells. *Physics of Fluids*, 25(9), 2013. 8
- [5] Talal T. Al-Housseiny, Peichun A Tsai, and Howard A Stone. Control of interfacial instabilities using flow geometry. *Nature Physics*, 8(10) :747–750, aug 2012. 53
- [6] Omer Atasi, Sepideh Khodaparast, Benoit Scheid, and Howard A Stone. Effect of buoyancy on the motion of long bubbles in horizontal tubes. *Physical Review Fluids*, 2(094304), 2017. 63
- [7] Pascale Aussillous and David Quéré. Quick deposition of a fluid on the wall of a tube. *Physics of Fluids*, 2367(2000), 2000. 63
- [8] G. Balestra, P.-T. Brun, and F. Gallaire. Rayleigh-Taylor instability under curved substrates : An optimal transient growth analysis. *Physical Review Fluids*, 1 :083902, 2016. 8, 10
- [9] Gioele Balestra, Lailai Zhu, and François Gallaire. A viscous droplet in a capillary tube : from Bretherton’s theory to empirical models. *ArXiv*, 2017. 55, 63
- [10] Charles Baroud, François Gallaire, and Rémi Dangla. Dynamics of microfluidic droplets. *Lab on a chip*, 10 :2032–2045, 2010. 55, 83
- [11] Charles N Baroud, Jean-Pierre Delville, François Gallaire, and Régis Wunenburger. Thermocapillary valve for droplet production and sorting. *Physical Review E*, 75 :046302, 2007. 108
- [12] W. Barthlott and C. Neinhuis. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 202 :1–8, 1997. 82
- [13] Ulrike Bauer, Holger F Bohn, and Walter Federle. Harmless nectar source or deadly trap : Nepenthes pitchers are activated by rain, condensation and nectar. *Proc. Roy. Soc. B*, 275 :259–265, 2008. 81

- [14] V Bergeron and D Langevin. Monolayer Spreading of Polydimethylsiloxane Oil on Surfactant Solutions. *Physical Review Letters*, 76(17), 1996. 107
- [15] Vance Bergeron and C J Radke. Equilibrium Measurements of Oscillatory Disjoining Pressures in Aqueous Foam Films. *Langmuir*, 1(19) :3020–3026, 1992. 63
- [16] Andrea L. Bertozzi and Michael P. Brenner. Linear stability and transient growth in driven contact lines. *Physics of Fluids*, 9(530), 1997. 128
- [17] Lyderic Bocquet and Elisabeth Charlaix. Nanofluidics, from bulk to interfaces. *Chemical Society Reviews*, 39 :1073–1095, 2010. 73, 77, 121
- [18] Daria Boglaidenko and Berrin Tansel. Instantaneous stabilization of floating oils by surface application of natural granular materials (beach sand and limestone). *Marine Pollution Bulletin*, 91 :107–112, 2015. 131
- [19] Daniel Bonn, Jens Eggers, Joseph Indekeu, Jacques Meunier, and Etienne Rolley. Wetting and spreading. *Review of Modern Physics*, 81(2) :739(67), 2009. 9, 107
- [20] Henri Bouasse. *Capillarité : phénomènes superficiels*. 1924. 8
- [21] J.R. Bragg, R.C. Prince, E.J. Harner, and R.M. Atlas. Effectiveness of bioremediation for Exxon Valdez oil spill. *Nature*, 368 :–418, 1994. 131
- [22] Michael P. Brenner, Sascha Hilgenfeldt, and Detlef Lohse. Single-bubble sonoluminescence. *Reviews of Modern Physics*, 74(2) :425–484, 2002. 8
- [23] F. P. Bretherton. The motion of long bubbles in tubes. *Journal of Fluid Mechanics*, 10(02) :166, mar 1961. 5, 50, 55, 59, 62
- [24] P.-T Brun, Adam Damiano, Pierre Rieu, Gioele Balestra, and François Gallaire. Rayleigh-Taylor instability under an inclined plane. *Citation : Physics of Fluids*, 27, 2015. 9
- [25] D Burgess and M R Foster. Analysis of the boundary conditions for a Hele-Shaw bubble. *Physics of Fluids*, 2(101) :1105–2701, 1990. 57, 63, 76
- [26] William Cabot and Andrew Cook. Reynolds number effects on Rayleigh-Taylor instability with possible implications for type-Ia supernovae. *Nature Physics*, 2, 2006. 8
- [27] Isabelle Cantat. Liquid meniscus friction on a wet plate : Bubbles, lamellae, and foams. *Physics of Fluids*, 25(25) :31303–24904, 2013. 59, 70, 72, 102
- [28] Lorène Champougny, Benoit Scheid, Eric Restagno, Jan Vermant, and Emmanuelle Rio. Surfactant-induced rigidity of interfaces : a unified approach to free and dip-coated films. *Soft Matter*, 2015. 110
- [29] Francois. Charru. *Instabilités hydrodynamiques*. EDP Sciences, 2007. 8, 19, 21, 24
- [30] T Chastel and A Mongruel. Squeeze flow between a sphere and a textured wall. *Physics of Fluids*, 28 :023301, 2016. 82
- [31] Antonio Checco, Benjamin M Ocko, Atikur Rahman, Charles T Black, Mykola Tasinkevych, Alberto Giacomello, and Siegfried Dietrich. Collapse and Reversibility of the Superhydrophobic State on Nanotextured Surfaces. *Physical Review Letters*, 112 :216101, 2014. 82

- [32] Huawei Chen, Pengfei Zhang, Liwen Zhang, Hongliang Liu, Ying Jiang, Deyuan Zhang, Zhiwu Han, and Lei Jiang. Continuous directional water transport on the peristome surface of *Nepenthes alata*. *Nature*, 532 :85–89, 2016. 82
- [33] Marek Cieplak and Mark O. Robbins. Dynamical Transition in Quasistatic Fluid Invasion in Porous Media. *Physical Review Letters*, 60(20) :2042–2046, 1988. 54
- [34] N J Cira, A Benusiglio, and M Prakash. Vapour-mediated sensing and motility in two-component droplets. *Nature*, 519(7544) :446–450, 2015. 108
- [35] Christophe Clanet and Emmanuel Villermaux. Life of a smooth liquid sheet. *J. Fluid Mech*, 462 :307–340, 2002. 126
- [36] Andrew Clarke, Andrew M. Howe, Jonathan Mitchell, John Staniland, and Laurence A. Hawkes. How Viscoelastic-Polymer Flooding Enhances Displacement Efficiency. *SPE Journal*, 21(03) :0675–0687, jun 2016. 3, 80
- [37] Cécile Clavaud, Antoine Bérut, Bloen Metzger, and Yoël Forterre. Revealing the frictional transition in shear-thickening suspensions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(20) :5147–5152, 2017. 84
- [38] Caroline Cohen, Michael Berhanu, Julien Derr, and Sylvain Courrech du Pont. GALLERY OF FLUID MOTION : Erosion patterns on dissolving and melting bodies. *Physical Review Fluids*, 1 :050508, 2016. 8, 9
- [39] Sylvie Cohen-addad and Reinhard Höhler. Current Opinion in Colloid & Interface Science Rheology of foams and highly concentrated emulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 19(6) :536–548, 2014. 72
- [40] Sara L. Cormier, Joshua D. McGraw, Thomas Salez, Elie Raphaël, and Kari Dalnoki-Veress. Beyond tanner’s law : Crossover between spreading regimes of a viscous droplet on an identical film. *Physical Review Letters*, 109(15), 2012. 107
- [41] Christophe Cottin, Hugues Bodiguel, and Annie Colin. Influence of wetting conditions on drainage in porous media : A microfluidic study. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 026311 :1–8, 2011. 54
- [42] Cécile Cottin-Bizonne, Jean-Louis Barrat, Lydéric Bocquet, and Élisabeth Charlaix. Low-friction flows of liquid at nanopatterned interfaces. *Nature Materials*, 2, 2003. 73
- [43] R. V. Craster and O. K. Matar. Dynamics and stability of thin liquid films. *Reviews of Modern Physics*, 81(3) :1131–1198, 2009. 110
- [44] E.R. Damiano, B. R. Duling, K. Ley, and T. C. Skalak. Axisymmetric pressure-driven flow of rigid pellets through a cylindrical tube lined with a deformable porous wall layer. *J. Fluid Mech*, 314(0) :163–189, 1996. 103
- [45] Rémi Dangla. 2D droplet microfluidics driven by confinement gradients. *PhD manuscript*, 2013. 30, 53
- [46] P. G. De Gennes. Wetting : statics and dynamics. *Review of Modern Physics*, 1985. 107
- [47] Pierre-Gilles de. Gennes, Françoise. Brochard-Wyart, and David. Quere. *Capillarity and wetting phenomena : drops, bubbles, pearls, waves*. Springer, 2004. 4, 18, 31
- [48] Hélène De Maleprade, Christophe Clanet, and David Quéré. Spreading of Bubbles after Contacting the Lower Side of an Aerophilic Slide Immersed in Water. *Physical Review Letters*, 117(9), 2016. 16, 51

- [49] Alain de Ryck and David Quéré. Fluid Coating from a Polymer Solution. *Langmuir*, 14(7) :1911–1914, 1998. 78, 104
- [50] A Deblais, R Harich, A Colin, and H Kellay. Taming contact line instability for pattern formation. *Nature Communications*, 7, 2016. 128
- [51] Robert D Deegan, O Bakajin, T F Dupont, G Huber, S R Nagel, and T a Witten. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, 389(6653) :827–829, 1997. 117
- [52] N D Denkov, S Tcholakova, K Golemanov, K P Ananthapadmanabhan, and A Lips. Viscous Friction in Foams and Concentrated Emulsions under Steady Shear. *Physical Review Letters*, 138301(April) :1–4, 2008. 72
- [53] B. V. Derjaguin. On the Thickness of a Layer of Liquid Remaining on the Walls of Vessels after their Emptying, and the Theory of the Application of Photoemulsion after Coating on the Cine Film. *Acta Physicochim. URSS*, 20(349), 1943. 62, 80, 90
- [54] Fabrice Dos Santos and Thierry Ondarçuhu. Free-Running Droplets. *Physical Review Letters*, 75(16) :2972–2975, 1995. 110
- [55] Jens Eggers and Emmanuel Villermaux. Physics of liquid jets. *Rep. Prog. Phys.*, 71 :36601–79, 2008. 4, 128
- [56] Alexander K Epstein, Tak-Sing Wong, Rebecca A Belisle, Emily Marie Boggs, and Joanna Aizenberg. Liquid-infused structured surfaces with exceptional anti-biofouling performance. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(33) :13182–13187, 2012. 81
- [57] X. Fanton and A.M. Cazabat. Spreading and Instabilities Induced by a Solutal Marangoni Effect. *Langmuir*, 14 :2554–2561, 1998. 108
- [58] Jie Feng, Matthieu Roché, Daniele Vigolo, Luben N Arnaudov, Simeon D Stoyanov, Theodor D Gurkov, Gichka G Tsutsumanova, and Howard A Stone. Nanoemulsions obtained via bubble-bursting at a compound interface. *Nature Physics*, 10 :606–612, 2014. 132
- [59] M Fermigier, L Limat, J E Wesfreid, P Boudinet, and D C Quilliet. Two-dimensional patterns in Rayleigh-Taylor instability of a thin layer. *J. Fluid Mech*, 236 :349–383, 1992. 8
- [60] Marc Fermigier and Patrice Jenffer. An Experimental Investigation of the Dynamic Contact Angle in Liquid-Liquid Systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 146(1) :226–241, 1991. 52
- [61] M. Foda and R. G. Cox. The spreading of thin liquid films on a water-air interface. *J. Fluid Mech*, 101(1) :33–51, 1980. 107
- [62] M Foglino, A N Morozov, O Henrich, and D Marenduzzo. Flow of Deformable Droplets : Discontinuous Shear Thinning and Velocity Oscillations. *Physical Review Letters*, 119 :208002, 2017. 72
- [63] J.B. Fournier and A.M. Cazabat. Tears of Wine. *Europhysics Letters (EPL)*, 20(6) :517–522, 1992. 108, 110, 121
- [64] François Gallaire and Pierre-Thomas Brun. Fluid dynamic instabilities : theory and application to pattern forming in complex media. *Phil.Trans.R.Soc.A*, 2017. 8, 21

- [65] P.a. Gauglitz, C. M. St. Laurent, and C.J. Radke. Experimental Determination of Gas-Bubble Breakup in a Constricted Cylindrical Capillary. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27 :1282–1291, 1988. 53
- [66] Hanneke Gelderblom, Howard A Stone, Jacco H Snoeijer, Hanneke Gelderblom, Howard A Stone, and Jacco H Snoeijer. Stokes flow in a drop evaporating from a liquid subphase Stokes flow in a drop evaporating from a liquid subphase. *Physics of Fluids*, 102102 :0–15, 2013. 117
- [67] Y. Gotkis, I. Ivanov, N. Murisic, and L. Kondic. Dynamic structure formation at the fronts of volatile liquid drops. *Physical Review Letters*, 97(18) :1–4, 2006. 109, 110
- [68] Naima H Hammoud, Philippe H Trinh, Peter D Howell, and Howard A Stone. Influence of van der Waals forces on a bubble moving in a tube. *Physical Review Fluids*, 2 :063601, 2017. 76
- [69] Francis Hauksbee. An Account of an Experiment touching the direction of a Drop of Oil of Oranges, between two glass planes, towards any side of them that is nearest press'd together. *Phil. Trans.*, 27 :395–396, 1710. 8
- [70] Pascaline Hayoun. Partial wetting of thin liquid films in polymer tubes. *Thèse de doctorat*, 2016. 128
- [71] S. R. Hodges, O. E. Jensen, and J. M. Rallison. The motion of a viscous drop through a cylindrical tube. *Journal of Fluid Mechanics*, 501 :279–301, 2004. 63
- [72] Hoffman R.L. A Study of the Advancing Interface : I. Interface Shape in Liquid-Gas Systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 50(2), 1974. 52
- [73] G M Homsy. Viscous fingering in porous media. *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 19 :271–31, 1987. 53
- [74] A.E. Hosoi and John W. M. Bush. Evaporative instabilities in climbing films. 442 :217–239, 2001. 109, 110
- [75] A Huerre, M.-C Jullien, O Theodoly, and M.-P Valignat. Absolute 3D reconstruction of thin film topography in microfluidic channels by interference reflection microscopy. *Soft Matter*, 16 :911–916, 2016. 63
- [76] Axel Huerre. Migration de gouttes en microfluidique : caractérisation et applications. 2015. 66
- [77] Axel Huerre, Olivier Theodoly, Alexander M. Leshansky, Marie-Pierre Valignat, Isabelle Cantat, and Marie-Caroline Jullien. Droplets in Microchannels : Dynamical Properties of the Lubrication Film. *Physical Review Letters*, 115(6) :064501, 2015. 55, 63, 64, 65, 66, 67
- [78] Chun Huh and L. E. Scriven. Hydrodynamic Model of Steady Movement of a Solid / Liquid / Fluid Contact Line. *Journal of Colloid and Interface Science*, 35(1) :85–101, 1971. 107
- [79] H. Huppert. Flow and instability of a viscous current down a slope. *Nature*, 300, 1982. 128
- [80] C Ishino, M Reyssat, E Reyssat, K Okumura, and D Quéré. Wicking within forests of micropillars. *Europhysics Letters (EPL)*, 79(5) :56005, 2007. 90

- [81] Jacob N. Israelachvili. *Intermolecular and surface forces*. Academic Press, 2011. 55, 63, 64
- [82] Rulon E. Johnson and Robert H. Dettre. Contact Angle Hysteresis. III. Study of an Idealized Heterogeneous Surface. *The Journal of Physical Chemistry*, 68(7) :1744–1750, 1964. 50
- [83] Bibin M. Jose and Thomas Cubaud. Role of viscosity coefficients during spreading and coalescence of droplets in liquids. *Physical Review Fluids*, 2 :111601, 2017. 51
- [84] Anne Juel, Draga Pihler-Puzović, and Matthias Heil. Instabilities in Blistering. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 50(1) :annurev-fluid-122316-045106, jan 2018. 53
- [85] Armelle Keiser, Ludovic Keiser, Christophe Clanet, and David Quéré. Drop friction on liquid-infused materials. *Soft Matter*, 2017. 81, 82
- [86] Ludovic Keiser, Rémy Herbaut, José Bico, and Etienne Reyssat. Washing wedges : capillary instability in a gradient of confinement. *J. Fluid. Mech.*, 790 :619–633, 2016. 53
- [87] Richard Kerr, Eli Kintisch, and Erik Stokstad. Gulf oil spill : Will Deepwater Horizon set a new standard for catastrophe? *Science*, 328 :674–675, 2010. 132, 133
- [88] Philseok Kim, Tak-Sing Wong, Jack Alvarenga, Michael J Kreder, Wilmer E Adorno-Martinez, and Joanna Aizenberg. Liquid-Infused Nanostructured Surfaces with Extreme Anti-Ice and Anti-Frost Performance. *ACS Nano*, 6(8) :6569–6577, 2012. 81
- [89] Evert Klaseboer, Raghvendra Gupta, and Rogerio Manica. An extended Bretherton model for long Taylor bubbles at moderate capillary numbers. *Physics of Fluids*, 26(19), 2014. 63
- [90] A. Lafuma and D. Quéré. Slippery pre-suffused surfaces. *EPL (Europhysics Letters)*, 96 :56001, 2011. 81
- [91] L.D. Landau and V.G. Levich. Dragging of liquid by a plate. *Acta Physicochim. URSS*, 17(42) :412, 1942. 62, 80, 90
- [92] Luca Lanotte, Stefano Guido, Chaouqi Misbah, Philippe Peyla, and Lionel Bureau. Flow Reduction in Microchannels Coated with a Polymer Brush. *Langmuir*, 28 :13758–13764, 2012. 103
- [93] Luca Lanotte, Giovanna Tomaiuolo, Chaouqi Misbah, Lionel Bureau, and Stefano Guido. Red blood cell dynamics in polymer brush-coated microcapillaries : A model of endothelial glycocalyx in vitro. *Biomicrofluidics*, 8, 2014. 103
- [94] Kenneth K S Lau, José Bico, Kenneth B K Teo, Manish Chhowalla, | Gehan, A J Amaratunga, William I Milne, Gareth H Mckinley, and Karen K Gleason. Superhydrophobic Carbon Nanotube Forests. *Nano Letters*, 3(12) :1701–1705, 2003. 82
- [95] E. Lauga and H.A. Stone. Effective slip in pressure-driven Stokes flow. *J. Fluid. Mech.*, 489 :55–77, 2003. 73, 82
- [96] Choongyeop Lee, Chang-Hwan Choi, and Chang-Jin Kim. Structured Surfaces for a Giant Liquid Slip. *Physical Review Letters*, 101 :064501, 2008. 98
- [97] Roland Lenormand, C. Zarcone, and A. Sarr. Mechanisms of the displacement of one fluid by another in a network of capillary ducts. *J. Fluid Mech*, 135 :337–353, 1983. 2, 54

- [98] Bertrand Levaché. Dynamiques d'imbibition en milieu confiné. *Manuscrit de thèse*, 2014. 86
- [99] Bertrand Levaché, Ammar Azioune, Maurice Bourrel, Vincent Studer, and Denis Bartolo. Engineering the surface properties of microfluidic stickers. *Lab on a Chip*, 12 :3028–3031, 2012. 86
- [100] Bertrand Levaché and Denis Bartolo. Revisiting the Saffman-Taylor experiment : Imbibition patterns and liquid-entrainment transitions. *Physical Review Letters*, 2014. 54
- [101] David Levitt, Alexandra Klimenko, Stephane Jouenne, Nicolas Passade-Boupat, Philippe Cordelier, Danielle Morel, and Maurice Bourrel. Designing and Injecting a Chemical Formulation for a Successful Off-Shore Chemical EOR Pilot in a High-Temperature, High-Salinity, Low-Permeability Carbonate Field. In *SPE Improved Oil Recovery Conference*. Society of Petroleum Engineers, apr 2016. 3
- [102] Yen-Ching Li, Ying-Chih Liao, Ten-Chin Wen, and Hsien-Hung Wei. Breakdown of the Bretherton law due to wall slippage. *J. Fluid Mech*, 741 :200–227, 2014. 80
- [103] Ying-Chih Liao, Yen-Ching Li, and Hsien-Hung Wei. Drastic Changes in Interfacial Hydrodynamics due to Wall Slippage : Slip-Intensified Film Thinning, Drop Spreading, and Capillary Instability. *Physical Review Letters*, 111 :136001, 2013. 80
- [104] Anke Lindner, Daniel Bonn, and Jacques Meunier. Viscous fingering in a shear-thinning fluid. *Physics of Fluids*, 121(10) :1191–1859, 2000. 78
- [105] Yue Ling, Jose-Maria Fullana, Stéphane Popinet, and Christophe Josserand. Droplet migration in a Hele–Shaw cell : Effect of the lubrication film on the droplet dynamics. *Physics of Fluids*, 2016. 55
- [106] Lise Lorenceau and David Quéré. Drops on a conical wire. *Journal of Fluid Mechanics*, 510 :29–45, jul 2004. 9
- [107] Ziyang Lu, Martin H Klein Schaarsberg, Xiaojue Zhu, Leslie Y Yeo, Detlef Lohse, and Xuehua Zhang. Universal nanodroplet branches from confining the Ouzo effect. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(39) :10332–10337, 2017. 129
- [108] Lutétium. Des gouttes qui s'éclatent, 2017. 5, 111, 129
- [109] Li-Hua Luu and Yoël Forterre. Giant Drag Reduction in Complex Fluid Drops on Rough Hydrophobic Surfaces. *Physical Review Letters*, 110 :184501, 2013. 82, 83, 98
- [110] Antonin Marchand, Tak Shing Chan, Jacco H Snoeijer, and Bruno Andreotti. Air Entrainment by Contact Lines of a Solid Plate Plunged into a Viscous Fluid. *Physical Review Letters*, 2012. 74, 75, 76
- [111] O K Matar and S M Troian. The Development Of Transient Fingering Patterns During The Spreading Of Surfactant Coated Films. *Physics Of Fluids*, 11(1999) :3232–3246, 1999. 109, 110
- [112] Gareth H McKinley, Peyman Pakdel, and Alparslan Oztekin. Rheological and geometric scaling of purely elastic instabilities. *J. Non-Newtonian Fluid. Mech.*, 67 :19–47, 1996. 3, 80
- [113] V Miralles, B Selva, I Cantat, and M.-C Jullien. Foam Drainage Control Using Thermocapillary Stress in a Two-Dimensional Microchamber. *Physical review Letters*, 112 :238302, 2014. 108

- [114] Anne Mongruel, Thibault Chastel, Evgeny S Asmolov, and Olga I Vinogradova. Effective hydrodynamic boundary conditions for microtextured surfaces. *Physical Review E*, 87 :011002, 2013. 83
- [115] Norman R. Morrow. The Effects of Surface Roughness On Contact : Angle With Special Reference to Petroleum Recovery. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 14(04), oct 1975. 81, 104
- [116] Norman R Morrow. Wettability and its effect on oil recovery. *Society of Petroleum Engineers*, (Oil recovery), 1990. 3, 50, 74, 81
- [117] K.J. Mysels, K. Shinoda, and S. Frankel. *Soap Films : Studies of Their Thinning*. 1959. 110
- [118] Satoshi Nakata, Yasutaka Iguchi, Sachie Ose, Makiko Kuboyama, Toshio Ishii, and Kenichi Yoshikawa. Self-Rotation of a Camphor Scraping on Water : New Insight into the Old Problem. *Langmuir*, 13 :4454–4458, 1997. 110
- [119] Claude-Louis Navier. Mémoire sur les lois du mouvement des fluides. 1823. 73
- [120] Céleste Odier, Bertrand Levaché, Enric Santanach-Carreras, and Denis Bartolo. Forced Imbibition in Porous Media : A Fourfold Scenario. *Physical Review Letters*, 119 :208005, 2017. 54
- [121] C.-W. Park and G.M Homsy. Two-phase displacement in Hele Shaw cells : theory. *J. Fluid. Mech.*, 139 :291–308, 1984. 18, 20, 37, 57, 63
- [122] François J Peaudecerf, Julien R Landel, Raymond E Goldstein, and Paolo Luzzatto-Fegiz. Traces of surfactants can severely limit the drag reduction of superhydrophobic surfaces. *PNAS*, 114(28) :7254–7259, 2017. 104
- [123] D. Pihler-Puzovic, P. Illien, M. Heil, and Anne Juel. Suppression of Complex Fingerlike Patterns at the Interface between Air and a Viscous Fluid by Elastic Membranes. *Physical Review Letters*, 108, 2012. 8, 53
- [124] Yuri O Popov. Evaporative deposition patterns : Spatial dimensions of the deposit. *Physical Review E*, (August 2004) :1–17, 2005. 117
- [125] Pascal Preira, Marie Pierre Valignat, José Bico, and Olivier Théodoly. Single cell rheometry with a microfluidic constriction : Quantitative control of friction and fluid leaks between cell and channel walls. *Biomicrofluidics*, 7(2), 2013. 103
- [126] H M Princen and A D Kiss. Rheology of Foams and Highly Concentrated Emulsions IV. An Experimental Study of the Shear Viscosity and Yield Stress of Concentrated Emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 128(1), 1989. 72
- [127] David Quéré. Fluid coating on a fiber. *Annu. Rev. Fluid Mech*, 31 :347–84, 1999. 110
- [128] David Quéré. Wetting and Roughness. *Annu. Rev. Mater. Res*, 38 :71–99, 2008. 81
- [129] T. C. Ransohoff, P. A. Gauglitz, and C. J. Radke. Snap-off of gas bubbles in smoothly constricted noncircular capillaries. *AIChE Journal*, 33(5) :753–765, 1987. 53, 54
- [130] Lord Rayleigh. *Scientific papers - Vol. II*. Press, Cambridge Univ., 1900. 4, 8
- [131] P. Renvoisé, J. W. M. Bush, M. Prakash, and D. Quéré. Drop propulsion in tapered tubes. *EPL (Europhysics Letters)*, 87(3) :39901, 2009. 9, 12
- [132] E Reyssat, F Chevy, A.-L Biance, L Petitjean, and D Quéré. Shape and instability of free-falling liquid globules. *EPL*, 80(20) :34005–47, 2007. 83

- [133] Etienne Reyssat. Drops and bubbles in wedges. *Journal of Fluid Mechanics*, 748 :641–662, may 2014. 9, 11, 29, 30, 59, 69
- [134] Etienne Reyssat. Capillary bridges between a plane and a cylindrical wall. *J. Fluid. Mech.*, 773, 2015. 18
- [135] Etienne Reyssat and David Quéré. Bursting of a fluid film in a viscous environment. *Europhys. Lett*, 76(2) :236–242, 2006. 128
- [136] A. Riaz, M. Hesse, A. Tchelepi, and F. M. Orr. Onset of convection in a gravitationally unstable diffusive boundary layer in porous media. *J. Fluid Mech*, 548 :87–111, 2006. 8
- [137] E Rio, A Daerr, B Andreotti, and L Limat. Boundary Conditions in the Vicinity of a Dynamic Contact Line : Experimental Investigation of Viscous Drops Sliding Down an Inclined Plane. *Physical review Letters*, 94 :024503, 2005. 59
- [138] W. D. Ristenpart, P. G. Kim, C. Domingues, J. Wan, and H. a. Stone. Influence of Substrate Conductivity on Circulation Reversal in Evaporating Drops. *Physical Review Letters*, 99(23) :234502, 2007. 117
- [139] M. Robin. Interfacial phenomena : Reservoir wettability in oil recovery. *Oil and Gas Science and Technology*, 56(1) :55–62, 2001. 3
- [140] Francisco M Rocha and José A Miranda. Manipulation of the Saffman-Taylor instability : A curvature-dependent surface tension approach. *PHYSICAL REVIEW E*, 8754, 2013. 8
- [141] Matthieu Roché, Zhenzhen Li, Ian M Griffiths, Sébastien Le Roux, Isabelle Cantat, Arnaud Saint-Jalmes, and Howard A Stone. Marangoni Flow of Soluble Amphiphiles. *Physical Review Letters*, 112(208302), 2014. 125, 130
- [142] Jonathan P. Rothstein. Slip on Superhydrophobic Surfaces. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 42(1) :89–109, jan 2010. 82
- [143] Christian Ruyer-Quil. Inertial corrections to the Darcy law in a Hele–Shaw cell. *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 329(Série II b) :337–342, 2001. 78
- [144] Philip G Saffman and G I Taylor. Liquid The penetration of a fluid into a porous medium or Hele-Shaw cell containing a more viscous liquid. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 245(1242) :312–329, 1958. 2, 8, 38, 53, 54, 78
- [145] Wolfram Schmidt. Turbulence : From tea kettles to exploding stars. *Nature Physics*, 2(8) :505–506, aug 2006. 8
- [146] L W Schwartz and H M Princen. A Theory of Extensional Viscosity for Flowing Foams and Concentrated Emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 118(1), 1987. 72
- [147] L W Schwartz, H M Princenand, and A D Kiss. On the motion of bubbles in capillary tubes. *J. Fluid Mech*, 172 :259–275, 1986. 63
- [148] Ralf Seemann, Martin Brinkmann, Thomas Pfohl, and Stephan Herminghaus. Droplet based microfluidics. *Rep. Prog. Phys.*, 75(75) :16601–41, 2012. 55
- [149] Jacopo Seiwert. Entraînements visqueux. *Manuscrit de thèse*, 2010. 90

- [150] Jacopo Seiwert, Christophe Clanet, and David Quéré. Coating of a textured solid. *Journal of Fluid Mechanics*, 669 :55–63, 2011. 80, 84, 89, 90, 91, 95
- [151] Jacopo Seiwert, Benjamin Dollet, and Isabelle Cantat. Theoretical study of the generation of soap films : role of interfacial visco-elasticity. *J. Fluid Mech*, 739 :124–142, 2014. 110
- [152] Bertrand Selva, Isabelle Cantat, and Marie-Caroline Jullien. Temperature-induced migration of a bubble in a soft microcavity. *Phys. Fluids J. Appl. Phys. Additional information on Phys. Fluids Journal Homepage*, 23(043523), 2011. 30
- [153] Rhutesh K Shah, Jin-Woong Kim, Jeremy J Agresti, David A Weitz, and Liang-Yin Chu. Fabrication of monodisperse thermosensitive microgels and gel capsules in microfluidic devices. *Soft Matter*, 4 :2303–2309, 2008. 131
- [154] D.H. Sharp. An overview of Rayleigh-taylor instability. *Physica D*, 12 :3–18, 1984. 8
- [155] B Shen, M Leman, M Reyssat, and P Tabeling. Dynamics of a small number of droplets in microfluidic Hele–Shaw cells. *Experiments in Fluids*, 2013. 55
- [156] Satoshi Shibuichi, Tomohiro Onda, Naoki Satoh, and Kaoru Tsujii. Super Water-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure. *J. Phys. Chem.*, 100 :19512–19517, 1996. 82
- [157] Jacco H Snoeijer and Bruno Andreotti. Moving Contact Lines : Scales, Regimes, and Dynamical Transitions Multiscale : indicates that physical processes at very different length scales are intimately coupled and cannot be separated. *Annu. Rev. Fluid Mech*, 45 :269–92, 2013. 107
- [158] Jacco H. Snoeijer, Giles Delon, Marc Fermigier, and Bruno Andreotti. Avoided critical behavior in dynamically forced wetting. *Physical Review Letters*, 96(17), 2006. 128
- [159] Howard A Stone. Dynamics of Drop Deformation and Breakup in Viscous Fluids. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 26 :65–102, 1994. 5
- [160] Huanshu Tan, Christian Diddens, Pengyu Lv, J G M Kuerten, Xuehua Zhang, and Detlef Lohse. Evaporation-triggered microdroplet nucleation and the four life phases of an evaporating Ouzo drop. *Proceedings of the National Academy of*, 113(31) :8642–8647, 2016. 129
- [161] L H Tanner. The spreading of silicone oil drops on horizontal surfaces. *Journal of Physics D : Applied Physics J. Phys. D : Appl. Phys. J. Phys. D : Appl. Phys*, 12(12), 1979. 51, 107
- [162] G I Taylor. Deposition of a viscous fluid on the wall of a tube. *Journal of Fluid Mechanics*, pages 161–165, 1961. 63
- [163] Geoffrey Taylor and P.G. Saffman. A note on the motion of bubbles in a Hele-Shaw cell and porous medium. *Quart. Journ. Mech. and Applied Math.*, 12(3), 1959. 55
- [164] GI Taylor. The instability of liquid surfaces when accelerated in a direction perpendicular to their planes. I. *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, 201(1065) :192–196, 1950. 4, 8
- [165] Gary F Teletzke, H Ted Davis, and L E Scriven. Wetting hydrodynamics. *Revue de Physique Appliquée*, 23(6) :989–1007, 1988. 63, 67

- [166] Philippe H Trinh, Hyoungsoo Kim, Naima Hammoud, Peter D Howell, S Jonathan Chapman, and Howard A Stone. Curvature suppresses the Rayleigh-Taylor instability. *Physics of Fluids*, 26 :051704, 2014. 8, 10
- [167] Yannis Tsoumpas, Sam Dehaeck, Alexey Rednikov, and Pierre Colinet. Effect of Marangoni Flows on the Shape of Thin Sessile Droplets Evaporating into Air. *Langmuir*, 2015. 108
- [168] Clara Vernay. *Destabilization of liquid sheets of dilute emulsions*. PhD thesis, Université de Montpellier, 2015. 107, 108
- [169] Clara Vernay, Laurence Ramos, and Christian Ligoure. Bursting of Dilute Emulsion-Based Liquid Sheets Driven by a Marangoni Effect. *Physical Review Letters*, 115 :198302, 2015. 108
- [170] Francesco Viola, P.-T. Brun, Benjamin Dollet, and François Gallaire. Foam on troubled water : Capillary induced finite-time arrest of sloshing waves. *Physics of Fluids*, 2016. 59, 102
- [171] Francesco Viola, François Gallaire, and Benjamin Dollet. Sloshing in a Hele-Shaw cell : experiments and theory. *J. Fluid Mech*, 831, 2017. 78
- [172] Steven A Vitale and Joseph L Katz. Liquid Droplet Dispersions Formed by Homogeneous Liquid-Liquid Nucleation : " The Ouzo Effect ". *Langmuir*, 19 :4105–4110, 2003. 129
- [173] O. V. Voinov. Hydrodynamics of wetting. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Mekhanika Zhidkosti i Gaza*, 5 :76–84, 1976. 51, 107
- [174] Norman Wagner and John Brady. Shear thickening in colloidal dispersions. *Physics Today*, pages 27–32, 2009. 84
- [175] Mark M. Weislogel. Compound capillary rise. *Journal of Fluid Mechanics*, 709 :622–647, 2012. 11
- [176] Mark M. Weislogel, Donald R. Pettit, Andrew P. Wollman, and Ryan M. Jenson. Capillary beverage cup (www.spaceware.co/), 2014. 11
- [177] Tak-Sing Wong, Sung Hoon Kang, Sindy K Y Tang, Elizabeth J Smythe, Benjamin D Hatton, Alison Grinthal, and Joanna Aizenberg. Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity. *Nature*, 477 :443–447, 2011. 81
- [178] Misato Yahashi, Natsuki Kimoto, and Ko Okumura. Scaling crossover in thin-film drag dynamics of fluid drops in the Hele-Shaw cell. *Scientific Reports*, 6 :31395, aug 2016. 55
- [179] Daigo Yamamoto, Chika Nakajima, Akihisa Shioi, Marie Pierre Krafft, and Kenichi Yoshikawa. The evolution of spatial ordering of oil drops fast spreading on a water surface. *Nature Communications*, 2015. 128
- [180] Christophe Ybert, Catherine Barentin, Cécile Cottin-Bizonne, Pierre Joseph, and Lydéric Bocquet. Achieving large slip with superhydrophobic surfaces : Scaling laws for generic geometries. 2007. 73, 82, 83, 97
- [181] Lailai Zhu and François Gallaire. A pancake droplet translating in a Hele-Shaw cell : lubrication film and flow field. *J. Fluid. Mech.*, 2016. 55

- [182] Alexander Z. Zinchenko and Robert H. Davis. Motion of Deformable Drops Through Porous Media. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 49(1) :annurev-fluid-010816-060331, 2017. 54