



HAL
open science

Dynamique des liquides sur substrat froid, avec solidification.

Rémy Herbaut

► **To cite this version:**

Rémy Herbaut. Dynamique des liquides sur substrat froid, avec solidification.. Physique [physics]. Université Sorbonne Paris Cité, 2019. Français. NNT : 2019USPCC006 . tel-02491745

HAL Id: tel-02491745

<https://theses.hal.science/tel-02491745>

Submitted on 26 Feb 2020

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 Sorbonne Paris Cité

Préparée à l'Université Paris Diderot

École doctorale [n° 564 : Physique en Île-de-France]

Laboratoire Matière et Systèmes Complexes/DSHE

Dynamique de liquides sur substrat froid, avec solidification

Par Rémy Herbaut

Thèse de doctorat de Physique

Dirigée par Philippe Brunet et Laurent Royon

présentée et soutenue publiquement à Paris le 24 Avril 2019

Présidente du Jury,	Mme Guerrier, Béatrice/Directrice de Recherche au CNRS/Université Paris-Saclay
Rapporteur,	M Colinet, Pierre/Professeur/Université Libre de Bruxelles
Rapporteur,	M Legendre, Dominique/Professeur/Université de Toulouse 3
Examineur,	M Séon, Thomas/Chargé de recherche/Université Pierre et Marie Curie
Directeur de thèse,	M Brunet, Philippe/Chargé de recherche au CNRS/Université Paris Diderot
Membre Invité,	M Limat, Laurent/Directeur de recherche au CNRS/Université Paris Diderot
Membre Invitée,	Mme Mangeney, Claire/Professeur/Université Paris Descartes
Membre Invité,	M Royon, Laurent/Professeur/Université Paris Diderot



Except where otherwise noted, this work is licensed under
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

Table des matières

Table des matières	iii
Remerciements	6
Préambule	8
1 Introduction : mouillage et solidification	11
1.1 Tension de surface	12
1.2 Mouillage	14
1.3 Angle de contact dynamique	16
1.4 Solidification	21
1.5 État de l'art des différentes conditions d'arrêt d'une goutte en présence de solidification	27
1.6 Conclusions	30
1.7 Références	31
2 Modèles sur les conditions d'arrêt d'une ligne de contact dynamique en solidification	33
2.1 Ligne de contact quadruple couplée à l'approche de de Gennes	34
2.2 Ligne de contact quadruple couplée à l'approche de Cox-Voïnov	40
2.3 Comparaison des angles d'arrêts entre l'approche continue et le bilan énergétique	43
2.4 Conclusions	45
2.5 Références	46
3 Étude expérimentale d'une ligne de contact dynamique en présence de solidification	47
3.1 Étude expérimentale d'une ligne de contact dynamique sur un substrat froid	48
3.2 Interprétation et critère cinétique	60
3.3 Conclusions	64
3.4 Références	65
4 Solidification de gouttes sous alimentation continue : croissance stalagmitique et phyl- lotaxie du front de solidification d'un liquide en étalement	67
4.1 Étude expérimentale et modèle d'une goutte en solidification sous alimentation conti- nue	68
4.2 Résultats, interprétations et limitations du modèle	73
4.3 Phyllostaxie du front de solidification d'une flaque liquide en étalement	86
4.4 Conclusions	89
4.5 Références	90
Perspectives : étude d'une goutte vibrée	94
Conclusions	110
Annexes A	II
Annexes B	XVI

Annexes C	XII
Annexes D	VI

Résumé

-Mots clés : Mouillage, Solidification, Ligne de contact, Changement de phase

Le résumé de la thèse en français : Nous étudions l'étalement de liquides sur une surface froide, avec solidification. L'application visée est le secteur aéronautique qui est confronté à des problèmes de givrage lorsque l'avion est au sol. Le dégivrage s'effectue actuellement par un jet d'éthylène glycol, qui contribue à un surcoût pour les compagnies et une pollution non négligeable. Nos objectifs portent tout d'abord sur des questions fondamentales d'étalement d'une goutte sur un substrat à une température inférieure à la température de solidification. Sur une surface donnée, est-on capable de prédire si la goutte se solidifie ou s'étale dès son impact? Quelles sont les formes prises par celle-ci, avant, pendant et après la solidification? Quel est le mécanisme de solidification et son influence sur la dynamique d'étalement? Quel sont les paramètres qui contrôlent la dynamique des processus mis en jeu? Plusieurs dispositifs et modélisations seront mis en œuvre en vue d'apporter des éléments de réponses à ces questions. Nos objectifs portent aussi sur des stratégies en vue d'éviter la congélation des gouttes et leur permettre de glisser avant leur congélation. La mise en oscillation d'une goutte ou le greffage de polymère en vue modifier l'état de surface seront également envisagés. Cette thèse tente d'apporter quelques éléments de compréhension nouveaux en ce concentrant sur deux types d'écoulements très différents. Premièrement, l'avancée d'une ligne de contact en présence de solidification. Deuxièmement, la croissance d'une goutte solide sous alimentation continue en liquide.

Summary

-Keywords : Wetting, Solidification, Contact line, Phase change

We study the liquids spreading on cold substrate, with solidification. The intended application is the aeronautical sector, which faces icing problems when the aircraft is on the ground. The deicing is currently carried out by an ethylene glycol jet, which contributes to an additional cost for the companies and a significant pollution. Our objectives focus on fundamental issues of spreading a drop on a substrate at a temperature below the solidification temperature. On a given surface, is it possible to predict whether the drop solidifies or spreads as soon as it is impacted? What are the forms taken by it, before, during and after solidification? What is the solidification mechanism and its influence on the spreading dynamics? What are the parameters that control the dynamics of the processes involved? Several devices and models will be implemented to provide some answers to these questions. Our goals also include strategies to avoid freezing drops and allowing them to slide before freezing. Oscillation of a droplet or grafting of polymer to modify the surface condition will also be considered. This thesis attempts to bring some new elements of understanding by focusing on two very different types of flows. First, the advance of a line of contact in the presence of solidification. Second, the growth of a solid drop under continuous liquid feed.

Remerciements

Maintenant que cette thèse est terminée, je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont accompagné et permis d'accomplir ce travail. Le nombre de personne que j'aimerais remercier est très élevé, je m'excuse donc d'avance si j'oublie de citer certaines d'entre elles.

Évidemment, je remercie PUCCI Giuseppe qui m'a accompagné comme enseignant en première année de Licence et permis de faire la connaissance d'Alexis DUCHESNE et Laurent LIMAT qui m'ont accueilli afin de découvrir la recherche expérimentale lors de deux stages en L2 et L3. J'ai ensuite été accueilli pour mon stage de M1 par Ludovic KEISER et Étienne REYSSAT à l'ESPCI avec lesquels, j'ai continué à apprécier de plus en plus la recherche fondamentale et plus particulièrement les jolies expériences de la physique de mécanique des fluides.

La thèse a débuté deux années après le stage à l'ESPCI grâce à Laurent LIMAT qui a décidé de m'accorder sa confiance; j'ai beaucoup appris durant les nombreuses heures passées dans son bureau, entre deux réunions, lors de tentatives d'établissement de modèles de ligne de contact souvent avortés mais toujours très instructifs. Pendant ces trois années, j'ai pu faire la connaissance de deux formidables directeurs de thèse Laurent ROYON et Philippe BRUNET qui m'ont beaucoup accompagné et apporté ce qui m'a permis de grandir à la fois scientifiquement et humainement. La disponibilité, la bonne humeur, les bonnes idées de Laurent ont toujours été les bienvenus durant ces trois années de thèse, surtout dans les moments de doutes. La culture scientifique, la gentillesse et la bienveillance de Philippe m'ont aussi toujours poussé à me surpasser sur les sujets et les questionnements de ma recherche.

Il est naturellement important pour moi de remercier Pierre COLINET et Dominique LEGENDRE pour avoir accepté de rapporter cette thèse. Mais aussi, tous les autres membres du jury, la présidente Béatrice GUERRIER et l'examineur Thomas SEON d'avoir également accepté de faire partir du jury de ma thèse. Je remercie aussi Claire MANGENEY pour la collaboration que nous avons eu ensemble au coté de Sarra GAM DEROUICH avec lesquelles nous avons accompli un travail remarquable toujours dans la bonne humeur.

Naturellement, je tiens à remercier Pirouz KAVEHPOUR, Daniel BEYSSENS avec lesquelles j'ai échangé durant cette thèse ce qui m'a permis d'enrichir mon sujet. Mais aussi toutes les personnes de passage sur la mezzanine de la 777 tels que : Rémy, Amir, Robin, Mathieu, Gabriel, Julien, CTP, Chuangyu... qui ont contribué à tenir une bonne ambiance de travail dans le bureau. Bien sur toutes les autres personnes du laboratoire : Zejun, JL, Tom, Meli, Flo, Val, Arnaud, Laurent, Mathieu, Julien, Alex, Marlène... qui m'ont aidé scientifiquement, techniquement, administrativement mais aussi humainement. Enfin merci à toute l'équipe CEMU : Martin, Soso, Max, Ghid...

À toute ma famille et mes amis, merci particulièrement d'avoir été présent durant tous ces moments sans lesquels je n'aurais pu arriver ici.

Préambule

L'étalement d'une goutte liquide sur une surface est un phénomène que l'on rencontre dans de nombreuses situations de la vie quotidienne comme dans divers procédés industriels. Nous pouvons citer comme exemples la pluie sur une vitre, l'encre injectée par une imprimante, le spray de produits phytosanitaires sur les feuilles de végétaux... Malgré de nombreuses études, la compréhension de la dynamique du mouillage, c'est à dire de la physique gouvernant l'avancée ou la reculée de lignes de contact (lignes triples gaz/liquide/solide) demeure un sujet encore très ouvert et controversé suivant l'échelle à laquelle on se place pour étudier ces mécanismes, suivant l'état de surface du substrat et la nature du liquide.

La situation devient encore plus complexe lorsque cette dynamique se produit en présence de changements de phase comme l'évaporation du liquide, ou encore le séchage avec dépôt de particules en suspension. Dans ce dernier cas, on sait que l'interaction entre la ligne de contact et le dépôt laissé sur le solide peut conduire à un blocage de la ligne de contact qui reste piégée sur le dépôt, et éventuellement à des dynamiques atypiques avec avancée ou reculée saccadée de la ligne (phénomène de « stick-slip »).

Dans le cas de la solidification, l'étalement de la goutte est conditionnée non seulement par les conditions de transfert thermiques mais aussi par l'éventuel phénomène de surfusion qui est susceptible d'empêcher le démarrage d'un front de solidification. Dans certain cas, on cherche plutôt à encourager ce phénomène comme par exemple en aéronautique pour les gouttes d'eau qui impactent les ailes d'avion. Beaucoup d'études actuelles portent sur le développement de surfaces « anti-icing », obtenues par traitements chimiques ou structuration géométriques de surface. À l'inverse, pour les applications en métallurgie, impression 3D, projection plasma par exemple, on cherche à avoir une solidification rapide.

C'est dans ce cadre que se positionne ce travail qui porte sur l'étalement de liquides sur une surface froide, avec solidification. L'application visée est le secteur aéronautique qui est confronté à des problèmes de givrage lorsque l'avion est au sol. Le dégivrage s'effectue actuellement par un jet d'éthylène glycol, qui contribue à un surcoût pour les compagnies et une pollution non négligeable.

Nos objectifs portent tout d'abord sur des questions fondamentales d'étalement d'une goutte sur un substrat à une température inférieure à la température de solidification. Sur une surface donnée, est-on capable de prédire si la goutte se solidifie ou s'étale dès son impact? Quelles sont les formes prises par celle-ci, avant, pendant et après la solidification? Quel est le mécanisme de solidification et son influence sur la dynamique d'étalement? Quels sont les paramètres qui contrôlent la dynamique des processus mis en jeu? Plusieurs dispositifs et modélisations seront mis en œuvre en vue d'apporter des éléments de réponses à ces questions.

Nos objectifs portent aussi sur des stratégies en vue d'éviter la congélation des gouttes et leur permettre de glisser avant leur congélation. La mise en oscillation d'une goutte ou le greffage de polymère en vue de modifier l'état de surface seront également envisagés.

Cette thèse tente d'apporter quelques éléments de compréhension nouveaux en se concentrant sur deux types d'écoulements très différents. Premièrement, l'avancée d'une ligne de contact en présence de solidification. Deuxièmement, la croissance d'une goutte solide sous alimentation continue en liquide. Nous développons ce manuscrit de la manière suivante :

Dans le chapitre 1, nous effectuons un état de l'art de la capillarité et plus particulièrement du mouillage. Nous rappelons les différents modèles de lignes de contact dynamiques avec le modèle de « de Gennes », de « Cox-Voinov » et du modèle moléculaire cinétique (MKT). Ensuite quelques rappels sur les changements de phase et plus particulièrement sur la solidification sont apportés. Enfin, nous effectuons un résumé des différentes études de la dynamique d'avancée de la ligne de contact et des différentes conditions d'arrêts postulées dans les travaux qui ont précédé cette thèse.

Le chapitre 2 propose deux modèles analytiques d'une ligne de contact mobiles avec une phase solide. Ces deux modèles sont inspirés des approches de « de Gennes » et de « Cox-Voinov » de la dynamique du mouillage. Nous donnons une condition d'arrêt de la ligne de contact et une prédiction des angles d'arrêts en fonction de la température du substrat que nous comparons à



FIGURE 1 – Images de flocons dans la nature, de l’accumulation de glace sur une pale de rotor, givre formé à haute altitude sur un hublot d’avion et fleurs de givres observés dans notre environnement

des approches récentes de dépôt de gouttes sur des substrats froids. Cette condition d’arrêt d’une ligne de contact dynamique avec présence de solidification à l’intérieur du liquide est ensuite étudiée expérimentalement dans le chapitre 3 via une expérience nouvelle et bien contrôlée, dans laquelle un pont liquide est fixe, mais en contact avec une plaque mobile.

Dans ce chapitre, les effets de « bloquer-glisser » (« stick-slip ») par la phase solide de la ligne de contact dynamique ont été étudiés par l’analyse des fréquences des sauts, des temps caractéristiques et de la longueur des sauts pour différents paramètres de contrôle.

Le chapitre 4 étudie la forme que prend une goutte une fois arrêtée sur le substrat froid par solidification et alimenté par du liquide sur le dessus. Un nouveau modèle est proposé, étudié et validé expérimentalement en variant les différents paramètres qui peuvent influencer les formes solides (température, angle de contact ...). Mais aussi ses limitations dans les cas où la solidification du liquide est complexe sont exposées. Enfin, ce chapitre met en avant un mécanisme surprenant de croissance saccadé d’une goutte sur lit de glace qui s’agrandit en tournant autour de l’injecteur. Ce résultat a peut être une importance dans la sélection de formes de stalagmites de glace en général.

En perspective, le dernier chapitre propose d’étudier les vibrations dans un film liquide et les effets instationnaires qu’ils impliquent dans une ligne de contact dynamique. Ainsi, nous avons commencé à étudier la dynamique d’une ligne de contact d’une goutte reposant sur un substrat animé d’une dynamique d’oscillation.

Chapitre 1

Introduction : mouillage et solidification

Les écoulements à surface libre interviennent dans de nombreuses situations de la vie quotidienne et appliquées : rivières, filets d'eau, films minces, vagues... L'étude physique de ces situations est complexe et repose en bonne partie sur les effets de tension de surface existant aux différentes interfaces liquide/gaz ou liquide/solide. D'un autre côté, au cours de cette thèse nous serons confrontés à la physique de changements de phases, en particulier la solidification laquelle est aussi un phénomène physique rencontré dans de nombreuses situations telle que l'impression 3D, le givre sur des ailes d'avions, les coulées de lave...

Lorsqu'un liquide s'étale sur une surface froide dont la température est inférieure à la température de solidification du liquide, l'arrêt de l'étalement de la goutte peut être provoqué par la solidification au sein de la goutte qui vient stopper l'étalement. Ce problème se rencontre dans de nombreux procédés industriels comme la mise en forme de matière thermoplastique dans des moules. L'accrétion de givre ou la formation de gouttes de glaces sur les ailes d'avion en période hivernale entrent également dans cette catégorie de problèmes où les conditions d'arrêts des lignes de contact dynamiques restent un champ d'investigation encore ouverts. Sonin et Schiaffino ont conduit une étude sur l'impact de goutte de cire liquide sur de la cire solide [SCHIAFFINO et SONIN [1997a,b]]. Dans celle-ci, ils développent un modèle de ligne de contact quadruple [SCHIAFFINO et SONIN [1997c]], qui pose problème quand il est confronté aux résultats expérimentaux. Plus récemment, une étude d'étalement sans impact avec des paraffines a été conduite par l'équipe H. P. Kavehpour (UCLA). Un critère basé sur un volume critique de solide formé dans le coin liquide comme condition d'arrêt de la ligne de contact dynamique est proposé. Cet arrêt peut se répéter plusieurs fois après un décrochage (« stick-slip ») [TAVAKOLI et collab. [2014]]. Cette hypothèse de volume critique dans le coin implique des difficultés d'interprétation sur la façon dont, à la ligne de contact, le liquide et le solide s'arrangent ensemble pour avoir mouvement avant le blocage. DE RUITER et collab. [2017] ont proposé une autre condition d'arrêt de la ligne de contact basée sur une température critique à l'intérieur du coin liquide, avec un accord satisfaisant avec les résultats expérimentaux.

Dans ce chapitre, nous rappelons dans un premier temps, les principaux résultats liés à la tension superficielle, le mouillage et la dynamique des lignes de contact qui sont largement résumés dans les livres GUYON et collab. [2001] et DE GENNES et collab. [2002]. Ensuite, nous terminerons sur quelques rappels de la solidification qui s'appuieront sur les livres de PAPON et collab. [2002], DAVIS [2001] et de GLICKSMAN [2011]. Pour terminer, les différentes conditions d'arrêts postulées par Sonin, Tavakoli et De Rooter seront détaillées à la fin de ce chapitre.

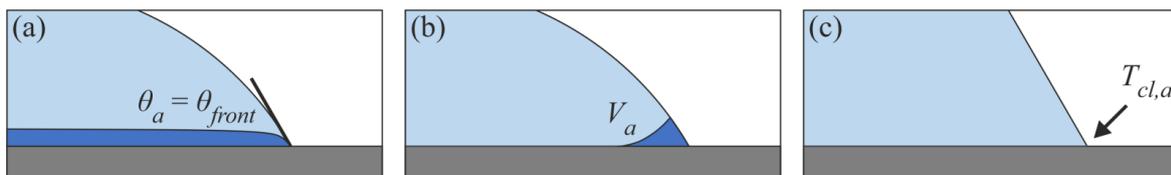


FIGURE 1.1 – Schémas des hypothèses de conditions d'arrêts de lignes de contact avec solidification. (a) angle critique de la ligne quadruple, (b) volume critique de solide, (c) température critique du coin liquide (Extrait de DE RUITER et collab. [2017]).

1.1 Tension de surface

1.1.1 Définition

Un liquide au contact avec une phase vapeur, un solide ou un autre liquide présente une interface qui peut être représentée comme une sorte de « peau » sous tension mécanique et à laquelle nous attribuons une tension de surface notée γ . Les molécules au sein du liquide sont soumises à des interactions attractives avec les autres molécules du milieu. Le plus souvent, ces forces attractives sont des interactions électriques de faibles intensités entre atomes ou molécules connus

sous le nom de forces de Van Der Waals. Les molécules se situant à la surface du liquide sont soumises à moins de forces attractives comparées aux molécules situées dans le volume en raison de leur contact avec des molécules de nature différentes (Figure 1.2), et se trouvent ainsi dans un état énergétique défavorable. Ainsi, chaque système avec un liquide au contact d'un autre milieu présente une interface avec un terme d'énergie surfacique. Or, tout système physique minimisant son énergie, un liquide ajustera sa forme pour minimiser le terme d'énergie surfacique et donc sa surface à volume constant.

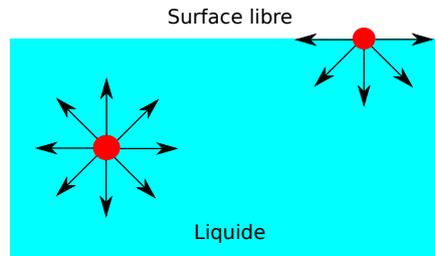


FIGURE 1.2 – Illustration des interactions moléculaires dans un liquide avec une surface libre.

La tension de surface gouverne la variation énergie ∂E du liquide en fonction de l'augmentation de sa surface ∂A , qui s'écrit :

$$\gamma = \left(\frac{\partial E}{\partial A} \right)_{T,V,n} \quad (1.1)$$

où T est la température du liquide, V le volume et n la quantité de matière dans le volume V . La tension de surface γ est dimensionnée à une énergie par unité de surface. Les liquides couramment rencontrés dans la nature tel que l'hexane, l'octane ou l'huile silicone ont des tensions superficielles de l'ordre de quelques dizaines de $mN.m^{-1}$. L'eau a une tension plus élevée d'environ $72 mN.m^{-1}$ et le mercure fait partie des liquides ayant la tension superficielle la plus élevée ($485 mN.m^{-1}$).

1.1.2 Pression de Laplace

Soit une goutte sphérique de fluide A et de rayon R dans un fluide B. Les forces moléculaires attractives à l'origine de la tension superficielle sont dirigées vers le centre et impliquent une augmentation de la pression p_a dans la goutte (figure 1.3). Le saut de pression est d'autant plus fort que la tension de surface de la goutte est élevée.

La loi de Laplace permettant de calculer localement la différence de pression entre l'interface du fluide A et B est donnée par :

$$\Delta P = P_a - P_b = \gamma(\kappa_1 + \kappa_2) \quad (1.2)$$

où κ_1 et κ_2 sont les courbures dans les deux plans algébriques normaux à la surface. Dans le cas d'une goutte liquide de rayon R ayant la forme d'une sphère parfaite (figure 1.3) la surpression à l'intérieur de la goutte s'écrit :

$$\Delta P = P_a - P_b = 2 \frac{\gamma}{R} \quad (1.3)$$

avec R le rayon de la goutte.

1.1.3 Longueur Capillaire

Lorsque leur volume est assez important, les gouttes liquides posées sur un substrat n'ont pas la forme d'une sphère parfaite et sont aplaties par la gravité. Le rapport des forces gravitationnelles

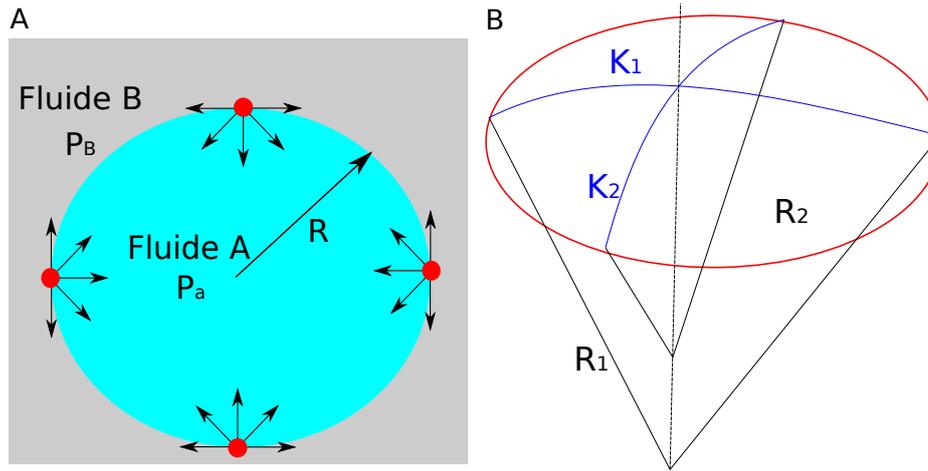


FIGURE 1.3 – A-Illustration des forces attractives à l’interface entre les deux fluides induites par les forces de Van Der Waals d’une goutte sphérique de rayon R aboutissant à une surpression. B- Représentation et définition des notations pour la description de la courbure d’une surface en un point

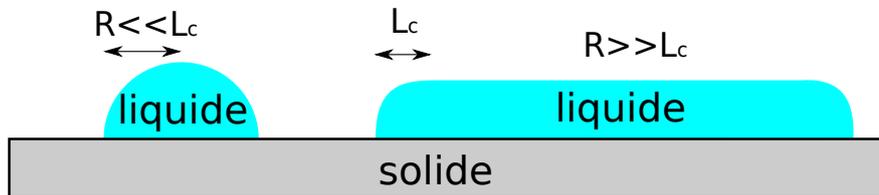


FIGURE 1.4 – Représentations à gauche d’une goutte liquide en forme de calotte sphérique lorsque la longueur de cette goutte est en deçà de la longueur capillaire L_c et à droite une flaque liquide lorsque la longueur est au dessus de la longueur capillaire L_c

et des forces de tension superficielle permet de quantifier les conditions dans lesquelles les phénomènes de capillarité dominent devant la gravité. Ce rapport est donné par le nombre de Bond, qui s’écrit :

$$Bo = \frac{\rho g L^2}{\gamma} \tag{1.4}$$

avec ρ la masse volumique du liquide, g la gravité, L la longueur caractéristique des gouttes et γ la tension de surface.

La longueur capillaire est alors définie comme :

$$L_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \tag{1.5}$$

En deçà de cette longueur, les phénomènes capillaires dominent devant la gravité, la goutte ne se déforme pas et prend la forme d’une calotte sphérique. Le plus couramment, cette longueur est de l’ordre de quelques millimètres. Si le rayon de la goutte est supérieur à cette longueur capillaire, elle s’aplatit sous l’effet de la gravité (Figure 1.4). Par exemple, l’eau à une longueur capillaire L_c de 2.7 mm et l’hexadécane et le pentadécane ont une longueur capillaire l_c de 1.9 mm.

1.2 Mouillage

1.2.1 Définition

Le mouillage est l’étude des mécanismes physiques liés à l’affinité d’un liquide posé sur une surface. Les liquides qui possèdent une affinité élevée avec le substrat s’étalent totalement. Cette

situation est appelée mouillage total. Inversement, les liquides possédant moins d'affinités avec le substrat s'étalent partiellement sur la surface et forment une ligne triple (gaz/liquide/solide) avec un angle de contact θ . Cette situation est nommée mouillage partiel (figure 1.5).

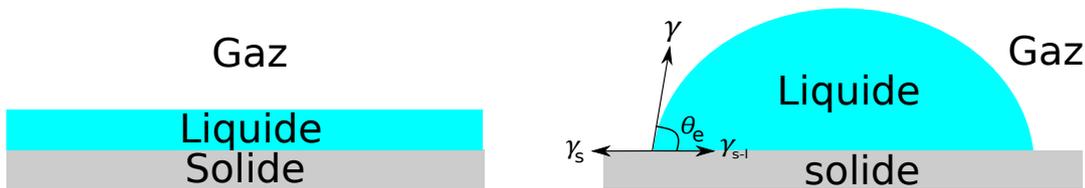


FIGURE 1.5 – Mouillage total : le liquide s'étale totalement sur une surface, Mouillage partiel : le liquide recouvre partiellement le substrat en formant un angle de contact θ_e

La compréhension des mécanismes physiques qui contrôlent le mouillage d'un liquide est un enjeu très important dans une large gamme de domaines industriels. Par exemple, les pare-brises et les textiles imperméables sont traités afin de faciliter l'écoulement de l'eau sur les surfaces en rendant non-mouillantes ces dernières. À l'inverse, les soudures et les maquillages sont développés afin d'être mouillants sur les surfaces concernées.

1.2.2 Paramètre étalement : mouillage total et mouillage partiel

Pour déterminer, si une goutte va s'étaler ou non sur une surface, nous définissons un paramètre d'étalement qui quantifie la différence d'énergie entre le substrat recouvert de liquide et le substrat sans le liquide. Ce paramètre est défini de la façon suivante :

$$E = \gamma_S - (\gamma_{SL} + \gamma) \quad (1.6)$$

avec γ_S la tension de surface solide/gaz, γ_{SL} la tension de surface solide/liquide et γ la tension de surface liquide/gaz. Si E est positif, le liquide recouvre totalement la surface pour former un film; c'est une situation de mouillage total. En revanche, si le paramètre d'étalement est négatif, le liquide ne s'étale que partiellement en formant un angle de contact θ à la ligne solide/liquide/gaz aussi nommée « ligne de contact »; c'est ce que nous appelons un état de mouillage partiel (Figure 1.5).

1.2.3 Loi de Young-Dupré

Dans un état de mouillage partiel, la détermination de l'angle d'équilibre θ_e à la ligne triple est donnée par la loi de Young-Dupré. Cette loi prend en compte l'équilibre des forces capillaires s'exerçant sur la ligne de contact dans la direction parallèle au substrat et perpendiculaire à la ligne. La projection de ces forces s'écrit :

$$\gamma \cos \theta_e = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (1.7)$$

Sur la direction verticale, les forces capillaires sont équilibrées par la déformation du substrat qui développe des contraintes mécaniques de rappel. Sur les substrats « durs », la déformation est inobservable à l'inverse des substrats « mous » comme les gels ou les polymères. L'angle d'équilibre θ_e , s'écrit alors à partir de l'équation 1.7 seulement pour un paramètre d'étalement E négatif, comme :

$$\cos\theta_e = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma} \quad (1.8)$$

Expérimentalement, les tensions de surfaces γ_S et γ_{SL} ne sont pas facilement mesurables directement, et sont souvent mesurées intrinsèquement par l'intermédiaire de γ et de θ_e .

Si la condition de Young n'est plus satisfaite, la ligne de contact est hors équilibre. Cette situation implique une mise en mouvement de la ligne triple. Si l'angle de contact est inférieur à l'angle d'équilibre $\theta < \theta_e$ alors le liquide recule sur le substrat. À l'inverse, si $\theta > \theta_e$, le liquide avance sur la surface. La loi de Young suggère un angle d'équilibre unique pour une goutte posée sur un substrat. En pratique, il y a tout une gamme d'angle pour lesquelles, la goutte reste dans un état statique. En effet, toute une gamme d'angles existe pour laquelle une goutte reste statique sur un plan incliné, avant de glisser sur celui-ci. En fait, la goutte se dissymétrise avec un angle de contact supérieur à l'angle d'équilibre θ_e à l'avant, et inférieur à θ_e à l'arrière. Une valeur d'angle critique d'avancée et de reculée, $\theta_{a,s}$ et $\theta_{r,s}$, délimite toute la gamme d'angles statiques. Cet hystérésis du mouillage a pour origine les imperfections, rugosités ou défauts du substrat accrochant localement la ligne triple [DE GENNES [1985]; JOANNY et DE GENNES [1984]].

1.3 Angle de contact dynamique

La dynamique des lignes de contact pose encore beaucoup de questions non résolues. Pourtant, le rôle de celle-ci est essentielle dans la compréhension des écoulements de liquides à surface libre sur tout types de substrats solides. La première étude connue sur les lignes de contact dynamiques remonte à 1923. Ablett remarque un changement de l'angle de contact lorsque le liquide est animé d'un mouvement (ABLETT [1923]). De plus, plus la ligne de contact avance vite plus l'angle augmente. Inversement, plus la ligne de contact recule rapidement plus l'angle de contact diminue. (DUSSAN [1979])

Les modèles de lignes de contact dynamiques posent un problème conceptuel à l'hydrodynamique. En effet, le champ de vitesse hydrodynamique associé à une surface libre qui se déplace à vitesse constante et uniforme U diverge dans le coin liquide, car la présence du substrat implique une condition limite de vitesse nulle. La convergence des lignes de vitesses avec deux conditions en un seul point entraîne une divergence du gradient de vitesse au voisinage de la ligne de contact avec en plus des problèmes de raccordements aux échelles moléculaires. Pour pallier à cette singularité, plusieurs arguments physiques sont introduits dans la littérature. COX [1986], DE GENNES [1979] et EGGERS [2004] mettent en avant une longueur de glissement microscopique entre le liquide et le solide. Également, les interactions solide/liquide peuvent être prises en compte par une pression de disjonction DE GENNES [1985]. Enfin, pour pallier aux problèmes de raccordements entre l'hydrodynamique et le solide, des modèles de lignes de contact dynamiques basés sur des sauts moléculaires à la surface des substrats ont été développés entre autre par BLAKE et RUSCHAK [1997], PETROV et PETROV [1992] et DE RUIJTER et collab. [1999].

Dans ce chapitre, nous présenterons les trois modèles de lignes dynamiques les plus utilisés actuellement. Pour commencer, nous rappellerons le modèle de De Gennes [DE GENNES et collab. [1990]; DE GENNES [1986]] basé sur un bilan énergétique dans un « coin » liquide mobile. Ensuite, nous présenterons le modèle hydrodynamique de VOINOV [1976] et COX [1986] dans lequel une interface très courbée près de la ligne de contact régit l'avancée ou la reculée du liquide. Enfin, nous présenterons le modèle de sauts moléculaires-hydrodynamique développé par BLAKE et RUSCHAK [1997] et réutilisé ensuite par PETROV et PETROV [1992] et DE RUIJTER et collab. [1999] en le combinant à l'hydrodynamique.

1.3.1 Le modèle de De Gennes

De Gennes développe un modèle de lignes de contact dynamiques dans un dièdre liquide avançant sur un substrat (DE GENNES et collab. [1990]; DE GENNES [1986]). Un bilan énergétique

est effectué dans ce dièdre avec la tension de surface comme moteur de la dynamique. Le travail fourni s'écrit :

$$dW_\gamma = F_\gamma U dt = \gamma U (\cos\theta - \cos\theta_s) dt \quad (1.9)$$

Ce travail moteur est compensé par la dissipation visqueuse à l'intérieur du dièdre. Afin de calculer la dissipation, le champ de vitesse doit être connu. Les termes convectifs ($\rho(\vec{u} \cdot \nabla \vec{u})$) sont supposés négligeables et la stationnarité de l'écoulement dans le coin liquide ($\rho(\frac{\partial \vec{u}}{\partial t}) = 0$), ce qui permet d'utiliser l'équation de Stokes telle que :

$$\eta \Delta u = \nabla p \quad (1.10)$$

Où p représente la pression, η la viscosité et u la vitesse dans le liquide.

Aux faibles pentes Θ , on peut utiliser l'approximation de lubrification ($u_y \ll u_x$ et $\frac{\partial}{\partial x} \ll \frac{\partial}{\partial y}$). En posant les conditions aux limites à la surface libre $\frac{du(y=h)}{dy} = 0$ et au substrat $u(y=0) = 0$, on obtient un champ de vitesse en "demi-poiseuille", qui s'écrit :

$$u_x(y) = \frac{3Uy(2h-y)}{2h^2} \quad (1.11)$$

Où U est la vitesse moyenne $U = \frac{1}{h} \int_0^h u_x(y) dy$ que nous associons à la célérité d'avancée du dièdre U sur le substrat.

Ainsi, nous pouvons écrire le travail des forces visqueuses comme :

$$dW_\eta = \int \eta \left(\frac{dU}{dy} \right)^2 dx dt = \int \eta \frac{3U}{h} dx dt \quad (1.12)$$

Ce travail est proportionnel à $\frac{1}{h}$ qui diverge à l'approche de la ligne de contact. Afin de contourner le problème, le bilan énergétique est tronqué à une distance nanométrique a à l'approche du point triple, mais aussi, à une distance plus macroscopique b . Dans l'approximation des petits angles, nous assumons que $h \propto \theta x$. Le travail dissipatif s'écrit :

$$dW_\eta = 3\eta \frac{U^2}{\theta} \text{Ln} \left(\frac{b}{a} \right) dt \quad (1.13)$$

Le modèle de de Gennes suppose un équilibre entre le travail moteur des tensions de surfaces 1.9 et la dissipation visqueuse 1.13. Combiné avec l'approximation des petits angles ($\cos\theta \propto 1 - \frac{\theta^2}{2}$), ce bilan donne :

$$\theta(\theta^2 - \theta_e^2) = 6Ca \text{Ln} \left(\frac{b}{a} \right) \quad (1.14)$$

avec $Ca = \frac{\eta U}{\gamma}$, le nombre capillaire.

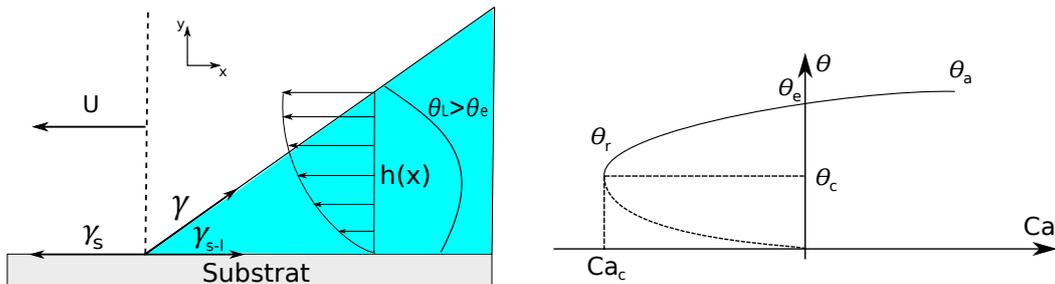


FIGURE 1.6 – Dièdre avançant sur le substrat avec un champ de vitesse de type demi-poiseuille à l'intérieur du liquide et évolution de l'angle de contact apparent en fonction du nombre capillaire selon le modèle de De Gennes (LE GRAND-PITEIRA [2006])

Le modèle de De Gennes propose une assez bonne prédiction des angles de contact dynamiques d'avancée pour les nombres capillaire Ca positif. En avancée, ce modèle donne des valeurs très similaires au modèle hydrodynamique plus rigoureux de Cox-Voïnov dont nous donnons les rappels dans la suite. Par contre, il donne une estimation controversée des angles de contact dynamiques de reculée, c'est à dire pour un nombre capillaire Ca négatif (SNOEIJER et EGGERS [2010]). De plus, ce modèle prédit une transition de mouillage de premier ordre à un angle critique de reculée pour de faible nombre capillaire Ca , différent de ce que donne l'approche de Cox-Voïnov.

1.3.2 Le modèle de Cox-Voïnov

Considérons une ligne de contact à deux dimensions qui avance sur un substrat à la vitesse U (2.15) telle que l'approximation de lubrification est vérifiée. Dans ces conditions, la relation de conservation appliquée à cette ligne de contact s'écrit :

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial(hU)}{\partial x} = 0 \quad (1.15)$$

où $h(x)$ est la hauteur de liquide à une distance x de la ligne triple. À nouveau, nous définissons la vitesse moyenne U d'avancée de la ligne de contact comme :

$$U = \frac{1}{h} \int_0^h u_x(y) dy = -\frac{h^2}{3\eta} \frac{dp}{dx} \quad (1.16)$$

où u_x est le champ de vitesse dans le liquide selon la direction x . Dans ce modèle, le moteur de la dynamique est la pression dans la ligne de contact venant de la courbure de l'interface liquide/gaz calculée à partir de la pression de Laplace :

$$p = p_{atm} + \gamma\kappa \simeq p_{atm} - \gamma h_{xx} \quad (1.17)$$

où p_{atm} est la pression atmosphérique, h_{xx} la dérivée seconde de h par rapport à x et κ la courbure de la surface libre. En combinant les équations 1.15, 1.16, 1.17 et sachant que $\frac{\partial h(x)}{\partial t} = \frac{\partial h(x)}{\partial x} U$, nous trouvons :

$$h_{xxx} = -\frac{3Ca}{h^2} \quad (1.18)$$

Toujours dans l'approximation des petits angles $\Theta(x)$, supposés également lentement variables le long de la surface libre, Voïnov propose une solution à cette équation d'ordre 3 (VOINOV [1976]) s'écrivant de la manière suivante :

$$\theta_x^3 = \theta_a^3 + 9CaLn\left(\frac{x}{a}\right) \quad (1.19)$$

où θ_a est l'angle contact à l'échelle microscopique a et θ_x la pente de l'interface à une distance $x > a$. Cet angle est ensuite raccordé à une distance macroscopique $x > b$ où s'effectue la mesure macroscopique. Généralement, l'angle de contact microscopique est pris comme l'angle statique d'équilibre de la loi de Young $\theta_s = \theta_a$ éventuellement décalé d'un hystérésis de mouillage, tandis que, $\theta_{x=b}$ est l'angle apparent dynamique de la ligne de contact à l'échelle b .

Le modèle de Cox-Voïnov prédit une annulation de l'angle de contact macroscopique pour des nombres capillaires négatifs (angle de reculée). Physiquement, cette transition critique du second ordre est interprétée comme étant un passage du mouillage partiel à un mouillage total forcé du liquide. En effet, si la ligne de contact recule plus vite que cette valeur de Ca_c , alors, le liquide ne peut plus totalement démoillier la surface et laisse un mince film liquide sur le substrat.

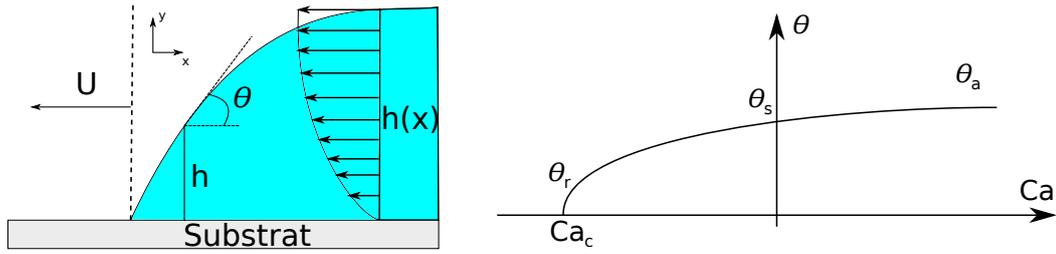


FIGURE 1.7 – Schémas de l'avancée d'une ligne de contact liquide sur un solide selon le modèle de Cox-Voïnov et évolution de l'angle de contact apparent en fonction du nombre capillaire selon le modèle de Cox-Voïnov (LE GRAND-PITEIRA [2006])

1.3.3 Le modèle moléculaire-hydrodynamique

Les modèles hydrodynamiques de De Gennes et Cox-Voïnov ne peuvent décrire la physique au voisinage de la ligne triple. La divergence de la contrainte au niveau du substrat peut se régulariser de différentes manières (longueur de glissement, film précurseur, ...) BONN et collab. [2009], mais cela nécessite l'introduction arbitraire et difficilement mesurable d'une longueur de coupure. À des échelles moléculaires, les déplacements de dynamique moléculaire peuvent être pris en compte par un modèle de sauts activés thermiquement entre pièges de la surface solide. Ainsi, de nombreuses études proposent une approche non hydrodynamique fondée sur une activation thermique aux échelles moléculaires. Elles ont été proposées entre autre par BLAKE et HAYNES [1969], PETROV et PETROV [1992], BLAKE [1993], BLAKE et RUSCHAK [1997], DE RUIJTER et collab. [1999], BLAKE [2006] et DUVIVIER et collab. [2011]. Les dynamiques d'avancée et de reculée de la ligne de contact se font par l'intermédiaire d'une série d'absorptions et de désorptions au niveau moléculaire dans des « pièges » à la surface du substrat (1.8).

Ainsi, BLAKE et HAYNES [1969] ont développé un modèle moléculaire de déplacement fondé sur le théorie de GLASSTONE et collab. [1941]. Dans le cas de molécules de mêmes tailles, la fréquence de déplacement moléculaire f_0 dans les pièges de la surface du substrat est réglée via une activation thermique et s'écrit à l'équilibre :

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

Où h est la constante de Planck, ΔG_0 la barrière d'énergie totale à franchir pour le déplacement d'un site à un autre, k_B la constante de Boltzmann et T la température absolue du milieu. La barrière d'énergie totale peut être décomposée en deux termes tel que $\Delta G_0 = \Delta G_s + \Delta G_v$. ΔG_s représente les interactions molécules/solide et ΔG_v l'interaction des molécules entre elles, qui gouverne la viscosité η du liquide. La théorie d'Eyring relie cette viscosité du liquide à ΔG_s par la relation $\eta = \frac{h}{v_L} \exp\left(\frac{\Delta G_v}{k_B T}\right)$, permettant de réécrire l'équation 1.20, de la façon suivante :

$$f_0 = \frac{h}{v_L \eta} f_s \quad (1.21)$$

avec f_s la fréquence de saut associée à la barrière d'énergie ΔG_s et v_L le volume unitaire du liquide. À l'équilibre, il y a autant de sauts moléculaires vers l'avant f_+ que vers l'arrière f_- , ainsi $f_0 = f_+ = f_-$. Hors équilibre et dans le cas d'une avancée, les tensions de surface perturbent f_0 l'augmentant dans la direction de l'avancée. BLAKE et HAYNES [1969] ont posé :

$$f_+ = f_0 \exp\left(\frac{w}{2nk_B T}\right) \quad f_- = f_0 \exp\left(-\frac{w}{2nk_B T}\right) \quad (1.22)$$

n désignant le nombre de sites par unité de surface et $w = \gamma(\cos\theta_e - \cos\theta)$ l'énergie provoquant le déplacement qui est associé au force de tension de surface. La vitesse U du déplacement de la ligne de contact peut ainsi s'écrire en fonction de la longueur caractéristique entre deux sites du substrat $\lambda \propto n^{-\frac{1}{2}}$ et des fréquences de sauts :

$$U = \lambda(f_+ - f_-) = 2\lambda f_0 \sinh\left(\frac{w}{2nk_B T}\right) \quad (1.23)$$

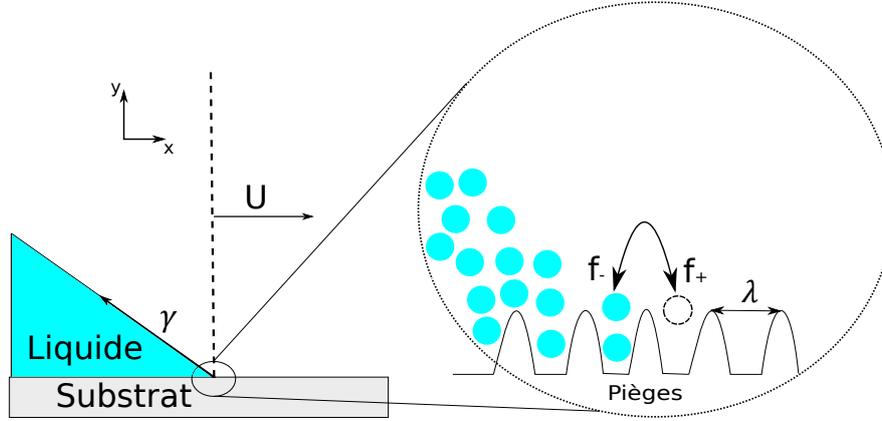


FIGURE 1.8 – Schémas du modèle moléculaire-hydrodynamique de sauts dans les défauts du substrat

Pour de petites valeurs de l'argument du sinus hyperbolique, l'équation 1.23 s'écrit :

$$\gamma(\cos\theta_e - \cos\theta) = \zeta U \quad (1.24)$$

où ζ est une friction de ligne donnée par :

$$\zeta = \frac{k_b T}{f_0 \lambda^3} \quad (1.25)$$

Dans l'approximation des petits angles, les équations 1.21 et 1.24 donnent une relation de mobilité qui est différente de celle de Voïnov, mais qualitativement similaire à celle de la figure 2.15 :

$$\theta^2 - \theta_s^2 = \left(\frac{2v_L k_B T}{f_s h \lambda^3}\right) C a \quad (1.26)$$

1.3.4 Hystérésis de mouillage et influence sur la dynamique

Dans la nature, la rugosité des substrats et les défauts chimiques impliquent un hystérésis du mouillage connu expérimentalement et modélisé par entre autres [GOLESTANIAN et RAPHAËL [2003]; JOANNY et DE GENNES [1984]] Or, dans les trois modèles de lignes de contact présentés précédemment, l'hystérésis n'est pas pris en compte. Cette carence dans les modèles impose d'ajouter cet hystérésis de façon ad-hoc, et souvent empiriquement.

En effet, dans le cas d'une goutte posée sur un plan incliné, nous observons toute une gamme d'angles du substrat, en dessous d'un angle critique, pour laquelle la goutte reste statique. Par conséquent, il y a toute une gamme d'angles de contact pour laquelle la ligne est aussi statique. Pour pallier à ce problème et afin d'effectuer une comparaison avec les modèles théoriques, les angles critiques d'avancés $\theta_{a,s}$ et de reculés $\theta_{r,s}$ avant le glissement de la goutte sont généralement intégrés dans les modèles plutôt que l'angle d'équilibre donné par la loi de Young.

En prenant en compte ces hystérésis de mouillage, les modèles de Cox-Voïnov et De Gennes prévoient des courbes légèrement différentes qui sont représentées sur la figure 1.9.

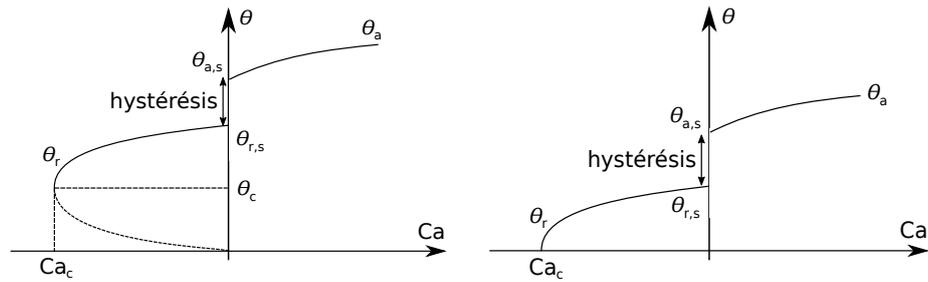


FIGURE 1.9 – Angles d’avancées et de reculées prévus par les modèles de De Gennes et de Cox-Voinov avec intégration de l’hystérésis de mouillage (LE GRAND-PITEIRA [2006]).

1.4 Solidification

1.4.1 Les états et stabilité de la matière : critère de Gibbs-Duhem

Les différents états de la matière dépendent de variables physiques comme par exemple la pression ou la température. Dans le cas de l’eau un diagramme d’état en fonction de la température et de la pression est représenté sur la figure 1.10.

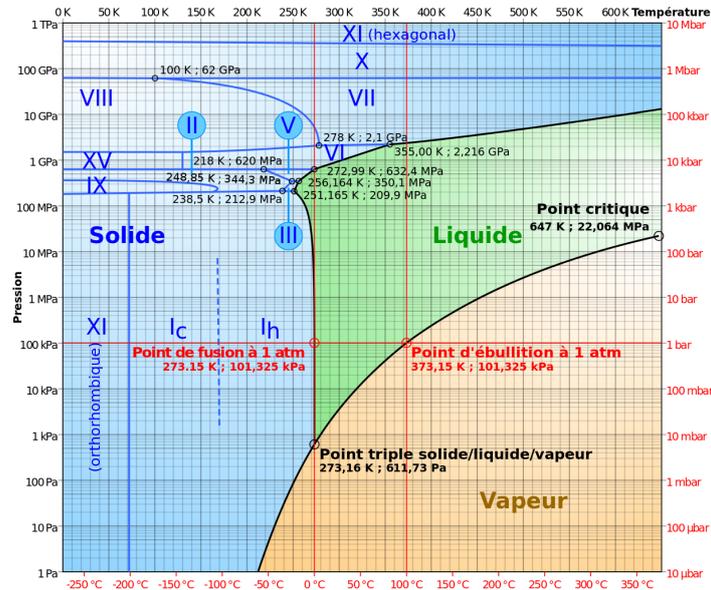


FIGURE 1.10 – Diagramme de phase température pression de l’eau (Extrait de CHAPLIN [2011])

Afin de prédire dans quel état de la matière une substance chimique a le plus de chance de se trouver, des fonctions d’états tel que l’enthalpie libre ou l’énergie libre sont construites en thermodynamique. Ces fonctions d’états déterminent la stabilité de chaque substance dans les différents états. Naturellement, un composé chimique tendra toujours à aller vers l’état le plus stable c’est à dire l’état d’énergie le plus faible correspondant au minimum de l’enthalpie libre et de l’énergie libre. En thermodynamique, le critère de Gibbs-Duhem représente ce minimum énergétique et s’écrit :

$$\Delta U + p\Delta V - T\Delta S \geq 0 \quad (1.27)$$

Où U est l’énergie interne du système, p la pression, V le volume, T la température et S l’entropie.

Dans des conditions de température, pression, volume donnés, la matière peut être dans un état qui n’est pas son état énergétique le plus favorable, on parle alors d’état métastable. Par exemple, une goutte d’eau liquide sur une surface très froide peut être en dessous de sa température de fusion ($T_f = 0^\circ\text{C}$) et pourtant, être encore liquide. Ce phénomène est appelé la surfusion. Dans ce

cas, cette goutte d'eau liquide à un niveau énergétique élevé par rapport à son état solide, plus stable. Une perturbation suffisante (choc, impureté, ...), la ramènera dans son état le plus stable. L'évènement perturbatif perturbant qui enclenche la transition de phase liquide/solide est appelée nucléation.

1.4.2 Nucléation

La solidification est amorcée par l'apparition d'un premier germe solide (processus de nucléation). Cette nucléation primaire est un phénomène imprédictible enclenchant le processus de changement de phase, sur lesquels les molécules viennent s'agréger pour prendre la forme cristalline de ce germe qui croît au cours du temps [PAPON et collab. [2002]]. Pour connaître les tailles caractéristiques typiques du premier germe solide, la variation de la fonction d'état enthalpie libre $\Delta G_s = \Delta H_s - T\Delta S_f$ entre le solide et le liquide de ce premier germe est utilisée. Nous exprimons cette variation comme :

$$\Delta G_{germe} = -\Delta G_v + \Delta G_s \quad (1.28)$$

avec ΔG_v la variation d'enthalpie dans le volume du germe et ΔG_s l'énergie créée par l'apparition de surface solide/liquide du germe schématisé sur la figure 1.11.

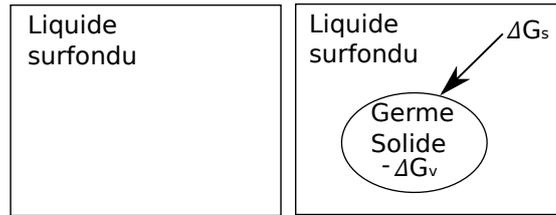


FIGURE 1.11 – schémas d'un premier germe solide dans un liquide surfondu

Supposons que les germes formés sont sphériques de rayons r , nous obtenons à partir de l'équation 1.28 :

$$\Delta G_{germe} = -\frac{4\pi r^3}{3} \frac{L_s \rho \Delta T}{T_f} + 4\pi r^2 \gamma_{SL} \quad (1.29)$$

avec L_s la chaleur latente telle que $\Delta H_s = L_s$, c'est à dire l'énergie nécessaire pour le changement de phase et $\Delta T = T_f - T$ l'écart de température au point de fusion et ρ la masse volumique. L'enthalpie libre du germe atteint un maximum pour une valeur critique du rayon de germe r^* qui s'exprime par :

$$r^* = \frac{2\gamma_{SL}}{L_s \rho} \frac{T_s}{\Delta T} \quad (1.30)$$

La formation d'un germe ayant un rayon $r > r^*$ conduit à une stabilisation de cette nouvelle phase solide puisque ΔG_{germe} décroît et devient négatif (figure 1.12).

Une fois ces premier germes stable créés, les noyaux croissent par agrégation d'atomes et de molécules prenant le même état et la même forme cristalline que le germe préalablement apparu. Cette agrégation déclenche la propagation de la phase solide. Le taux de nucléation peut être défini par :

$$I = \underbrace{v_0 N_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{Germe}}{k_B T}\right)}_{P_G} \underbrace{N_s \exp\left(-\frac{\Delta G'}{k_B T}\right)}_{P_S} \quad (1.31)$$

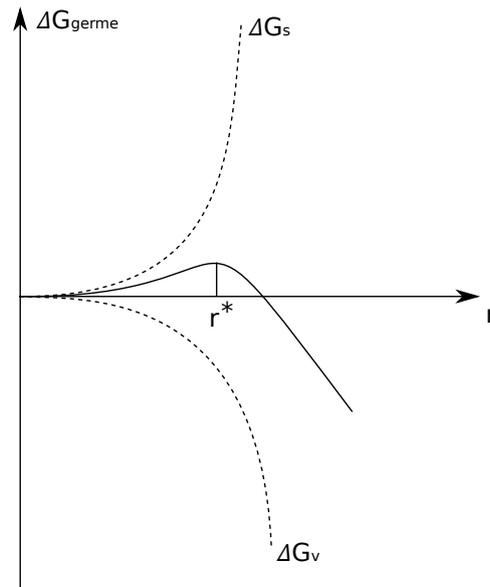


FIGURE 1.12 – Graphique de l'enthalpie libre en fonction du rayon d'un germe

avec P_G la probabilité de germe créé dans le volume du liquide surfondu, P_S la probabilité de molécules venant se coller sur la surface d'un germe préalablement formé, ν_0 la fréquence de vibration des molécules, $\Delta G'$ la barrière d'activation du processus de sauts des molécules, N_s le nombre de molécules à la surface des germes et N^* le nombre de noyaux de taille critique r^* . Après la nucléation, la fin de la surfusion amène le système dans un état d'équilibre thermodynamique. Une transition de phase liquide/solide pouvant se propager à partir du nouvel état.

1.4.3 Dynamique de solidification

La dynamique la plus simple d'un front de solidification est une solidification lente par diffusion du champ de température à l'intérieur du liquide. Ce problème de diffusion est appelé le problème de Stefan. Soit un milieu liquide à la température $T = T_s$, dans un espace 1D semi-infini, avec une condition de température $T = T_p < T_s$ à l'origine. Nous supposons un front de solidification progressant dans le milieu à la vitesse \dot{x} et à la température de fusion $T = T_s$. La frontière liquide/solide progresse d'une distance élémentaire dx quand la chaleur latente dans cette ligne élémentaire est soutirée par le flux de froid J_s imposé par la condition de température à l'origine. De plus, nous supposons le liquide proche de la température de fusion et nous négligeons le flux thermique dans le liquide. Ainsi, la dynamique de solidification schématisée sur la figure 1.13, s'écrit :

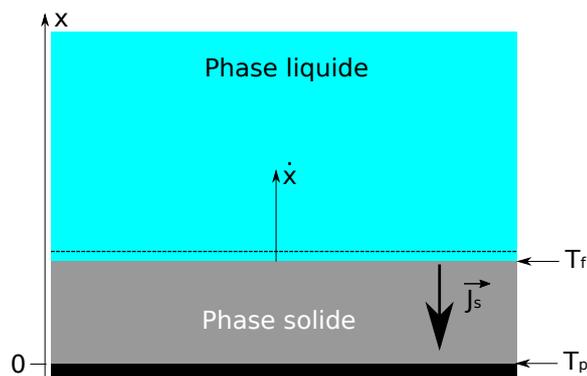


FIGURE 1.13 – Schémas de principe cinétique de la solidification en diffusion

$$\rho L \dot{x} = J_s \quad (1.32)$$

avec L la chaleur latente, ρ la masse volumique, \dot{x} la vitesse du front de solidification et J_s le flux thermique de conduction au niveau du front solide/liquide.

La flux thermique J_s est donné à partir de la loi de Fourier $J_s = \kappa \vec{\nabla} T$. Dans des conditions de transferts quasi-stationnaires, nous pouvons alors considérer que le flux s'exprime sous la forme :

$$J_s = \frac{\kappa(T_f - T_p)}{x} \quad (1.33)$$

où κ est la conductivité thermique du solide.

A partir des équations 1.32 et 1.33, la dynamique du front de solidification s'exprime :

$$x(t) = \left(\frac{2\kappa(T_c - T_p)}{\rho L} t \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.34)$$

Ici t représente le temps à partir duquel le solide commence à se propager à partir de la plaque, à la température T_p .

Dans certains cas, le champ thermique diffuse plus rapidement que le processus de solidification. En effet, selon **TILLER et collab. [1953]** près de l'interface liquide/solide et durant la solidification, il y a une zone considérée comme un mélange solide/liquide qui est une conséquence du temps fini que mettent les atomes en état liquide pour se réarranger en solide. Plus la taille de cette zone est élevée, plus la surface libre liquide/solide peut se déformer avec des amplitudes importantes et former des structures d'agrégations de plus en plus grandes. Ces structures fortement anisotropes peuvent donner naissances à des dendrites dont un exemple d'illustrations est représenté sur les figures 1.14.

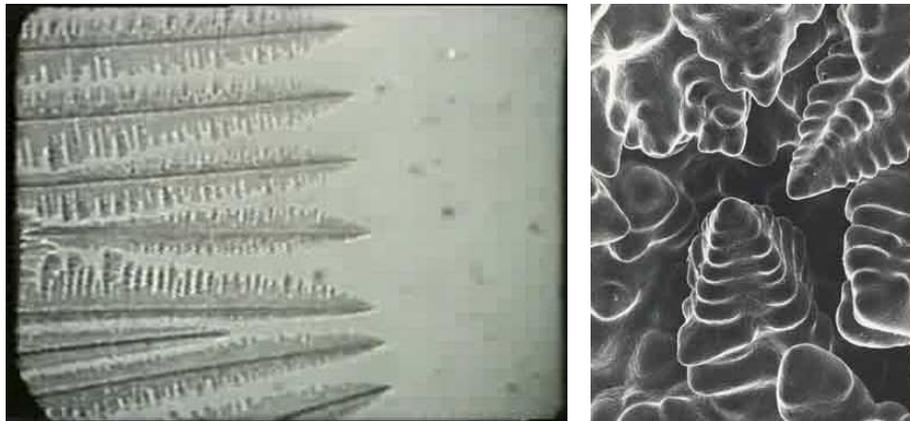


FIGURE 1.14 – Images de solidification en forme de dendrites (sources : Youtube dendritic solidification et NDT resource center solidification)

La croissance de branches de dendrites a été étudiée par **IVANTSOV et collab. [1947]**, **TERAOKA et collab. [2002]** et **GLICKSMAN et collab. [1994, 1976]**. La vitesse de propagation dépend essentiellement du degré de surfusion, de la solution étudiée, et des propriétés thermiques. Généralement, la vitesse de croissance dendritique s'exprime comme :

$$v = a \cdot \Delta T^b \quad (1.35)$$

avec v la vitesse de la dendrite, ΔT le degré de surfusion a et b des paramètres dépendant du matériau.

Par exemple, GLICKSMAN et collab. [1994, 1976] ont découvert que les dendrites avec une grande courbure à la pointe qui forment des aiguilles étaient les dendrites les plus rapides présentes dans la nature avec un coefficient $b = 2.65$. La théorie de Glicksman propose une vitesse dendritique $V \propto \Delta T^{2.65}$ et vérifiée expérimentalement sur du succinonitrile. Les données expérimentales sont représentées sur la figure 1.15. Curieusement, très peu de données expérimentales sont disponibles pour des liquides plus usuels tels que l'eau ou les huiles de paraffine.

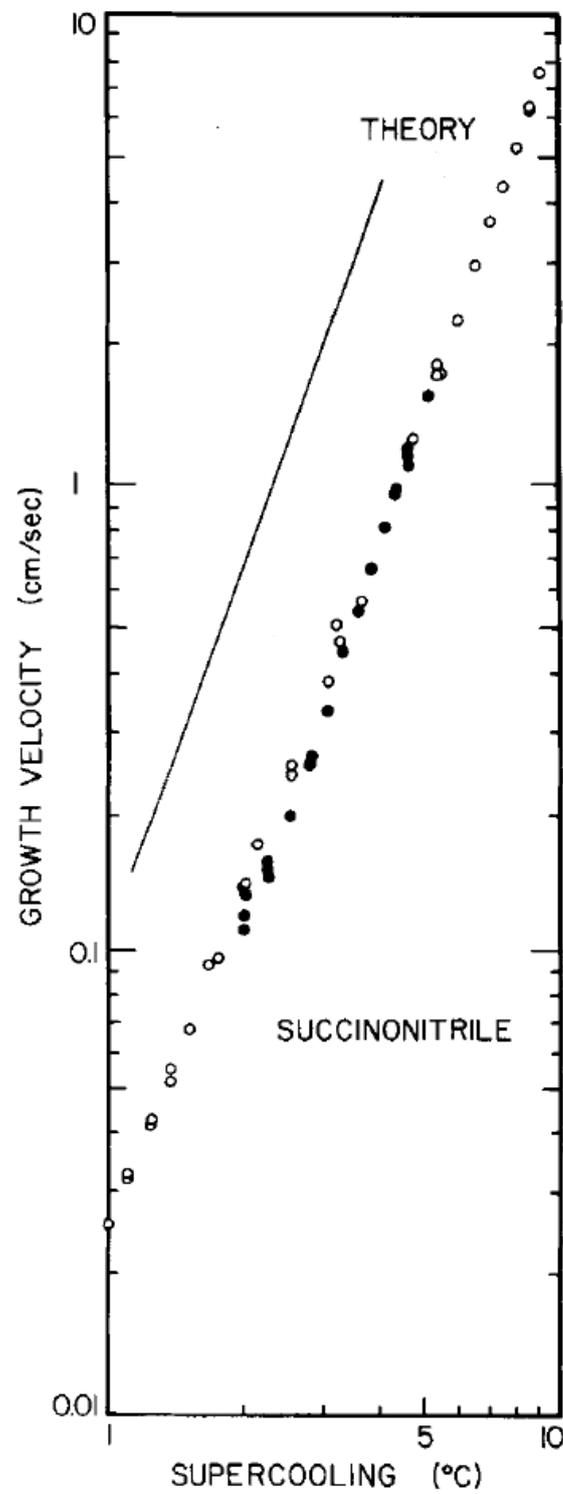


FIGURE 1.15 – Comparaison entre les mesures expérimentales et la théorie de Glicksman [GLICKSMAN et col-lab. \[1976\]](#)

1.5 État de l'art des différentes conditions d'arrêt d'une goutte en présence de solidification

1.5.1 L'angle de contact et la ligne quadruple

Schiaffino et Sonin sont les premiers à notre connaissance à effectuer une étude expérimentale exhaustive de la condition d'arrêt de l'avancée d'un liquide sur une surface froide. Dans leurs expériences, une série d'impacts de petites gouttes de cire liquide microcristallines, sur un substrat solide de même nature. Cette cire qui a un point de fusion à 90°C est présente sous la forme solide à température ambiante. Ainsi, pour avoir des gouttes liquides, la cire est chauffée avant d'être lâchée sur une cire solide formant le substrat. Dans cette étude, le rayon de la goutte liquide impactée sur le substrat solide grandit en fonction du temps au fur et à mesure que des gouttes viennent tomber sur l'ensemble des gouttes déjà impactées. Pour une série d'impact, la largeur de contact entre la goutte impactée et le substrat atteint une valeur constante correspondant à la solidification au niveau de la base, par refroidissement de la cire liquide, et plus précisément, par blocage de la ligne de contact.

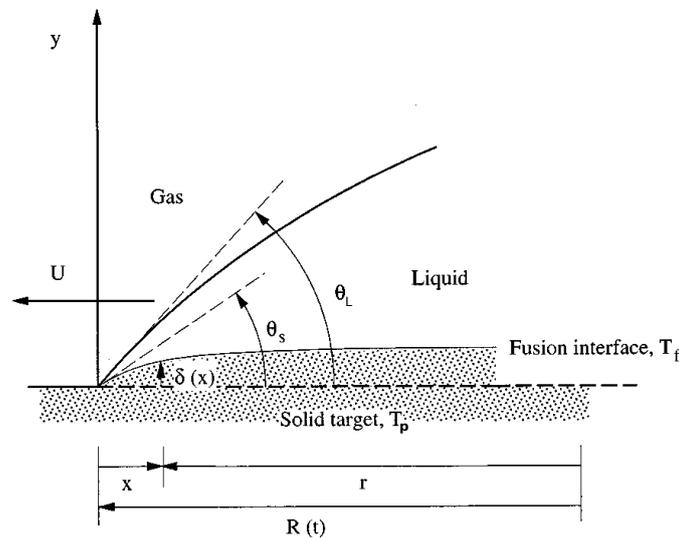


FIGURE 1.16 – Schéma de principe de la ligne de contact dynamique de Schiaffino et Sonin [SCHIAFFINO et SONIN \[1997c\]](#)

Le modèle proposé par Schiaffino et Sonin, illustré par la figure 1.16 met en jeu une ligne de contact dynamique avançant sur le substrat avec un certain angle de contact θ_L . À l'intérieur du liquide, ils font l'hypothèse d'une phase solide qui développe aussi un « coin » dans la phase liquide. Ce « coin » forme un angle θ_s avec le substrat d'origine. L'angle local de solidification s'accroît par progression du front liquide/solide dont la vitesse peut être estimée par la condition de Stefan suivante :

$$\rho L U \sin(\theta_s) = q_s - q_l \quad (1.36)$$

avec ρ la masse volumique, L la chaleur latente, U la vitesse d'avancée du coin, q_s le flux de chaleur dans le solide et q_l le flux de chaleur dans le liquide.

Une autre hypothèse de ce modèle est d'une part, que la surface de la cire pour $x < 0$ n'échange pas de chaleur, et d'autre part, que la partie supérieure du coin solide à l'interface liquide/solide est à la température de fusion T_f . Ces deux hypothèses combinées à la loi de Fourier qui permet de connaître le flux thermique q_s imposent une divergence du flux thermique dans le solide en se rapprochant de la ligne de contact. Ainsi, le rapport entre le flux dans le liquide et le solide montre que $\frac{q_l}{q_s} \rightarrow 0$ au voisinage de la ligne de contact permettant de négliger le flux dans le liquide. L'équation 1.36 se réécrit :

$$\theta_s = \sin^{-1} \left(\frac{k(T_f - T_p)}{\delta(x)\rho LU} \right) \quad (1.37)$$

ici $\delta(x)$ représente l'épaisseur de la couche limite thermique, qui coïncide avec l'épaisseur solide quand il est formé sur un substrat conducteur isotherme. Cet angle est d'autant grand que la différence de température $T_f - T_p$ est grande et que la vitesse est petite. Ainsi dans cette expérience, la vitesse de la ligne de contact diminue quand la goutte s'étale traduisant une augmentation de l'angle solide θ_s .

Selon Schiaffino et Sonin, la dynamique s'interrompt quand l'angle solide θ_s devient égal à l'angle apparent d'avancée θ_L .

1.5.2 Le volume critique de solide dans le coin

Une étude plus récente de l'étalement d'une goutte alimentée en continue en haut par une seringue sur un substrat refroidi à l'aide d'un module Peltier, à température de plaque $T_p < T_f$ est effectué par [TAVAKOLI et collab. \[2014\]](#). Dans cette étude expérimentale, les liquides utilisés sont du pentadecane, de l'hexadecane et du dodécane. Selon H. P. Kavehpour la solidification suit l'isotherme de fusion $T = T_f$ qui se propage dans la goutte. Avec une condition de flux nul à la surface et une température fixe imposée au niveau du substrat les isothermes prennent la forme de la figure 1.17, pour toutes les gouttes d'un angle de contact inférieur à $\frac{\pi}{2}$. En supposant que le front solide-liquide suit l'isotherme $T = T_f$ il s'en suit une apparition du solide par le coin. Dans ce modèle, la condition de blocage est un volume minimum critique de solide dans le bord de la goutte. La difficulté de cette hypothèse est de comprendre les mécanismes de la dynamique du point triple couplée à un volume solidifié dans le coin.

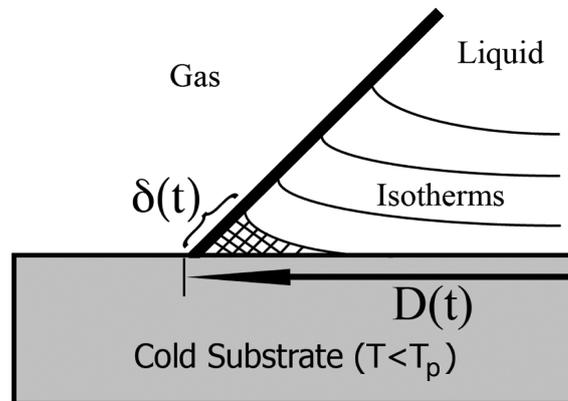


FIGURE 1.17 – Schéma de principe de l'arrêt de la ligne de contact avec le volume critique de solide dans le coin (Extrait de [TAVAKOLI et collab. \[2014\]](#))

1.5.3 La température critique dans le point triple

Dernièrement, [DE RUITER et collab. \[2017\]](#) ont étudié les premiers instants de l'étalement d'une unique goutte après la mise en contact sur un substrat de verre ou de cuivre, à température T_p , en dessous de la température de fusion $T_p < T_f$. Le liquide étudié est de l'Hexadecane ayant une température de fusion de $T_f = 18.2^\circ\text{C}$. Le substrat est refroidi à l'aide d'un module Peltier placé sous le verre ou le cuivre comme représenté sur la figure 1.18 (a). Dans les premiers instants, la goutte s'étale suivant un régime inertiel-capillaire avec pour moteur d'étalement, les forces capillaires qui imposent à la goutte un angle de contact faible. Ensuite, la dynamique est suivie d'un régime visqueux-capillaire dans lequel la ligne de contact obéit à la loi de Cox-Voïnov. La figure 1.18 (b) montre des images de la goutte au moment de l'arrêt par solidification à différentes températures de substrat. En effet, plus la température est basse plus la dynamique d'étalement est arrêtée tôt dans le temps, et plus le rayon à la base de la goutte solidifiée est petit.

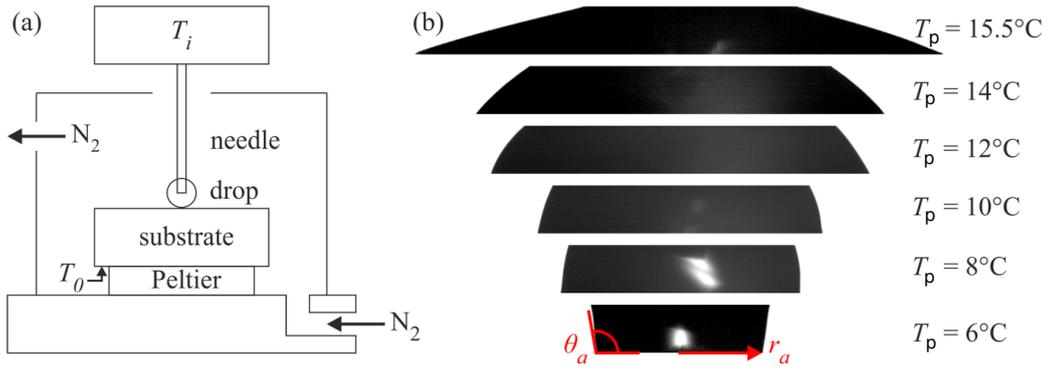


FIGURE 1.18 – a) Schéma du dispositif expérimental. b) Série d'images du rayon final d'une goutte d'hexadécane à différentes températures de substrat (Extrait de DE RUITER et collab. [2017]).

Pour prédire le rayon et l'angle d'arrêt de la ligne de contact, une condition de température critique dans le coin liquide est avancée. En effet, la vitesse de réarrangement des atomes en état cristallin dépend de la température du milieu s'écrivant linéairement pour une faible surfusion (typiquement quelques degrés) par la relation :

$$T_l - T_f = \frac{v_f}{k} \quad (1.38)$$

Avec T_l la température du liquide, T_f la température de fusion, v_{front} la vitesse du front de solidification et k le coefficient cinétique. Ainsi, proche du point triple, le réarrangement cristallin doit être plus rapide que la vitesse de la ligne de contact $v_{front} > v_{CL}$, pour pouvoir bloquer la dynamique et stopper l'étalement. L'hypothèse est que l'arrêt de la ligne de contact a lieu quand $v_{front} = v_{CL,a}$ où $v_{CL,a}$ est la vitesse d'arrêt, sachant que la température de la ligne de contact est égale à celle du substrat $T_{CL} = T_p$. La combinaison de ces hypothèses couplées à la loi de Cox-Voïnov et à l'équation 1.38 permet d'écrire un angle d'arrêt tel que :

$$\theta_a \propto \Delta T^{\frac{1}{3}} \quad (1.39)$$

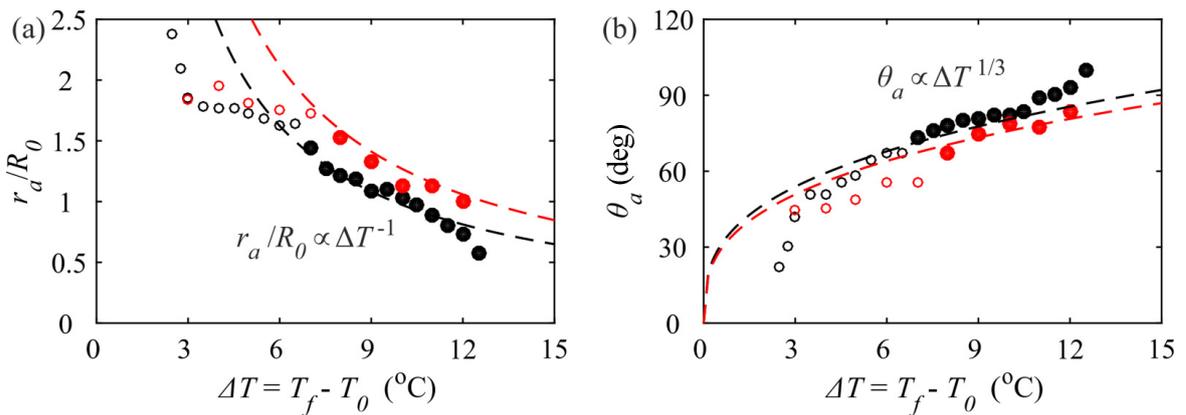


FIGURE 1.19 – Résultats expérimentaux du rayon et de l'angle d'arrêt de la ligne de contact avec en pointillé la condition d'arrêt de température critique pour $k = 0.011 m \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}$ (Extrait de DE RUITER et collab. [2017]).

La figure 1.19 montre une comparaison entre les résultats expérimentaux du rayon et de l'angle d'arrêt par rapport au modèle de température critique de l'étude en pointillé. Ce modèle s'adapte le mieux aux points expérimentaux pour une valeur de coefficient cinétique de $k = 0.011 m \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}$ qui est le seul paramètre ajustable.

1.6 Conclusions

L'essentiel des notions théoriques sur le mouillage, les lignes de contact et la solidification nécessaire à la compréhension de ce manuscrit a été présenté. L'étude d'une goutte s'étalant sur une surface froide et plus particulièrement d'une ligne de contact dynamique en présence de solidification à l'intérieur du liquide est un vaste problème, imparfaitement compris jusqu'à maintenant. La condition d'arrêt d'une goutte en étalement reste à établir clairement. Dans le prochain chapitre, nous proposons une nouvelle étude théorique de la condition d'arrêt d'une ligne de contact liquide sur une surface froide. Ce travail couple l'hydrodynamique et la thermique au voisinage de la ligne de contact, encore peu étudiées jusqu'à aujourd'hui.

1.7 Références

- ABLETT, R. 1923, «Xxv. an investigation of the angle of contact between paraffin wax and water», *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 46, n° 272, p. 244–256. [16](#)
- BLAKE, T. 1993, «Dynamic contact angles and wetting kinetics», *Wettability*, vol. 251. [19](#)
- BLAKE, T. et J. HAYNES. 1969, «Kinetics of liquidliquid displacement», *Journal of colloid and interface science*, vol. 30, n° 3, p. 421–423. [19](#)
- BLAKE, T. D. 2006, «The physics of moving wetting lines», *Journal of colloid and interface science*, vol. 299, n° 1, p. 1–13. [19](#)
- BLAKE, T. D. et K. J. RUSCHAK. 1997, «Wetting : static and dynamic contact lines», dans *Liquid film coating*, Springer, p. 63–97. [16](#), [19](#)
- BONN, D., J. EGGERS, J. INDEKEU, J. MEUNIER et E. ROLLEY. 2009, «Wetting and spreading», *Reviews of modern physics*, vol. 81, n° 2, p. 739. [19](#)
- CHAPLIN, M. 2011, «Water structure and science», . [21](#)
- COX, R. 1986, «The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. part 1. viscous flow», *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 168, p. 169–194. [16](#)
- DAVIS, S. H. 2001, *Theory of solidification*, Cambridge University Press. [12](#)
- DE GENNES, P. 1979, «Ecoulements viscosimétriques de polymères enchevêtrés», *Comptes rendus Hebd. Des. séances De. l'Académie Des. Sci. Série B*, vol. 288, p. 219–220. [16](#)
- DE GENNES, P., F. BROCHARD-WYART et D. QUERE. 2002, «Gouttes», *Bulles, Perles Ondes, Edition Berlin*. [12](#)
- DE GENNES, P., X. HUA et P. LEVINSON. 1990, «Dynamics of wetting : local contact angles», *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 212, p. 55–63. [16](#)
- DE GENNES, P.-G. 1985, «Wetting : statics and dynamics», *Reviews of modern physics*, vol. 57, n° 3, p. 827. [16](#)
- DE RUIJTER, M. J., T. BLAKE et J. DE CONINCK. 1999, «Dynamic wetting studied by molecular modeling simulations of droplet spreading», *Langmuir*, vol. 15, n° 22, p. 7836–7847. [16](#), [19](#)
- DE RUITER, R., P. COLINET, P. BRUNET, J. H. SNOEIJER et H. GELDERBLOM. 2017, «Contact line arrest in solidifying spreading drops», *Physical review fluids*, vol. 2, n° 4, p. 043 602. [12](#), [28](#), [29](#)
- DUSSAN, E. 1979, «On the spreading of liquids on solid surfaces : static and dynamic contact lines», *Annual Review of Fluid Mechanics*, vol. 11, n° 1, p. 371–400. [16](#)
- DUVIVIER, D., D. SEVENO, R. RIOBOO, T. BLAKE et J. DE CONINCK. 2011, «Experimental evidence of the role of viscosity in the molecular kinetic theory of dynamic wetting», *Langmuir*, vol. 27, n° 21, p. 13 015–13 021. [19](#)
- EGGERS, J. 2004, «Hydrodynamic theory of forced dewetting», *Physical review letters*, vol. 93, n° 9, p. 094 502. [16](#)
- DE GENNES, P.-G. 1986, «Deposition of langmuir-blodgett layers», *Colloid and Polymer Science*, vol. 264, n° 5, p. 463–465. [16](#)
- GLASSTONE, S., H. EYRING et K. J. LAIDLER. 1941, *The theory of rate processes*, McGraw-Hill. [19](#)

- GLICKSMAN, M., M. KOSS et E. WINSA. 1994, «Dendritic growth velocities in microgravity», *Physical review letters*, vol. 73, n° 4, p. 573. [24](#), [25](#)
- GLICKSMAN, M., R. SCHAEFER et J. AYERS. 1976, «Dendritic growth-a test of theory», *Metallurgical Transactions A*, vol. 7, n° 11, p. 1747–1759. [24](#), [25](#), [26](#)
- GLICKSMAN, M. E. 2011, «Thermal concepts in solidification», dans *Principles of Solidification*, Springer, p. 53–68. [12](#)
- GOLESTANIAN, R. et E. RAPHAËL. 2003, «Roughening transition in a moving contact line», *Physical Review E*, vol. 67, n° 3, p. 031 603. [20](#)
- GUYON, E., J.-P. HULIN, L. PETIT et C. D. MITESCU. 2001, *Physical hydrodynamics*, Oxford university press. [12](#)
- IVANTSOV, G. et collab.. 1947, «Gp ivantsov, dokl. akad. nauk sssr 58, 567 (1947).», dans *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, vol. 58, p. 567. [24](#)
- JOANNY, J. et P.-G. DE GENNES. 1984, «A model for contact angle hysteresis», *The journal of chemical physics*, vol. 81, n° 1, p. 552–562. [16](#), [20](#)
- LE GRAND-PITEIRA, N. 2006, *Ruissellement avec effets de mouillage : Gouttes et Méandres sur un plan incliné*, thèse de doctorat, Université Paris-Diderot-Paris VII. [17](#), [19](#), [21](#)
- PAPON, P., J. LEBLOND et P. H. MEIJER. 2002, *Physics of Phase Transitions*, Springer. [12](#), [22](#)
- PETROV, P. et I. PETROV. 1992, «A combined molecular-hydrodynamic approach to wetting kinetics», *Langmuir*, vol. 8, n° 7, p. 1762–1767. [16](#), [19](#)
- SCHIAFFINO, S. et A. A. SONIN. 1997a, «Molten droplet deposition and solidification at low weber numbers», *Physics of Fluids*, vol. 9, n° 11, p. 3172–3187. [12](#)
- SCHIAFFINO, S. et A. A. SONIN. 1997b, «Motion and arrest of a molten contact line on a cold surface : an experimental study», *Physics of fluids*, vol. 9, n° 8, p. 2217–2226. [12](#)
- SCHIAFFINO, S. et A. A. SONIN. 1997c, «On the theory for the arrest of an advancing molten contact line on a cold solid of the same material», *Physics of fluids*, vol. 9, n° 8, p. 2227–2233. [12](#), [27](#)
- SNOEIJER, J. H. et J. EGGERS. 2010, «Asymptotic analysis of the dewetting rim», *Physical Review E*, vol. 82, n° 5, p. 056 314. [18](#)
- TAVAKOLI, F., S. H. DAVIS et H. P. KAVEHPOUR. 2014, «Spreading and arrest of a molten liquid on cold substrates», *Langmuir*, vol. 30, n° 34, p. 10 151–10 155. [12](#), [28](#)
- TERAOKA, Y., A. SAITO et S. OKAWA. 2002, «Ice crystal growth in supercooled solution», *International Journal of Refrigeration*, vol. 25, n° 2, p. 218–225. [24](#)
- TILLER, W., K. JACKSON, J. RUTTER et B. CHALMERS. 1953, «The redistribution of solute atoms during the solidification of metals», *Acta metallurgica*, vol. 1, n° 4, p. 428–437. [24](#)
- VOINOV, O. 1976, «Hydrodynamics of wetting», *Fluid dynamics*, vol. 11, n° 5, p. 714–721. [16](#), [18](#)

Chapitre 2

Modèles sur les conditions d'arrêt d'une ligne de contact dynamique en solidification

Sommaire

1.1 Tension de surface	12
1.1.1 Définition	12
1.1.2 Pression de Laplace	13
1.1.3 Longueur Capillaire	13
1.2 Mouillage	14
1.2.1 Définition	14
1.2.2 Paramètre étalement : mouillage total et mouillage partiel	15
1.2.3 Loi de Young-Dupré	15
1.3 Angle de contact dynamique	16
1.3.1 Le modèle de De Gennes	16
1.3.2 Le modèle de Cox-Voinov	18
1.3.3 Le modèle moléculaire-hydrodynamique	19
1.3.4 Hystérésis de mouillage et influence sur la dynamique	20
1.4 Solidification	21
1.4.1 Les états et stabilité de la matière : critère de Gibbs-Duhem	21
1.4.2 Nucléation	22
1.4.3 Dynamique de solidification	23
1.5 État de l'art des différentes conditions d'arrêt d'une goutte en présence de solidification	27
1.5.1 L'angle de contact et la ligne quadruple	27
1.5.2 Le volume critique de solide dans le coin	28
1.5.3 La température critique dans le point triple	28
1.6 Conclusions	30
1.7 Références	31

Nous avons vu trois approches différentes qui tentent de modéliser la condition d'arrêt d'une ligne de contact dans le chapitre précédent. Aucune de celles-ci n'est pleinement satisfaisante. L'approche de Sonin semble prometteuse, mais les auteurs ont été contraints de la mener numériquement, via un code aux éléments finis. Ce code présente un problème interne de singularité thermique qui s'ajoute à la singularité hydrodynamique. Sur la figure 1.16, l'interface solide/liquide est supposée à la température de fusion T_f , et en même temps la surface solide « sèche » avant la ligne de contact, encore à la température T_p , doit satisfaire une condition de flux nul et non pas de température imposée. Sonin montre que cette singularité conduit à une divergence du gradient thermique à la ligne de contact et nécessite d'introduire une échelle de coupure, mésoscopique, d'origine indéterminée. Enfin, un défaut de l'approche de Sonin est de ne pas établir de connexion évidente avec les modèles standards hydrodynamiques du mouillage. Pour éviter la singularité, l'approche de Kavehpour suppose une distribution thermique inspirée du cas statique dans le liquide, dont le front de solidification coïncide avec une isotherme qui est perpendiculaire à la surface liquide (Figure 1.17). Ce modèle n'est pas satisfaisant car, si nous comprenons que cette situation statique est une condition compatible avec l'arrêt de la ligne de contact, comment le liquide va-t-il s'écouler dans un régime à haute vitesse, avant l'arrêt de la ligne de contact? De ce point de vue l'approche de Sonin a le mérite d'imaginer un écoulement du liquide qui s'oppose à la solidification complète du point triple. L'approche développée par De Ruyter résout d'une certaine façon ces paradoxes en supposant un retard à la solidification d'origine purement cinétique, et non pas thermodynamique comme la surfusion classique. Une situation d'écoulement est possible à basse température, où le critère d'arrêt est basé sur l'hypothèse que la température est minimale à la ligne triple. C'est donc en cet endroit que la solidification est censée arriver en premier. Il convient alors de comparer vitesse d'étalement et vitesse de propagation du front. En revanche, cette approche ne donne pas de critère dynamique ou mécanique du piégeage : quelque soit la forme du germe ou les conditions d'adhésion liquide/solide/substrat, l'étalement doit s'arrêter en suivant ce critère cinétique. D'autre part, un paramètre ajustable (le coefficient reliant vitesse du front de solidification et $T_f - T_p$), dont la valeur peut a priori dépendre de la forme du front, est nécessaire pour concorder avec les données.

Dans cette partie nous essayons de construire une approche en réutilisant l'idée de Sonin d'une sorte de ligne de contact quadruple, en supposant qu'à grandes échelles le modèle se raccorde qualitativement à la solution de Kavehpour. Nous complétons l'hydrodynamique du film par une condition thermique à la Stefan et nous explorons la stabilité de cette solution. Nous montrons qu'en dessous d'une certaine vitesse critique, il y a bien une possibilité d'arrêt de la ligne de contact avec une situation potentielle de « stick-slip », analogue au frottement solide. En résumé, la force de friction subie par la ligne augmente avec la vitesse, à haute vitesse, mais décroît à basse vitesse, ce qui peut conduire à une branche instable de « stick-slip ». Nous montrons enfin une comparaison avec les résultats expérimentaux disponibles en ajoutant une condition de retard à la solidification.

Dans ce chapitre, nous allons présenter deux modèles différents. Ces deux modèles sont basés d'une part sur l'approche énergétique de « De Gennes », et d'autre part sur le modèle continu de « Cox-Voïnov » adaptées à des lignes de contact dynamiques quadruples en présence de solidification. Ces deux modèles sont présentées dans la suite de ce chapitre.

2.1 Ligne de contact quadruple couplée à l'approche de de Gennes

Dans notre approche, nous supposons une ligne de contact dynamique en mouillage total partagée en 3 parties distinctes : d'échelle nanométrique, une zone de ligne quadruple dite de "Sonin", à forte dissipation visqueuse, et enfin, une zone dite de "Kavehpour" quasi statique où le front de solidification suit l'isotherme de fusion dans le volume de la goutte.

Dans ce chapitre, deux approches de lignes de contact dynamiques sont proposés dans la zone dite de "Sonin". Une approche inspirée du modèle de De Gennes fondée sur un bilan énergétique et une approche continue inspirée du modèle de Voïnov.

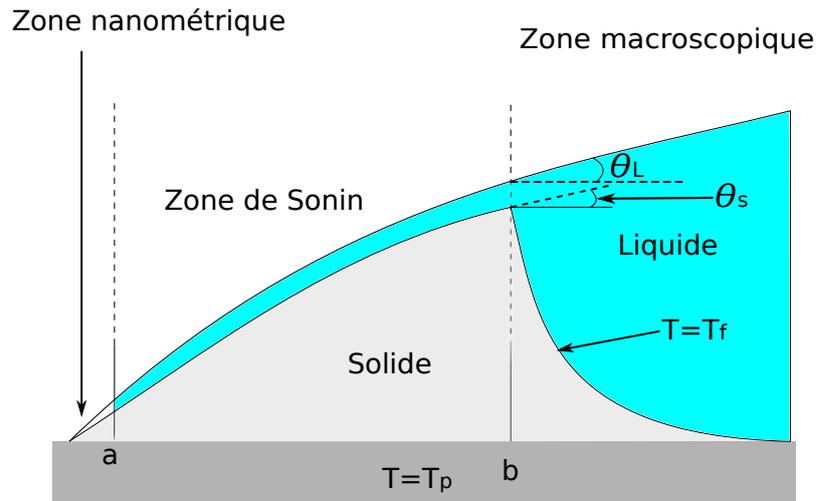


FIGURE 2.1 – Schéma de principe de la ligne de contact quadruple

Dans ce premier modèle, un bilan énergétique entre forces visqueuses dissipatrices et forces capillaires motrices inspiré du modèle de De Gennes est effectué au voisinage de la ligne de contact quadruple. Nous supposons que liquide et solide en contact l'un par rapport à l'autre forment tous les deux un coin qui ont la même pointe en commun.

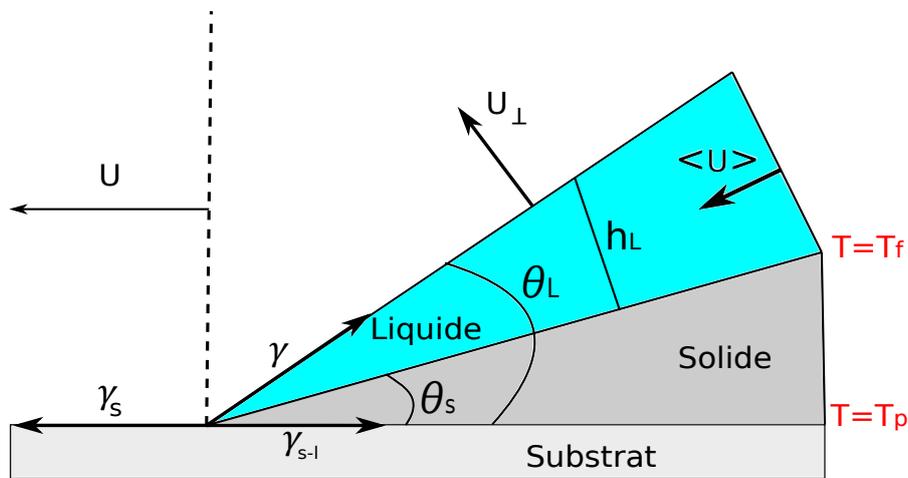


FIGURE 2.2 – Schéma de principe de la ligne de contact quadruple dans la partie de Sonin

2.1.1 Mouillage dynamique avec ligne de contact quadruple

Soit une surface libre d'angle apparent θ_L avançant à la vitesse U sur un substrat de température fixe inférieur à la température de fusion $T_p < T_f$. L'écoulement s'effectue alors dans la hauteur de liquide h_L et satisfait l'équation de continuité suivante :

$$\frac{\partial h_L}{\partial t} = \frac{\partial (h_L \langle U \rangle)}{\partial x} \quad (2.1)$$

Avec $\langle U \rangle$ la vitesse moyenne de l'écoulement dans la hauteur liquide. Nous ne supposons aucune déformation du coin liquide et de coin solide lesquels forment des dièdres parfaits permettant de réécrire l'équation de continuité 2.1 :

$$U_{\perp} \cos(\theta_L - \theta_s) = \langle U \rangle \tan(\theta_L - \theta_s) \quad (2.2)$$

Ici, U_{\perp} est la vitesse d'avancée normale à la surface libre du dièdre liquide laquelle peut s'écrire sous la forme $U_{\perp} = U \sin \theta_L$. Avec l'approximation des petits angles ($\tan(\theta_L - \theta_s) \simeq \theta_L - \theta_s$, $\cos(\theta_L - \theta_s) \simeq 1$, $\sin \theta_L \simeq \theta_L$), l'équation 2.2 permet de calculer la dissipation visqueuse dans le coin liquide. Dans ce cas, le modèle de De Gennes appliqué au coin liquide $\theta_L - \theta_s$ s'écrit :

$$\theta_L^2 - \theta_e^2 = \frac{6Ca\theta_L^2}{(\theta_L - \theta_s)^3} \log\left(\frac{b}{a}\right) \quad (2.3)$$

Dans un cas de mouillage total que nous supposons, l'angle de contact d'équilibre tend vers 0 ($\theta_e \rightarrow 0$). L'équation 2.3 de De Gennes adaptée à une ligne de contact quadruple se réécrit :

$$\theta_L = \theta_s + \left(6Ca \log\left(\frac{b}{a}\right)\right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.4)$$

a et b sont les longueurs de coupures correspondants respectivement aux limites à l'échelle nanométrique ($a \simeq 1 \text{ nm}$) proche du coin et une autre échelle que nous supposons d'ordre $b \simeq 1 \mu \text{ m}$.

Pour prédire le comportement des angles apparents θ_L de cette ligne de contact quadruple, la connaissance de l'angle solide θ_s est indispensable, lequel est la solution d'un problème de thermique. Cet angle est calculé et présenté dans la prochaine partie.

2.1.2 Équilibre thermique dans un coin de solide et conditions aux limites

Le flux de chaleur absorbé à l'interface liquide/solide par l'intermédiaire du substrat froid est le moteur du développement de l'angle solide dans le coin liquide. Afin de connaître ce flux, nous étudions l'équation de la chaleur pour connaître le champs thermique. La stationnarité et l'absence de convection supposée dans ce modèle nous permet d'écrire le Laplacien du champs thermique dans le solide, tel que :

$$\Delta T = 0 \quad (2.5)$$

L'équation 2.5 est résolue dans un coin d'angle solide θ_s avec deux conditions de température fixe sur chaque face de ce coin. Une face correspondant à l'interface substrat/solide est considérée comme étant à la température de plaque T_p et l'autre interface à la température de fusion T_f . Le laplacien est résolu dans une géométrie circulaire à deux dimensions de variables radiale r et angulaire ϕ , représentés sur la figure (2.3).

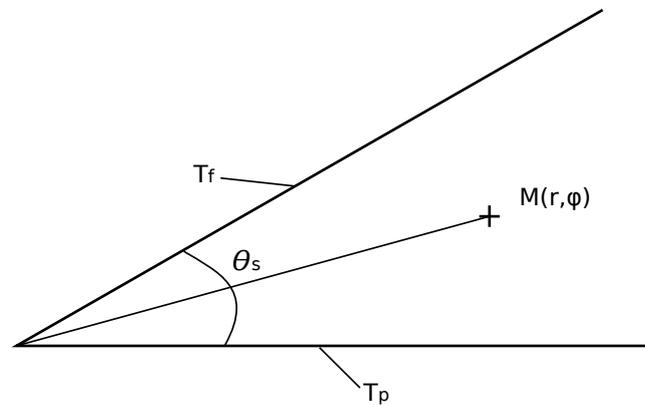


FIGURE 2.3 – Représentation schématique du coin en géométrie circulaire avec indication des conditions de température

En considérant les variables indépendantes, la méthode de séparation des variables permet de résoudre l'équation 2.5 :

$$T(r, \phi) = R(r)\Phi(\phi) = (a_0 + b_0 \ln r)(A_0 + B_0\phi) + (\alpha r^\nu + \beta r^{-\nu})(A \cos(\nu\phi) + B \sin(\nu\phi)) \quad (2.6)$$

$a_0, b_0, A_0, B_0, \alpha, \beta, A$ et B sont des constantes.

La température ne pouvant pas devenir infinie à proximité du coin nous posons $\beta = 0$. De plus, les différentes conditions limites $T(\phi = 0) = T_p$, $T(\phi = \theta_s) = T_f$ et $\frac{\partial T}{\partial r}(\phi=0) = \frac{\partial T}{\partial r}(\phi=\theta_s) = 0$ permettent d'obtenir à partir de l'équation 2.6 :

$$T(r, \phi) = T_p + \left(\frac{T_f - T_p}{\theta_s} \right) \phi + \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n r^{\frac{n\pi}{\theta_s}} \sin\left(\frac{n\pi\phi}{\theta_s} \right) \quad (2.7)$$

Dans un domaine proche du coin où, $r \rightarrow 0$, seuls les premiers termes de l'équation 2.7 sont importants et le champ de température s'écrit approximativement :

$$T(r \rightarrow 0, \phi) \simeq T_p + \left(\frac{T_f - T_p}{\theta_s} \right) \phi \quad (2.8)$$

Nous calculons le flux de l'interface supérieure (liquide/solide) à partir du champ de température 2.8 calculé précédemment. Le flux de cette face supérieure s'écrit :

$$J_s(r, \Phi = \theta_s) = -\frac{\kappa}{r} \frac{\partial T}{\partial \phi} = \kappa \frac{\Delta T}{r\theta_s} \quad (2.9)$$

Ce flux est considéré comme le moteur de la dynamique de solidification. La condition de Stefan permet d'estimer la dynamique du front à partir de ce flux et s'écrit :

$$J_s(\Phi = \theta_s) = \rho L U \sin \theta_s \quad (2.10)$$

Dans l'approximation des petits angles et à partir de l'équation 2.9, le flux moyen est calculé entre la distance nanométrique a et la distance b de l'équation 2.10 estimant l'angle θ_s du coin solide :

$$\theta_s \simeq \left(\frac{\kappa \Delta T}{\rho L U (b - a)} \log \frac{b}{a} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

Ainsi l'angle de contact apparent de la ligne de contact dynamique s'écrit en fonction des paramètres du système, comme :

$$\theta_L = \left(\frac{\kappa \Delta T}{\rho L U (b - a)} \log \frac{b}{a} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(6 C a \log \frac{b}{a} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.12)$$

L'angle apparent θ_L dépend donc de la température et de la vitesse d'avancée de la ligne de contact apparente U . Cet angle est tracé sur la figure 2.4 en fonction de la vitesse d'avancée U et pour différent ΔT correspondants à l'écart de température du substrat en dessous du point de fusion du liquide. Notons que pour un $\Delta T = 0$, l'angle de la pente du solide θ_s est nul et nous retrouvons le modèle de De Gennes. Dans les autres cas en présence d'une phase solide $\Delta T > 0$, le comportement de θ_L suit deux régimes différents. Dans un premier régime de vitesse U élevée, l'angle apparent θ_L augmente avec la vitesse et semble suivre une loi similaire au modèle de De Gennes. Dans un autre régime de faible vitesse U , ce même angle augmente quand la vitesse de la ligne de contact diminue correspondant à une situation instable de la ligne de contact. Les deux régimes sont séparés par un angle minimum à une vitesse notée U^* . Dans ce modèle, les forces capillaires qui déplacent la ligne de contact sont égales et opposées à la force de friction. Pour $U > U^*$, ces forces augmentent avec U , pour $U < U^*$, elles diminuent avec U . Par analogie au frottement solides [BAUMBERGER et CAROLI [2006]; HESLOT et collab. [1994]], le domaine $U < U^*$ est instable et donne lieu à un « stick-slip ». Nous admettons la vitesse critique d'arrêt de la ligne de

contact par solidification comme étant le minimum de la fonction $\theta_L(U^*)$ à la jonction des deux régimes.

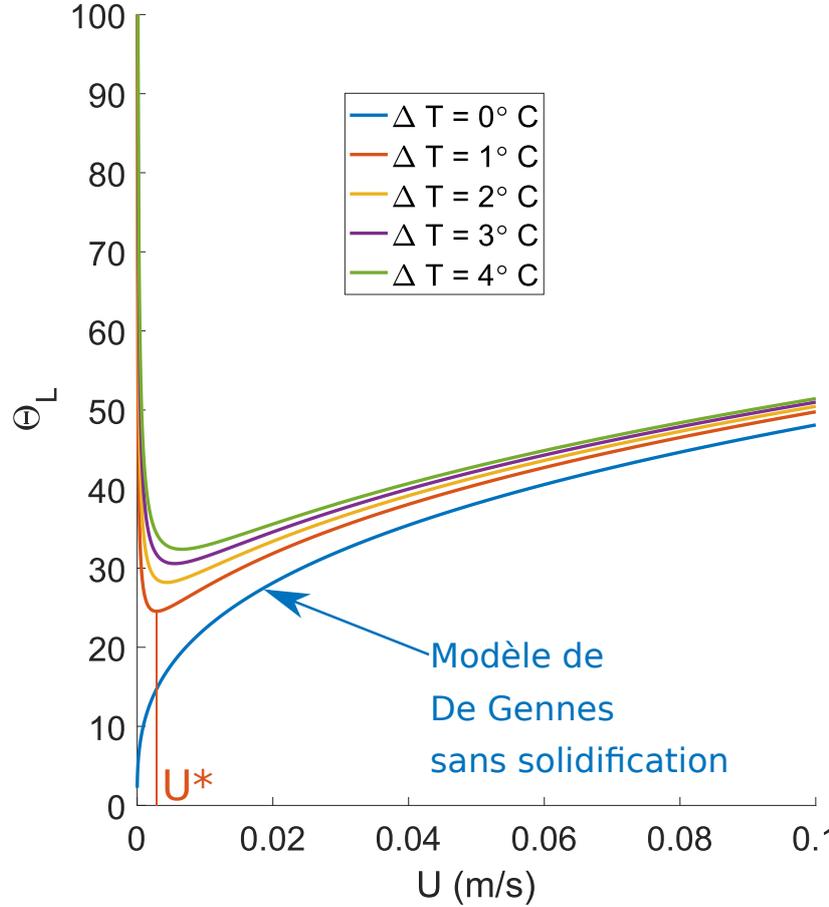


FIGURE 2.4 – Angle dynamique d'avancée apparent en fonction de la vitesse ($a = 1\text{ nm}$ et $b = 10\mu\text{m}$)

2.1.3 Vitesse et angle d'arrêt

La vitesse critique admise dans le chapitre précédent est calculée à partir du minimum de la fonction de l'angle apparent $\frac{\partial\theta_L}{\partial U} = 0$. Ce minimum de θ_L donne une vitesse critique U^* dépendant des différents paramètres du liquide et de l'écart de température ΔT :

$$U^* = \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{6}{5}} \left(\frac{6\eta}{\gamma}\right)^{-\frac{2}{5}} \left(\frac{k\Delta T}{\rho L(b-a)}\right)^{\frac{3}{5}} \left(\log\frac{b}{a}\right)^{\frac{1}{5}} \quad (2.13)$$

Cette vitesse critique correspond à l'arrêt de la ligne de contact dynamique et suit une loi $U^* \simeq \Delta T^{\frac{3}{5}}$. Notons que la vitesse critique U^* est différente de la loi linéaire $V \simeq \Delta T$ proposée par **DE RUITER et collab. [2017] (1.38)**.

L'équation 2.13 combinée à l'équation 2.12 conduit à une estimation de l'angle d'arrêt θ_a :

$$\theta_a = \left(\left(\frac{3}{2}\right)^{-\frac{2}{5}} + \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{2}{5}} \right) \left(\frac{6\eta\kappa\Delta T}{\gamma\rho L(b-a)}\right)^{\frac{1}{5}} \left(\log\frac{b}{a}\right)^{\frac{2}{5}} \quad (2.14)$$

Dans ce modèle, l'angle d'arrêt θ_a dépend de la température suivant une loi $\theta_a \simeq \Delta T^{\frac{1}{5}}$. Par conséquent et de façon similaire à la vitesse critique, la loi de l'angle d'arrêt en fonction de la température est différente de celle postulée par De Ruiter qui propose un angle d'arrêt suivant une loi en $\theta_a = \Delta T^{\frac{1}{3}}$.

Dans la prochaine partie, nous proposons une comparaison de notre modèle avec les mesures de De Ruiter et de Kavehpour.

2.1.4 Résultats du modèle comparés aux données de De Ruiter et Kavehpour

Ce modèle de ligne de contact prévoit une loi d'angle d'arrêt θ_a en fonction de la température et dépend de deux paramètres correspondant à l'échelle nanométrique a et une longueur micrométrique b . Ne connaissant pas la valeur de b nous l'avons fait varier de $0.1\mu\text{m}$ à $16.1\mu\text{m}$. Sur la figure 2.5, une comparaison entre la prédiction de l'angle d'arrêt du modèle quadruple pour différents paramètres b et les données expérimentales des angles d'arrêts de De Ruiter (cercle) et Kavehpour (croix) en décalant les courbes d'un hystérésis d'environ 2°C .

Ce décalage est suggéré par les observations suivantes : nous remarquons dans les données expérimentales l'absence de points expérimentaux dans une gamme de température ΔT comprise entre 0°C et 2°C . Ainsi, la prédiction de l'angle d'arrêt de notre modèle mise en avant sur la figure 2.5 intègre donc cette hystérèse. La première donnée mesurée dans l'expérience de De ruiter correspond au décalage d'hystérèse que nous avons intégré dans notre modèle d'une valeur de $\Delta T = 2.46^\circ\text{C}$. Nous pensons que cet hystérésis de solidification correspond au faible taux de nucléation du liquide dans la goutte comparé au temps d'étalement de la goutte. En effet pour de très faibles surfusions ΔT , le temps caractéristique pour une nucléation devient très grand comparé aux temps caractéristiques des expériences de l'étalement d'une goutte.

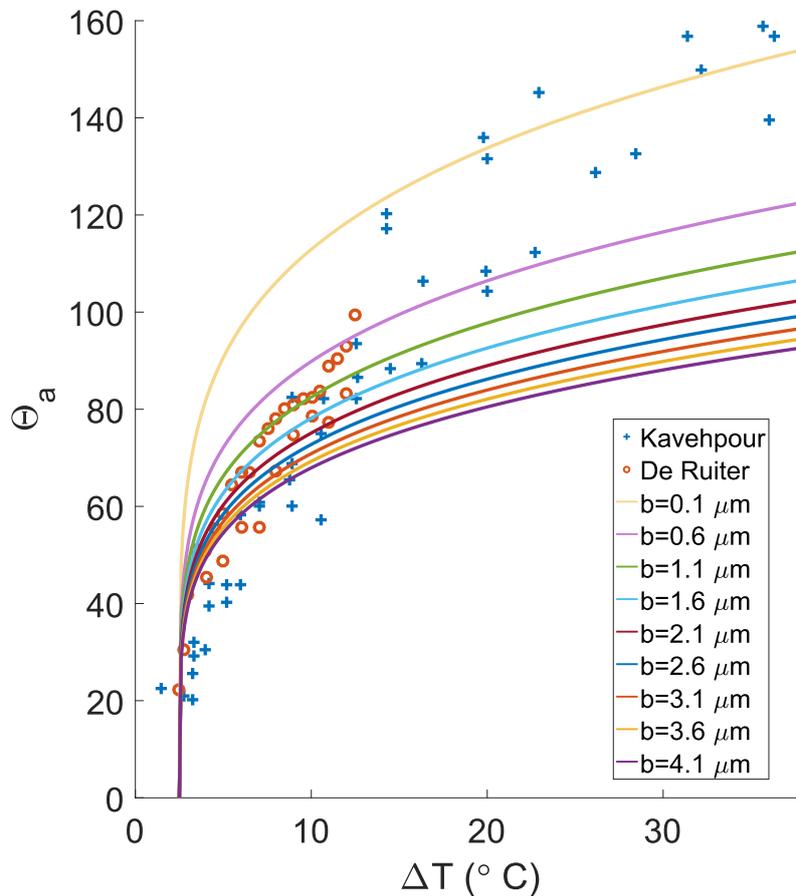


FIGURE 2.5 – Résultats de l'angle d'arrêt θ_a en fonction de l'écart de température de la plaque ΔT pour différents paramètres b comparés aux mesures expérimentales de De ruiter (cercle rouge) et de Kavehpour (croix bleu)

En admettant cet hystérésis en température, notre modèle permet une prédiction relativement acceptable des angles d'arrêts θ_a pour des longueurs de coupure b semblant correspondre aux données expérimentales, mais avec des valeurs de plus en plus petites de b pour des ΔT de plus en plus grands.

2.2 Ligne de contact quadruple couplée à l'approche de Cox-Voïnov

Dans un deuxième temps, une approche dynamique et continue de la ligne quadruple est développée dans la zone dite de « Sonin » à partir du modèle de Voïnov. En opposition au bilan énergétique dans un dièdre parfait du modèle de De Gennes, la courbure de l'interface liquide/gaz est prise en compte et elle est le moteur de la dynamique, dans le film liquide sur le solide.

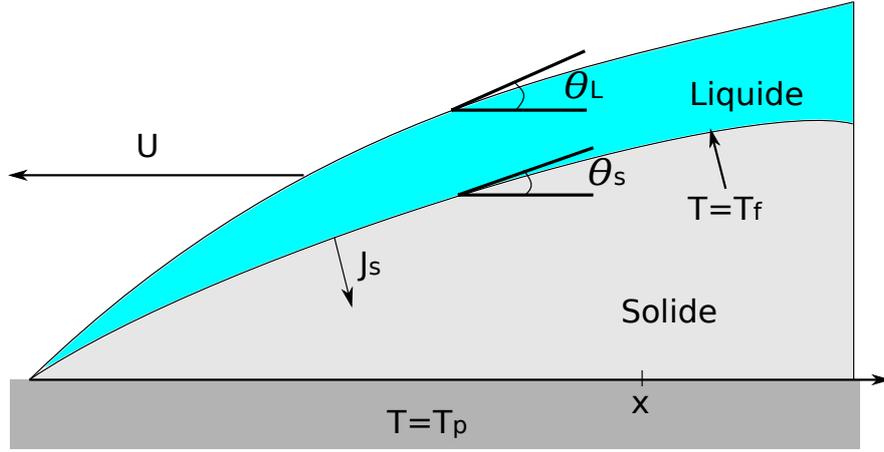


FIGURE 2.6 – Schéma de principe de l'approche continue de la ligne de contact dynamique quadruple

2.2.1 Approche de Voïnov d'une ligne de contact en présence de solidification

Soit une ligne de contact liquide $\theta_L - \theta_s$, qui avance sur un front solide. L'ensemble solide et liquide avance à la vitesse U . Par ailleurs, nous faisons l'hypothèse d'une faible courbure du solide ainsi qu'une faible pente de l'angle liquide θ_L . La loi de Tanner, pour un liquide en faible pente donne l'angle relatif à une distance x du coin, qui s'écrit :

$$\left(\theta_L - \theta_s\right)^3 = 9Ca \log \frac{x}{a} \quad (2.15)$$

La faible courbure du solide nous permet d'approximer le flux à l'interface liquide/solide de la même manière que dans un coin droit, comme calculé précédemment 2.10. À une distance x du coin, le flux s'exprime :

$$\theta_s(x) = \left(\frac{\kappa\Delta T}{\rho LUx}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.16)$$

Contrairement au premier modèle dans lequel les dièdres liquides et solides sont parfaits ce qui permet de moyenner le flux entre les longueurs a et b , l'angle θ_s dépend de la distance au coin x . La combinaison des équations 2.15 et 2.16 conduit à une loi de l'angle apparent θ_L dépendant de la distance x au coin et s'écrit :

$$\theta_L(x) = \left(\frac{\kappa\Delta T}{\rho LUx}\right)^{\frac{1}{2}} + \left(9Ca \log \frac{x}{a}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.17)$$

L'angle apparent θ_L est tracé sur la figure 2.7 pour les distances $a = 1\text{nm}$ et $x = 10\mu\text{m}$ identiques à la première approche permettant la comparaison entre les deux modèles.

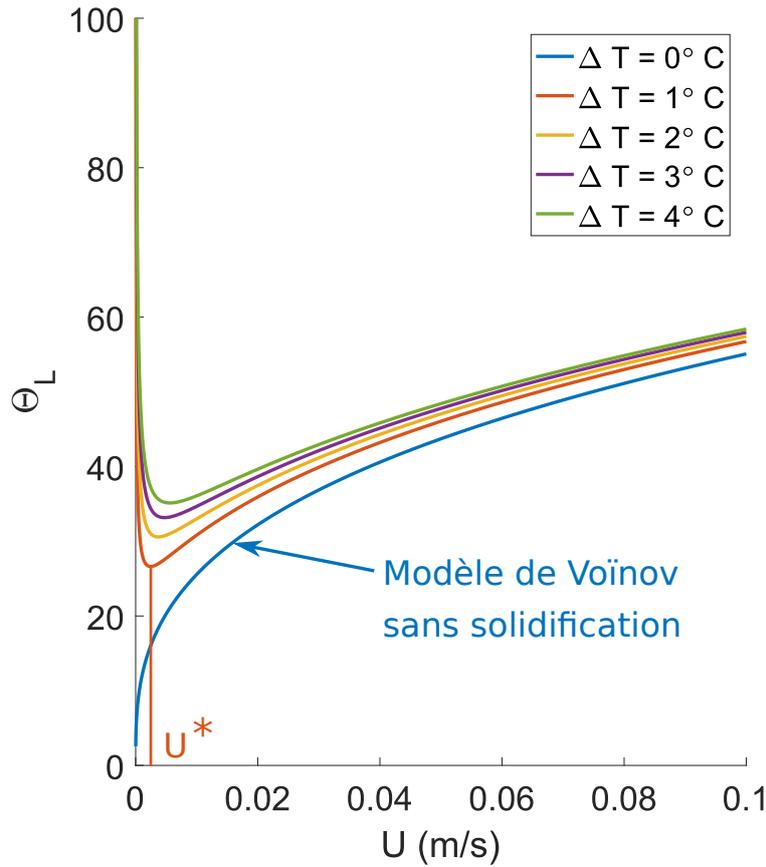


FIGURE 2.7 – Angles d'avancés apparent en fonction de la vitesse dans l'approche continue ($a = 1\text{nm}$ et $b = 10\mu\text{m}$)

Dans l'approche continue, l'évolution de l'angle apparent θ_L est aussi constituée d'un régime instable à faible vitesse et d'un régime stable à haute vitesse. Cette approche continue a une évolution de θ_L très similaire au modèle énergétique avec une dépendance des différents paramètres du système. Plus particulièrement, la dépendance au paramètre ΔT est identique. De plus, si $\Delta T = 0$ il n'y pas de formation de solide ce qui implique un angle solide $\theta_s = 0$. Dans ce cas particulier, nous remarquons la continuité du modèle avec la loi de Voïnov sans solidification correspondant à la courbe bleu du graphe 2.7.

Identiquement à l'approche précédente, nous supposons que la vitesse critique d'arrêt U^* de la ligne de contact est définie à la jonction entre les deux régimes, calcul développé dans la prochaine section.

2.2.2 Vitesse d'arrêt et angle d'arrêt de la ligne de contact dans l'approche continue

Le minimum de l'angle apparent $\frac{\partial \theta_L}{\partial U} = 0$ de la fonction 2.17 conduit à la vitesse critique supposée dépendant des différentes propriétés du liquide et de la température. Cette vitesse s'écrit :

$$U^* = \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{6}{5}} \left(\frac{6\eta}{\gamma} \log \frac{x}{a}\right)^{-\frac{2}{5}} \left(\frac{k\Delta T}{\rho L b}\right)^{\frac{3}{5}} \quad (2.18)$$

Dans cette approche continue, cette vitesse critique U^* suit la même loi en température $U^* \simeq \Delta T^{\frac{3}{5}}$ que le bilan énergétique mis en avant précédemment. Par contre, la dépendance en fonction de l'échelle en $\log \frac{x}{a}$ diffère légèrement d'un facteur $\simeq \log \frac{b}{a}^{\frac{3}{5}}$ de la vitesse critique de l'équation 2.13.

Une prédiction de l'angle d'arrêt θ_a en fonction de la température du substrat est donnée par la combinaison des équations 2.17 et 2.18 donné par :

$$\theta_a = \left(\left(\frac{3}{2} \right)^{-\frac{3}{5}} + \left(\frac{3}{2} \right)^{\frac{3}{5}} \right) \left(\frac{9\eta\kappa\Delta T}{\gamma\rho Lb} \log \frac{x}{a} \right)^{\frac{1}{5}} \quad (2.19)$$

L'angle d'arrêt prédit par l'équation 2.19 est tracé sur la figure 2.8 en fonction de la température et comparé aux données expérimentales de la littérature. Nous supposons que la mesure de l'angle apparent s'effectue à la distance b correspondant à la limite entre la zone de « Kavehpour » et la zone de « Sonin », du schémas 2.1. Plusieurs courbes théoriques sont tracées pour différentes longueurs $x = b$ allant de $0.01\mu\text{m}$ à $0.81\mu\text{m}$. De façon similaire au premier modèle, cet angle suit la même loi d'angle $\theta_a = \Delta T^{\frac{1}{5}}$. La prédiction de l'angle d'arrêt est raisonnable avec une distance caractéristique comprise entre $b = 0.11\mu\text{m}$ et $b = 0.31\mu\text{m}$ pour les données de De Ruiter pour un ΔT entre 0 et 13°C . Nous constatons, comme dans le modèle énergétique précédent, une dérive des longueurs de coupures b de plus en plus petites pour que le modèle corresponde aux données expérimentales, pour les ΔT de plus en plus élevés.

Dans cette approche, le même hystérésis en température que dans le modèle précédent a été introduit à $\Delta T = 2.46^\circ\text{C}$ du premier point du jeu de données de De Ruiter.

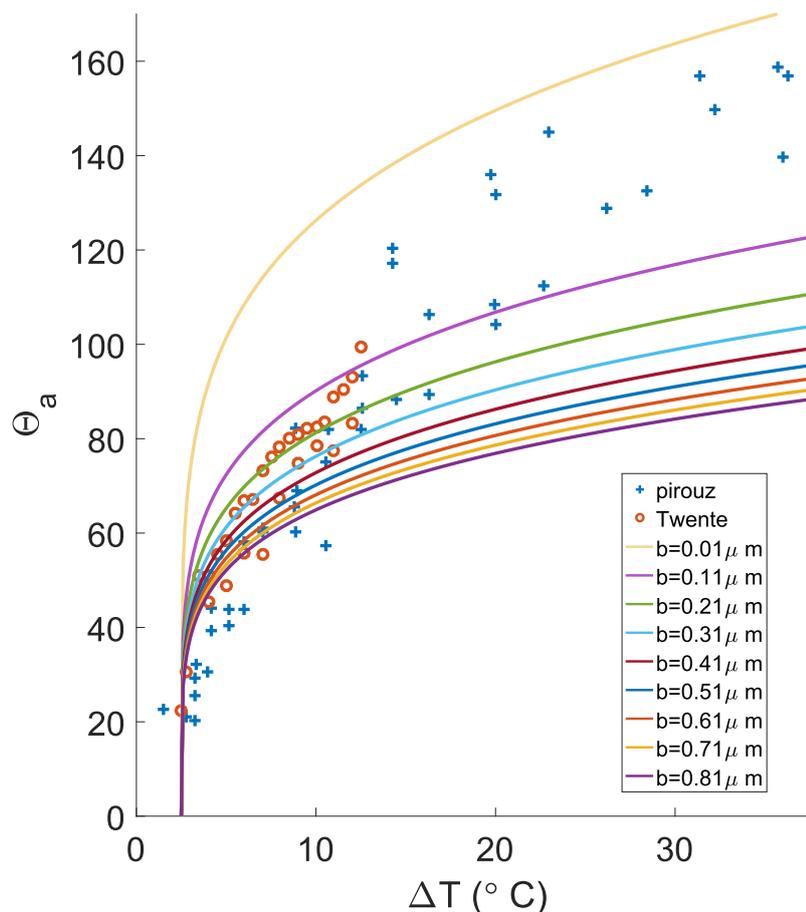


FIGURE 2.8 – Angle d'arrêt apparent de la ligne de contact en fonction de différentes températures dans l'approche continue ($a = 1\text{nm}$) à différentes distance b du coin comparé avec les données de De Ruiter et de Kavehpour

Cette approche permet aussi une prédiction acceptable des angles d'arrêt θ_a des lignes de contact mais à des longueurs de coupures b différentes du premier modèle. Nous proposons dans la prochaine section une comparaison entre ces deux approches.

2.3 Comparaison des angles d'arrêts entre l'approche continue et le bilan énergétique

Une comparaison entre l'approche de De Gennes et de Voïnov pour des distances de coupures b ayant les mêmes ordres de grandeurs de coupures montrées par SCHIAFFINO et SONIN [1997] est proposée sur la figure 2.9, afin de pouvoir comparer et discuter de la validité des deux approches et de la théorie de Sonin.

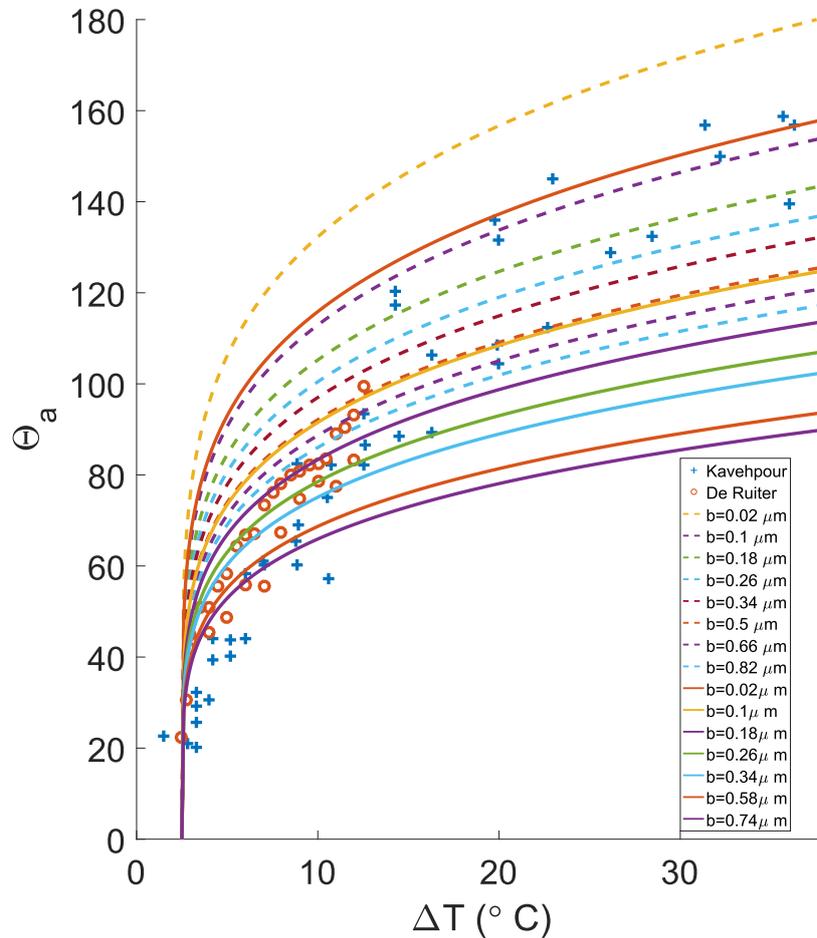


FIGURE 2.9 – Comparaison de la prédiction du modèle continu (trait plein), du modèle énergétique (trait pointillé) et des données expérimentales

Le modèle continu est en deçà du modèle énergétique à longueur de coupure b identique. Ainsi ces deux approches donnent des longueurs de lignes quadruples dite de « Sonin » légèrement différentes. Le modèle continu est celui qui prédit le mieux les angles d'arrêt à faible ΔT pour les longueurs de coupures calculées par Sonin (SCHIAFFINO et SONIN [1997]) lequel dépend de la température. D'après Sonin, pour un $\Delta T \simeq 7^\circ\text{C}$ la longueur de coupure vaut $b = 0.77\mu\text{m}$ correspondant directement au meilleur paramètre pour prédire l'angle à cette température, d'après l'approche continue. Par contre, pour un $\Delta T \simeq 34^\circ\text{C}$ la longueur de coupure vaut $b = 0.12\mu\text{m}$ correspondant directement au meilleur paramètre pour prédire l'angle à cette température d'après l'approche énergétique. Au delà de ces différences, les deux modèles ont en fait le même contenu physique et le fait de retrouver les mêmes résultats, nous conforte dans l'idée qu'un comportement assez robuste et raisonnable a été mise en évidence.

2.4 Conclusions

Dans ce chapitre, deux modèles différents de lignes de contact sont développés dans une zone micrométrique de l'angle liquide. À partir de deux approches de lignes de contact dynamiques assez différentes, nous prédisons les angles d'arrêt d'une ligne triple venant de la solidification du liquide. Les deux modèles prévoient la même tendance d'angle d'arrêt avec un léger décalage en fonction de la température du substrat qui se trouve être en accord avec les données expérimentales de la littérature.

La condition d'arrêt de la ligne de contact semble venir d'une vitesse critique de celle-ci en dessous de laquelle le liquide solidifie. Entre la théorie de **DE RUITER et collab. [2017]** et nos modèles développés dans ce chapitre, une différence de comportement d'échelle apparaît. En effet, une condition de vitesse critique suivant la loi $U^* = \kappa\Delta T$ a été mise en avant dans la littérature alors que nos modèles prévoient une vitesse de ligne de contact $U^* = \kappa\Delta T^{\frac{3}{5}}$. Nos deux modèles prédisent des angles d'arrêt en fonction d'un certain nombre de paramètres physiques mais aussi de deux longueurs de coupure. Pour l'instant, le choix de la valeur des deux longueurs de coupure est encore à découvrir et sûrement dépendant de la différence de la température ΔT .

Dans le prochain chapitre, une expérience nouvelle de ligne de contact dynamique sur un substrat froid avec présence de solidification est présentée afin de déterminer le critère ainsi que le mécanisme de piégeage de la ligne de contact liquide. Comme nous le verrons, la situation sera plus compliquée que prévu, nos conditions expérimentales étant très différentes de celles de de Ruiter et Kavehpour.

2.5 Références

- BAUMBERGER, T. et C. CAROLI. 2006, «Solid friction from stick–slip down to pinning and aging», *Advances in Physics*, vol. 55, n° 3-4, p. 279–348. [37](#)
- DE RUITER, R., P. COLINET, P. BRUNET, J. H. SNOEIJER et H. GELDERBLOM. 2017, «Contact line arrest in solidifying spreading drops», *Physical review fluids*, vol. 2, n° 4, p. 043 602. [38](#), [45](#)
- HESLOT, F., T. BAUMBERGER, B. PERRIN, B. CAROLI et C. CAROLI. 1994, «Creep, stick-slip, and dry-friction dynamics : Experiments and a heuristic model», *Physical review E*, vol. 49, n° 6, p. 4973. [37](#)
- SCHIAFFINO, S. et A. A. SONIN. 1997, «On the theory for the arrest of an advancing molten contact line on a cold solid of the same material», *Physics of fluids*, vol. 9, n° 8, p. 2227–2233. [43](#), [44](#)

Chapitre 3

Étude expérimentale d'une ligne de contact dynamique en présence de solidification

Sommaire

2.1	Ligne de contact quadruple couplée à l'approche de de Gennes	34
2.1.1	Mouillage dynamique avec ligne de contact quadruple	35
2.1.2	Équilibre thermique dans un coin de solide et conditions aux limites	36
2.1.3	Vitesse et angle d'arrêt	38
2.1.4	Résultats du modèle comparés aux données de De Ruiter et Kavehpour	39
2.2	Ligne de contact quadruple couplée à l'approche de Cox-Voïnov	40
2.2.1	Approche de Voïnov d'une ligne de contact en présence de solidification	40
2.2.2	Vitesse d'arrêt et angle d'arrêt de la ligne de contact dans l'approche continue	41
2.3	Comparaison des angles d'arrêts entre l'approche continue et le bilan énergétique	43
2.4	Conclusions	45
2.5	Références	46

3.1 Étude expérimentale d'une ligne de contact dynamique sur un substrat froid

Dans ce chapitre, nous étudions expérimentalement la dynamique de la ligne de contact sur un substrat à température T_p plus basse que la température de solidification du liquide T_f . Cette étude propose de déterminer expérimentalement un critère de blocage par solidification induisant un accrochage de la ligne triple sur le substrat. Le substrat se déplace à vitesse constante U_s tandis que la goutte est accrochée par le haut, à un tube injectant du liquide pour maintenir la goutte en pont capillaire. Dans une certaine gamme de vitesses du substrat et de différences de température $\Delta T = T_p - T_f$, la solidification peut induire un accrochage de la ligne de contact sur le substrat. L'accrochage se produit quand la vitesse du substrat U_s est plus petite qu'une valeur critique U_c et conduit à une dynamique discontinue de « stick-slip » de la ligne de contact tandis que pour des vitesses assez élevées de ligne de contact, le mouvement demeure continu. La dynamique « stick-slip » apparaît quand le front solide qui présente une structure dendritique, rattrape la ligne de contact de la goutte en cours d'étalement en avancée. L'étude de ce régime de « stick-slip » est entreprise pour différentes vitesses de substrat U_s , différentes températures T_p et différents débits d'injection Q . Ce travail permet d'établir un diagramme de phase des régimes dynamiques de la goutte et de mettre en évidence la dépendance de la vitesse critique U_c avec la différence de température ΔT , entre la température du substrat et celle de solidification du liquide. Au moyen d'un autre dispositif, des mesures de vitesses de front de solidification sont par ailleurs menées. Ces résultats sont cohérents avec un mécanisme de cinétique de surfusion où le front de solidification suit une tendance mesurée et prédite par la théorie de fronts de croissance de solidification de dendrites de type aiguille.

3.1.1 Dispositif expérimental

L'expérience consiste à stabiliser un pont liquide sur un substrat en mouvement maintenu à température T_p en dessous du point de fusion du liquide T_f . La surface choisie est un wafer de silicium qui présente des propriétés de surface parfaitement définies. Pour éviter des phénomènes parasites de condensation de vapeur d'eau, le liquide a été choisi en fonction de sa température de fusion. Nous avons opté pour des alcanes linéaires, pentadecane ($C_{15}H_{32}$) et hexadecane ($C_{16}H_{34}$) dont les propriétés sont résumées dans le tableau 3.1. Les températures de fusion sont respectivement de 8.5°C et 18.2°C , permettant d'opérer dans des conditions de températures ambiantes. Pour éviter ou limiter la condensation de l'eau atmosphérique sur le substrat, nous injectons de l'air sec dans une enceinte dans laquelle le wafer de silicium est placé. Par ailleurs, il est aussi important de préciser que les deux liquides utilisés présentent un très faible degré de surfusion.

Pour concilier observations claires et reproductibles, nous opérons dans des conditions de mouillage partiel avec un faible hystérésis. Le substrat est chimiquement traité par greffage d'une monoligne (SAM) de fluorosilane de faible énergie : 1H,1H,2H,2H perfluorodécyltrichlorosilane, noté PFTS dans ce manuscrit. Ce greffage par liaison covalente est connu pour assurer un revêtement mécaniquement et chimiquement robuste et durable. Un wafer avec un nouveau revêtement est remplacé dès que le précédent wafer montre des signes de vieillesse sur le substrat. Les deux liquides ont un angle critique statique de reculée de $\theta_r = 23^\circ$ et d'avancée $\theta_a = 66^\circ$ mesurés indépendamment de la température.

Le liquide est alimenté par une aiguille de diamètre $d = 2$ mm, maintenue à une distance de 2 mm au dessus du substrat. Le débit du liquide Q est contrôlé par un pousse seringue (Harvard Apparatus référence : 55-3333), formant un pont capillaire continu entre l'aiguille et le substrat. Afin d'assurer que l'injecteur et le substrat restent connectés par le liquide, les valeurs de Q sont choisies dans une certaine gamme, qui dépend de la vitesse du substrat U_s et de la température ΔT . Si Q est trop petit le pont capillaire se casse et si Q est trop grand, il n'y a pas de régime permanent de la ligne de contact.

La température du wafer T_p est imposée par une cellule Peltier contrôlée par un régulateur Arduino avec une précision de $\pm 0.25^\circ\text{C}$. La gamme de différence de température $\Delta T = T_f - T_p$

	$C_{16}H_{34}$ (Liquid)	$C_{16}H_{34}$ (Solid)	$C_{15}H_{32}$ (Liquid)	$C_{15}H_{32}$ (Solid)
μ (Pa.s)	0.003	-	0.003	-
ρ_m (kg/m ³)	774	833	774	786
γ (N/m)	0.028	-	0.026	-
C_p (J/kg/K)	2310	1800	2200	2170
α (m ² /s)	$8.4 \cdot 10^{-8}$	$1.0 \cdot 10^{-7}$	$1.05 \cdot 10^{-7}$	$1.05 \cdot 10^{-7}$
k (W/m/K)	0.15	0.15	0.18	0.18
\mathcal{L} (J/kg)	$2.3 \cdot 10^5$	$2.3 \cdot 10^5$	$1.6 \cdot 10^5$	$1.6 \cdot 10^5$

TABLEAU 3.1 – Propriétés physiques de l'hexadecane et du pentadecane à l'état liquide et solide.

est de 0.25°C à 5°C. Pour éviter toutes les perturbations extérieures, le substrat et l'injecteur sont placés dans une boîte de plexiglas transparente. La température du liquide avant injection, l'air ambiant et l'injecteur sont gardés à une température de 20 – 21°C.

Le wafer, la cellule Peltier, l'injection d'air sec et la boîte transparente sont placés sur une platine de translation (Newport Universal Motion Controller ESP 300) comme illustré sur la figure 3.1. Ceci nous permet de contrôler la vitesse du substrat dans une gamme de 0.01 mm/s à 100 mm/s. L'aiguille d'injection est fixe dans le référentiel du laboratoire. Le dessus de la goutte reste accroché à l'aiguille, la vitesse du substrat par rapport au laboratoire est aussi la vitesse d'avancée du liquide dans le référentiel du substrat. Une vue de côté de la goutte est enregistrée à l'aide d'une caméra (IDS, ref : UI-306XCP-M), et un écran est éclairé à l'arrière par une lumière froide avec un col de cygne.

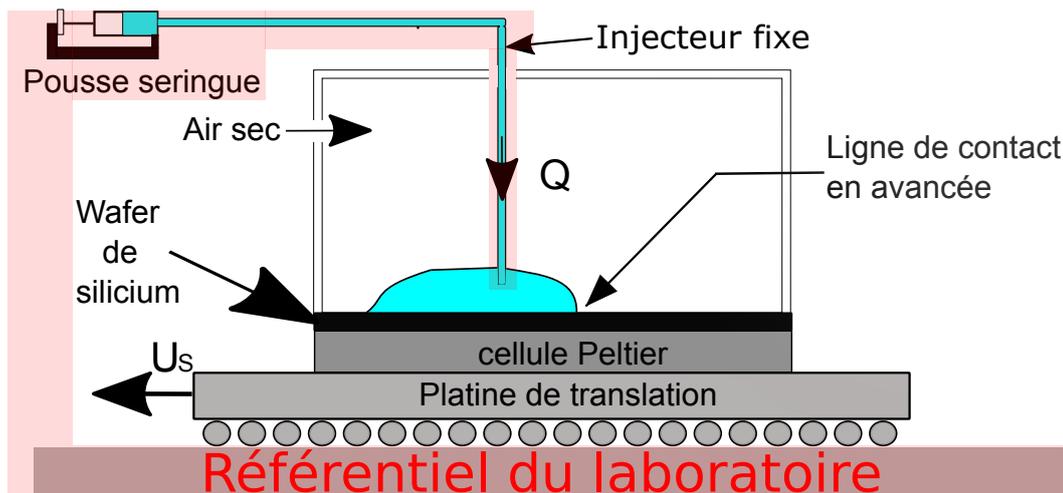


FIGURE 3.1 – Schéma du dispositif expérimental. Les parties avec un fond arrière en rouge sont fixe dans le référentiel du laboratoire

3.1.2 Observation des dynamiques

La dynamique d'étalement est étudiée pour différentes différences de températures entre le substrat et la température de fusion ΔT et cela à débit constant Q . À ΔT et Q fixés, nous avons

étudié la ligne de contact dynamique dans le référentiel du laboratoire pour différentes vitesses de substrat U_s par l'intermédiaire de la platine de translation. Pour chaque parcours, nous enregistrons l'ensemble de la dynamique d'avancée de la ligne de contact, la forme de la surface libre et le front de solidification. Le substrat est nettoyé avec de l'éthanol et séché entre chaque parcours de l'expérience. De nouvelles séries de parcours sont effectuées pour chaque ΔT .

Pour chaque valeur de ΔT , il existe une vitesse critique de translation de la platine où le mouvement de la ligne triple passe d'une dynamique continue vers une dynamique de répétition d'avancée-bloquée appelée ici « stick-slip ». Pour de faibles ΔT et des vitesses de substrat U_s suffisamment élevées, l'avancée de la ligne de contact est continue et reste à la même position dans le référentiel du laboratoire. Pour des ΔT élevés et de faibles vitesses U_s , nous observons une discontinuité de la dynamique. Ce mouvement de « stick-slip » coïncide avec les expériences où nous observons le front de solidification atteindre la ligne triple dans le régime « stick-slip ». La vitesse d'avancée U dans la fenêtre d'observation peut aussi prendre des valeurs non nulles allant de $U = 0$ à $U \gg U_s$. La détermination des vitesses critiques $U_c(\Delta T)$ définit la transition, laquelle est limitée pour d'assez faibles valeurs de ΔT , typiquement en dessous de 5°C , dû à la valeur maximale pouvant atteindre la platine de translation (100 mm/s), mais aussi, à la taille finie du wafer de silicium. En effet, pour des vitesses élevées la durée des expériences est plus faible et la ligne de contact ne peut atteindre un régime stable.

L'influence du débit d'injection Q sur une gamme allant de $Q = 50 \mu\text{l/s}$ à $Q = 40000 \mu\text{l/s}$ a été explorée. L'ensemble des mesures effectuées sur cette gamme de débit montre que le débit d'injection a peu d'influence sur le processus d'étalement en régime d'étalement continu ou en « stick-slip ».

La forme de la surface libre du liquide montre aussi deux différents comportements qui dépendent du régime. La forme reste stable dans le régime continu tandis qu'elle fluctue significativement durant le régime de « stick-slip ». La valeur de l'angle θ_a augmente fortement et elle est suivie d'une relaxation. Inversement, θ_a reste presque constant dans le régime continu.

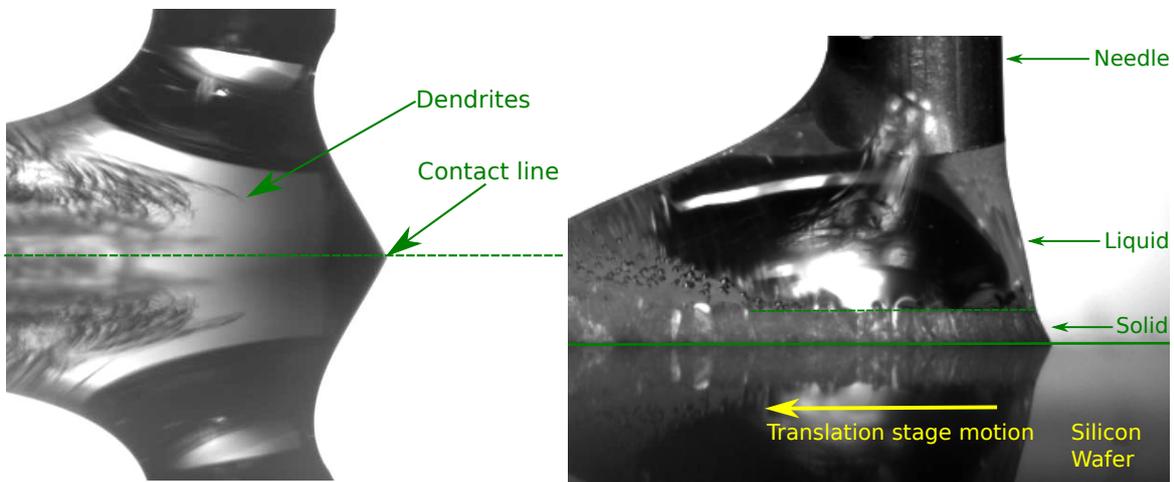


FIGURE 3.2 – Formes typiques de gouttes proches de la ligne de contact d'avancée dans le régime continu (Gauche : $\Delta T = 0.25^\circ\text{C}$, $U_s = 0.8\text{mm/s}$, $Q = 200\mu\text{l/s}$) et dans le régime « stick-slip » (droite : $\Delta T = 2^\circ\text{C}$, $U_s = 1\text{mm/s}$, $Q = 100\mu\text{l/s}$). Dans la deuxième situation, le front solide rattrape la ligne d'avancée. Dans les deux cas, et dans les prochaines images, le substrat bouge de la droite vers la gauche. La ligne verte représente le substrat en dessous de laquelle l'image est réfléchi

La figure 3.2 montre un exemple d'une vue de coté de l'avancée de la ligne de contact à vitesse de plaque U_s et petit ΔT . Dans cette situation, le liquide glisse le long du substrat et nous observons un front de solidification qui reste en arrière de la ligne de contact. La séquence montre un comportement transitoire qui dure quelques secondes après la mise en mouvement du substrat. Ensuite, la ligne de contact atteint un état stationnaire. À l'intérieur du liquide, nous remarquons qu'au cours des quelques secondes de la transition, le front de solidification recule par rapport à

la ligne de contact.

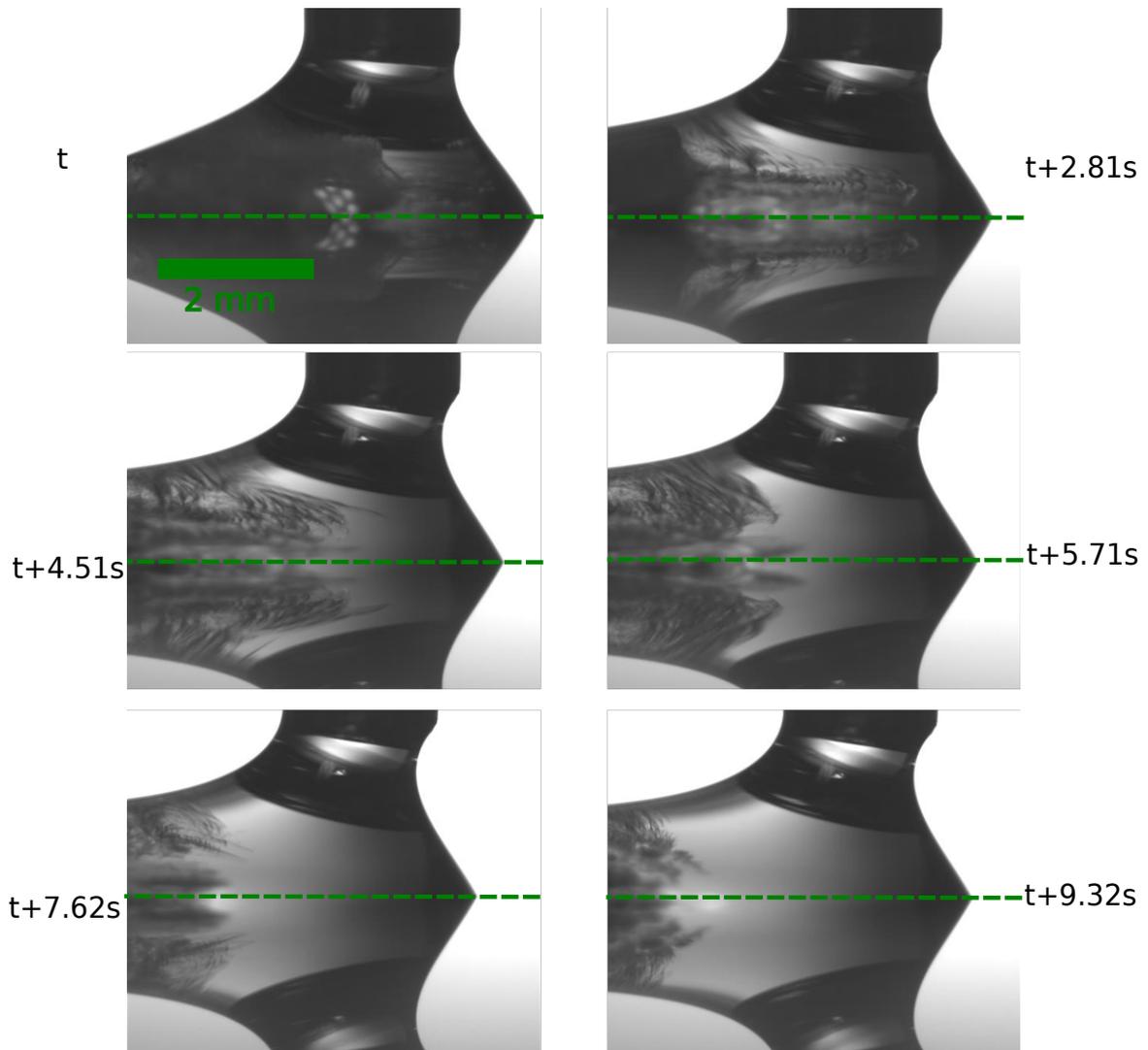


FIGURE 3.3 – Séquence d’une expérience sur un comportement transitoire d’une goutte dans une dynamique continue sur un substrat en mouvement ($\Delta T = 0.25^\circ\text{C}$, $U_s = 0.8\text{mm/s}$, $Q = 200\mu\text{l/min}$). Le front solide s’éloigne visiblement du front de la ligne de contact liquide. La goutte liquide et la position de la ligne de contact atteignent un état stable.

Dans une situation de dynamique continue, après le régime transitoire, il y a stabilisation de la ligne de contact à une position $X \approx X_0$ dans le référentiel du laboratoire. À partir de cet instant, l’angle de contact reste stable tout au long de l’expérience bien que d’inévitables petites fluctuations dues aux imperfections du substrat sont observées.

Si la vitesse du substrat décroît en dessous d’une vitesse U_c pour une différence de température ΔT constante, nous observons une dynamique de « stick-slip » et un comportement transitoire qui est maintenant illustré par une séquence typique sur la figure 3.4. Le front solide, en arrière de la ligne de contact liquide, rattrape celle-ci et induit un blocage de la ligne de contact pendant quelques instants. Le substrat ayant un mouvement continu, le liquide se décroche du front solide induisant une courte phase d’accélération de la ligne de contact dans la fenêtre d’observation durant laquelle $U \gg U_s$.

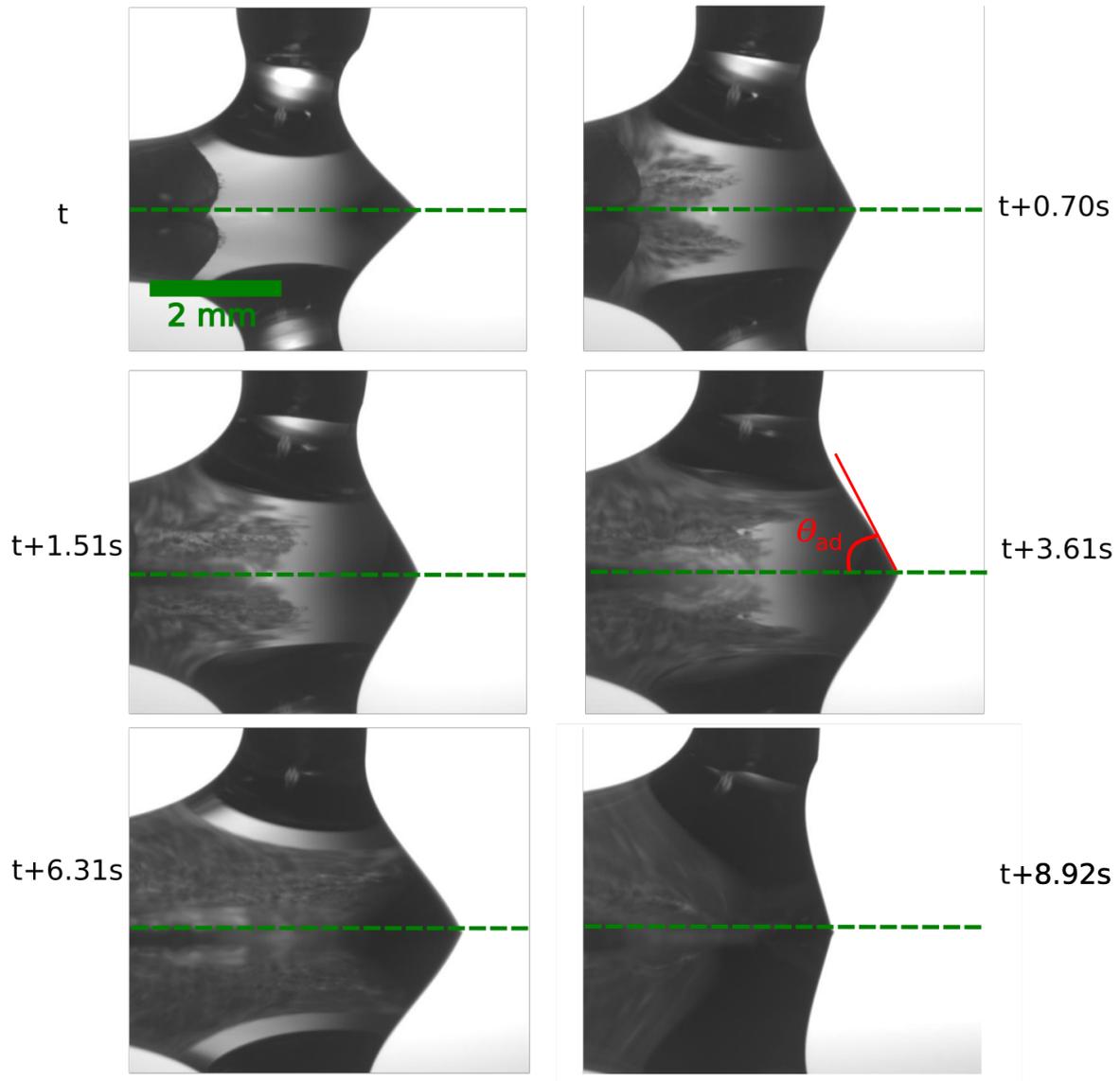


FIGURE 3.4 – Séquence d'un comportement transitoire d'une goutte dans un régime dynamique discontinu (stick-slip) sur un substrat en mouvement ($\Delta T = 0.75^\circ\text{C}$, $U_s = 0.5\text{mm/s}$, $Q = 500\mu\text{l/min}$). Le front solide visible à l'intérieur du liquide rattrape la ligne de contact puis accroche celle-ci conduisant à l'arrêt de la ligne de contact et augmentant l'angle de contact.

La durée typique entre chaque événement de glissement (« slip ») varie de 1 à 15 secondes en fonction des conditions expérimentales. La durée des phases « stick » est généralement plus longue que celles des phases « slip ». La figure 3.5 montre un comportement typique de la position de la ligne de contact $X - X_0$ et de l'angle de contact d'avancé θ_a dans le régime stick-slip.

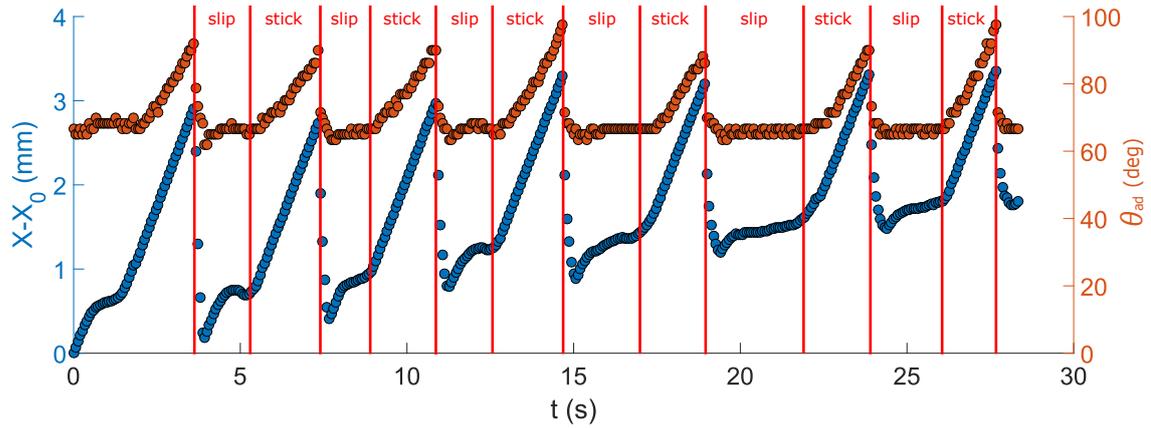


FIGURE 3.5 – Dynamique de l'angle de contact θ_a d'avancée et de la position relative de la ligne de contact ($X-X_0$) en fonction du temps, pour de l'hexadecane, sur quelques événements de « stick-slip » ($\Delta T = 0.75^\circ\text{C}$, $U_s = 1\text{mm/s}$, $Q = 1100\mu\text{l/min}$)

3.1.3 Diagramme des différents régimes

Dans un diagramme $U_c(\Delta T)$, nous avons construit les domaines occupés par chacun des deux régimes. Nous mesurons le seuil de vitesse U_c pour différents ΔT , en opérant à ΔT fixe, sur toute une gamme de vitesses de platine U_s . La valeur de U_c retenue dès les premières occurrences de blocage de l'avancée de ligne de contact, après contrôle que l'accrochage n'est pas dû à une poussière présente sur la surface.

La figure 3.6 montre le résultat, pour l'hexadecane (rouge) et le pentadecane (bleu). Pour les deux liquides étudiés, la vitesse critique suit une loi de puissance avec comme meilleur fit l'exposant suivant :

$$U_c = a\Delta T^{2.65} \quad (3.1)$$

Sur cette figure, les mesures de vitesses maximales du front de solidification sont représentées en cercles pleins avec un dispositif expérimental indépendant qui sera décrit ci-après (3.13 et 3.14). Les barres d'erreurs sont les incertitudes de la température du substrat, dont la meilleure précision est de $\pm 0.25^\circ$. Le préfacteur a vaut à 1.075 pour le pentadecane et 1.587 pour l'hexadecane.

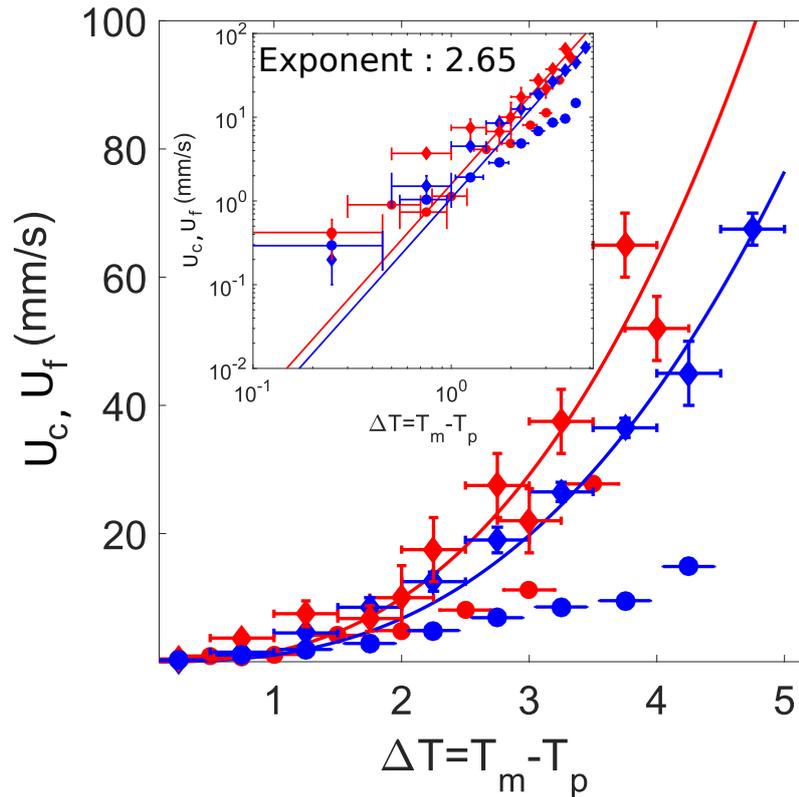


FIGURE 3.6 – Vitesse critique U_c en fonction de ΔT pour le pentadecane (losange bleu) et de l'hexadecane (losange rouge). Les cercles rouges et bleus sont les mesures directes du front de solidification dans une expérience annexe (expérience détaillée dans la section suivante). Les traits rouges et bleus représentent le meilleur ajustement en loi de puissance $U_c \propto \Delta T^{2.65}$

3.1.4 Étude fréquentielle du régime stick-slip

Nous faisons maintenant l'étude près du seuil en dynamique « stick-slip ». En premier lieu, nous enregistrons la vitesse relative entre la ligne de contact et le substrat en fonction du temps pour plusieurs événements de « stick-slip ». Un exemple typique est montré sur la figure 3.7, où la vitesse $\langle U \rangle$, moyennée sur 7 événements de « stick-slip », est représentée en fonction de $(t - t_0)$, le temps après chaque début de glissement. Nous définissons les phases de « stick » comme le moment où la vitesse de la ligne de contact (ou la moyenne $\langle U \rangle$) est égale à $-U_s$. Sur le graphe 3.7, nous indiquons par une flèche la partie verte correspondant à une phase de « slip » et la partie blanche une phase de « stick ». Nous observons expérimentalement que $\langle U \rangle$ passe soudainement de $\langle U_s \rangle$ (ici 1 mm/s) à une vitesse plus élevée (environ 30 mm/s). La durée de la phase de glissement (environ une demi seconde dans notre exemple) est généralement plus courte que la phase d'accrochage (environ 3 secondes). Durant la phase de « stick », le solide formé accroche le liquide à la ligne de contact tandis que la platine de translation continue d'être en mouvement. Par conséquent, l'angle apparent (i.e. formé entre le liquide et le substrat horizontal) augmente avec le temps jusqu'à atteindre une valeur critique. Nous notons aussi que l'angle critique mesuré ne peut pas être relié à la vitesse maximale mesurée sur la figure 3.7 par la loi de Cox-Voïnov. En effet, un angle de l'ordre de 90° doit conduire à une vitesse de ligne de contact de l'ordre de 150 mm/s selon la théorie de Cox-Voïnov. Nous avons clairement mesuré des vitesses maximales en dessous. Ainsi, l'inertie est non négligeable dans ces phénomènes et nous sommes en dehors du champs de travail de Cox-Voïnov, c'est une raison qui nous a conduit à l'étude du dernier chapitre (gouttes vibrées).

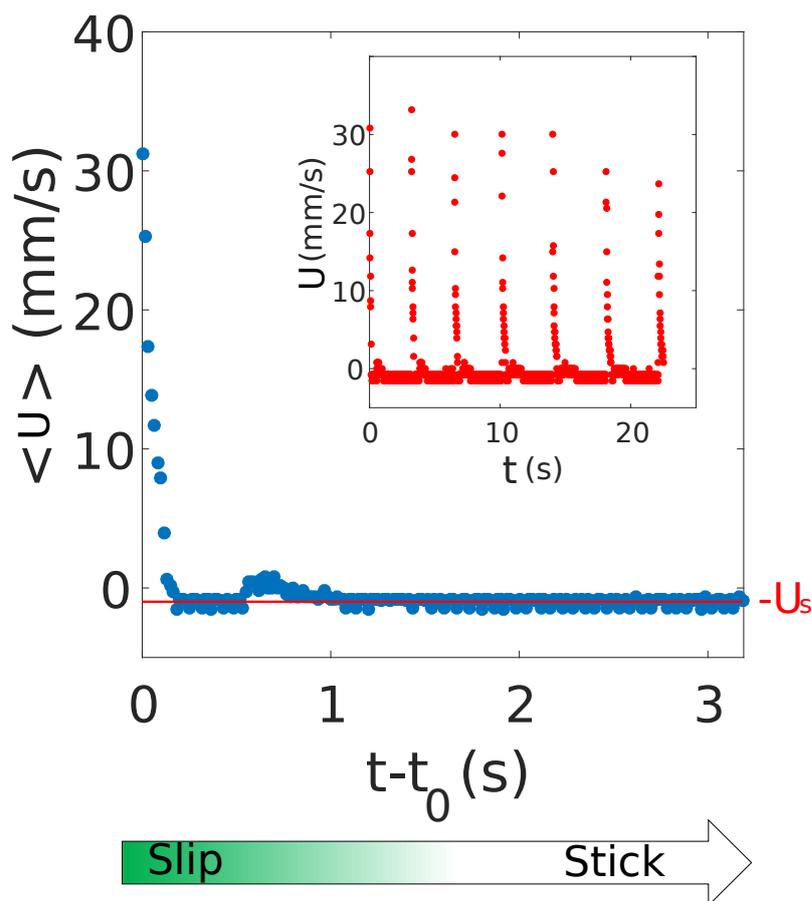


FIGURE 3.7 – Vitesses relatives de l'avancée de la ligne de contact en fonction du temps $(t - t_0)$, avec t_0 l'événement qui initie le glissement. La vitesse est moyennée sur 7 événements de « stick-slip » consécutifs lesquels sont représentés dans le graphe inséré ($\Delta T = 0.75^\circ\text{C}$, $U_s = 1 \text{ mm/s}$, $Q = 1100 \mu \text{ l/min.}$)

Sur la figure 3.8, nous représentons pour différentes valeurs de ΔT , les temps caractéristiques des différentes phases du régime « stick-slip » (relaxation, blocage et glissement) en fonction de $U^* = \frac{U_c - U}{U_c}$. Les temps de relaxation et de glissement semblent constants en fonction de la vitesse contrairement aux temps de blocage. De plus globalement, les temps caractéristiques deviennent de plus en plus petits avec l'augmentation de ΔT .

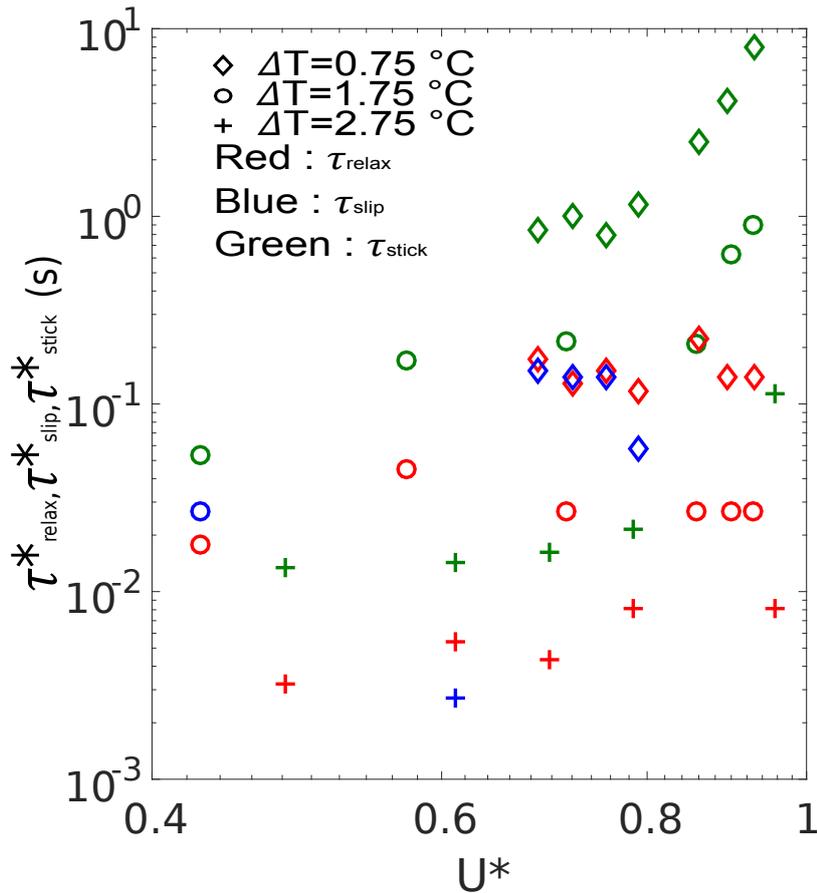


FIGURE 3.8 – Temps caractéristiques de relaxation, blocage « stick » et glissement « slip » en fonction de $U^* = \frac{U_c - U}{U_c}$, pour différentes températures $\Delta T = 0.75, 1.75$ et 2.75°C

3.1.5 Angle critique de décrochage

Durant la phase de « stick », le solide formé accroche le liquide à la ligne de contact tandis que la platine de translation continue de bouger. Par conséquent, l'angle augmente avec le temps jusqu'à atteindre une valeur critique (figure 3.5). Nous avons enregistré l'angle critique θ_c pour lequel le liquide se décroche du solide et commence à avancer en avant du front solide. Les valeurs θ_c obtenues dans l'état stationnaire sont représentées sur la figure 3.9 en fonction de la vitesse U_s . Pour différents ΔT et pour deux liquides, θ_c varie dans une gamme allant de 60 à 105 degrés.

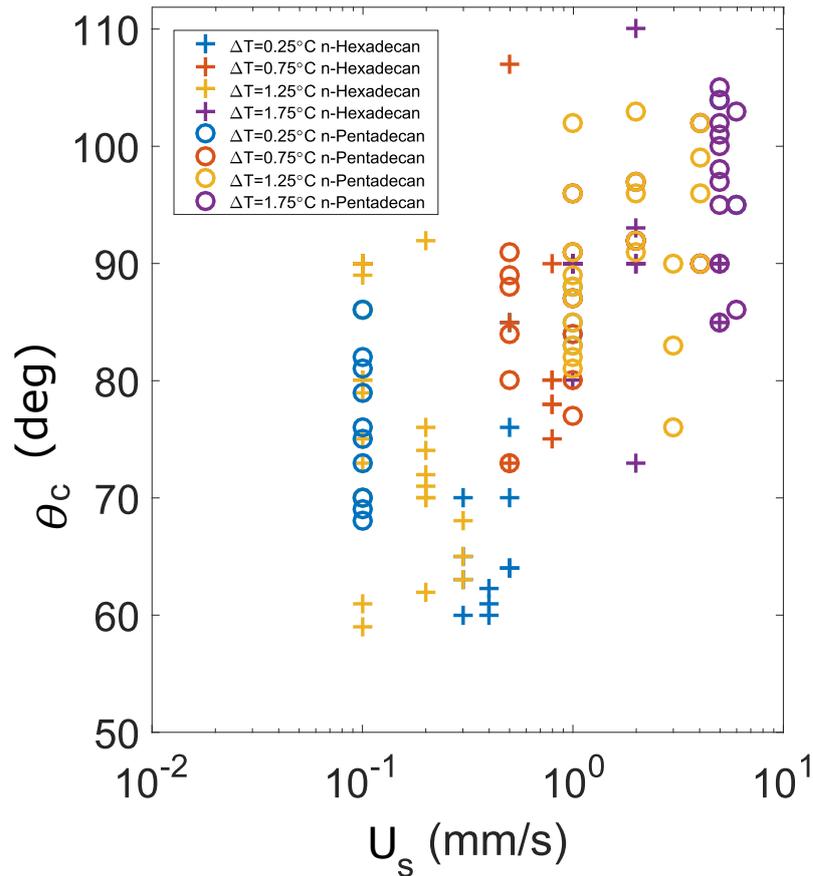


FIGURE 3.9 – Les angles critiques avant le glissement en fonction de U_s , pour différents ΔT pour les deux liquides.

3.1.6 Influence du débit d'injection

Nous gardons Q dans une certaine gamme pour que le substrat et l'injecteur restent connectés et nous regardons l'influence de Q sur la dynamique de « stick-slip ». Nous remarquons que le débit Q a peu d'influence sur le seuil de $U_c(\Delta T)$. Ce résultat suggère que le liquide injecté à température ambiante n'a pas d'influence sur les transferts de chaleur et sur l'écoulement dans la région du substrat où l'accrochage s'effectue. Pour cette analyse, nous avons aussi étudié l'influence du débit Q sur la dynamique du régime de « stick-slip ». En enregistrant et en analysant la dynamique pour différents Q , nous observons qu'il n'y a pas de changements significatifs de dynamique. Nous avons extrait la fréquence moyenne de « stick-slip », définie comme l'inverse du temps entre deux événements de glissement. Ces fréquences mesurées sont représentées en fonction du débit Q sur la figure 3.10 pour trois valeurs de vitesses et un même ΔT . Les fréquences changent peu avec le débit Q mais augmentent avec la vitesse U_s . Ceci confirme que Q est un paramètre d'importance secondaire dans les expériences, et par conséquent nous allons étudier l'influence de U_s .

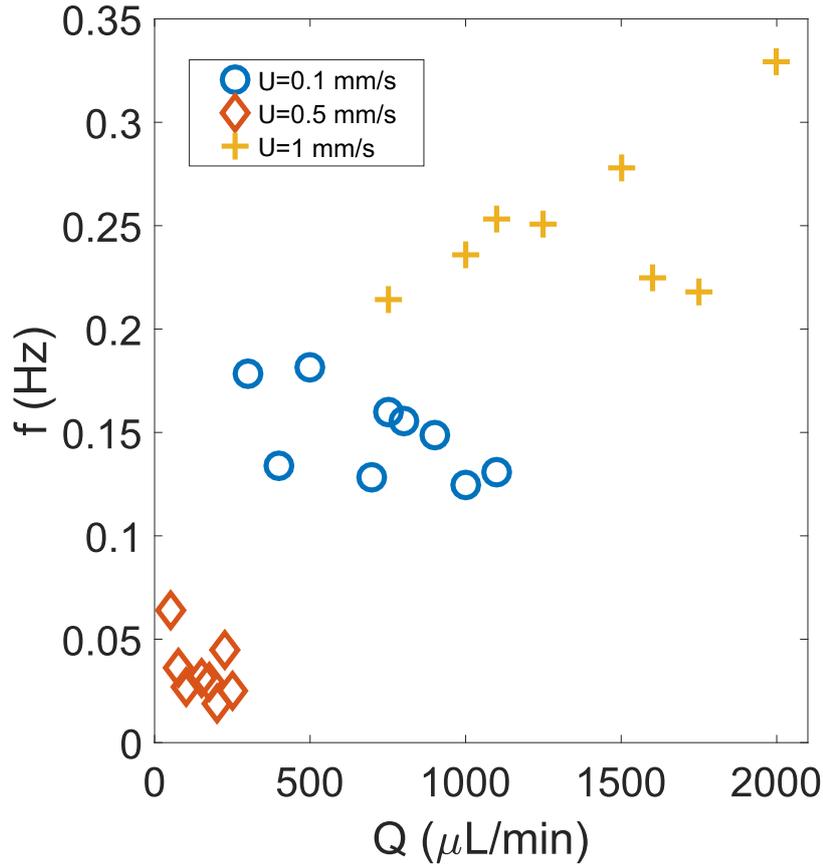


FIGURE 3.10 – Fréquences de « stick-slip » en fonction du débit Q pour différents $\Delta T = 0.75^\circ\text{C}$ et pour trois valeurs de vitesses de substrat

3.1.7 Fréquence de stick-slip

La figure 3.11 montre la dépendance de la fréquence de « stick-slip » en fonction de la vitesse du substrat U_s pour trois valeurs de ΔT , le graphique inséré étant tracé en fonction de $U_c - U_s$. L'obtention de ces fréquences se fait par moyennage d'une séquence « stick-slip » obtenue et effectuée sur une longueur de 40 mm le long du substrat. La gamme de vitesse est fixée dans la gamme du régime « stick-slip », sous le seuil de U_c dépendant de ΔT . L'augmentation de f avec U_s suit une loi à tendance linéaire, laquelle suggère qu'il y a une longueur typique de saut dans la phase de glissement $l_j = \frac{U_s}{f}$. Celle-ci est grossièrement constante et indépendante de ΔT . Le meilleur ajustement linéaire donne une valeur $l_j = 3.3$ mm proche mais légèrement plus grande que la longueur capillaire $l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$ laquelle est égale à 1.85 mm et 1.92 mm respectivement pour le pentadecane et de l'hexadecane.

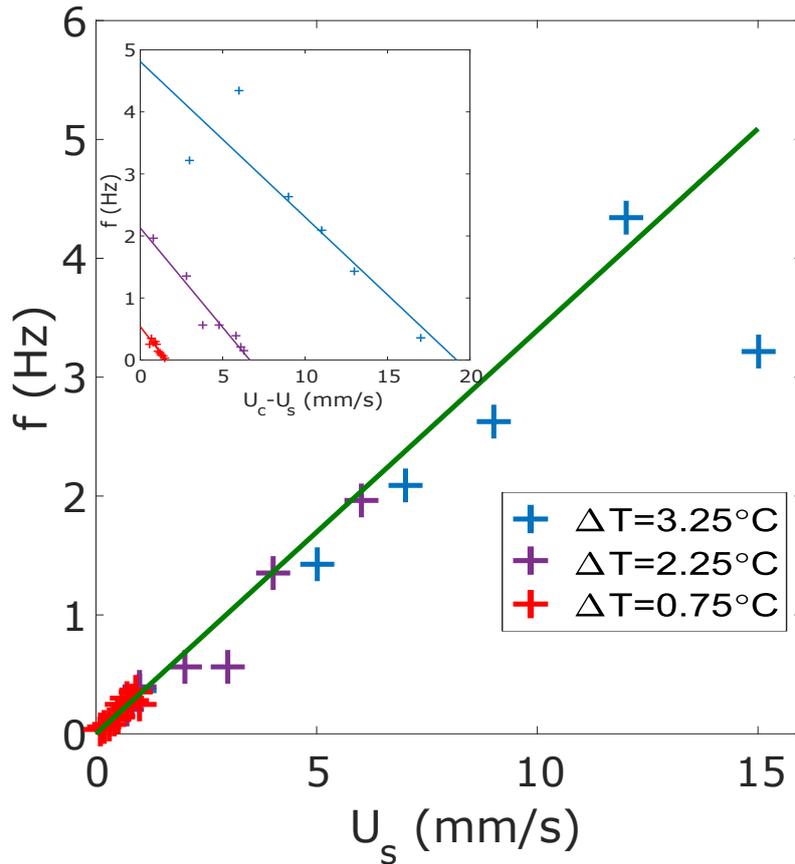


FIGURE 3.11 – Fréquence de « stick-slip » en fonction de la vitesse U_s pour différent $\Delta T = 0.75, 2.25$ et 3.25°C . Graphique inséré : Fréquence en fonction de la différence de vitesse du substrat avec la vitesse critique ($U_c - U_s$). Les traits pleins correspondent au meilleur ajustement linéaire des données.

De plus, nous avons mis en avant des expériences dans lesquelles nous avons fait varier de concert ΔT et U_s , de manière à être le plus proche possible du seuil entre les deux régimes tout en restant dans le régime « stick-slip ». La figure 3.12 montre des valeurs de f en fonction de U_c . La dépendance linéaire entre f et U_c est confirmée près du seuil entre les deux régimes. De plus, la valeur du coefficient reliant f et U_c semble une propriété spécifique du substrat et du liquide (0.13 mm^{-1} pour l'hexadécane sur le PFTS). Cette valeur est indépendante de ΔT suggérant que la longueur typique de saut au seuil ($l_j = 7.7 \text{ mm}$) reste finie et ne diverge pas. Enfin, comme le régime continu peut être caractérisé par une longueur de saut infinie, la transition entre le régime continu et le régime « stick-slip » apparaît comme discontinue.

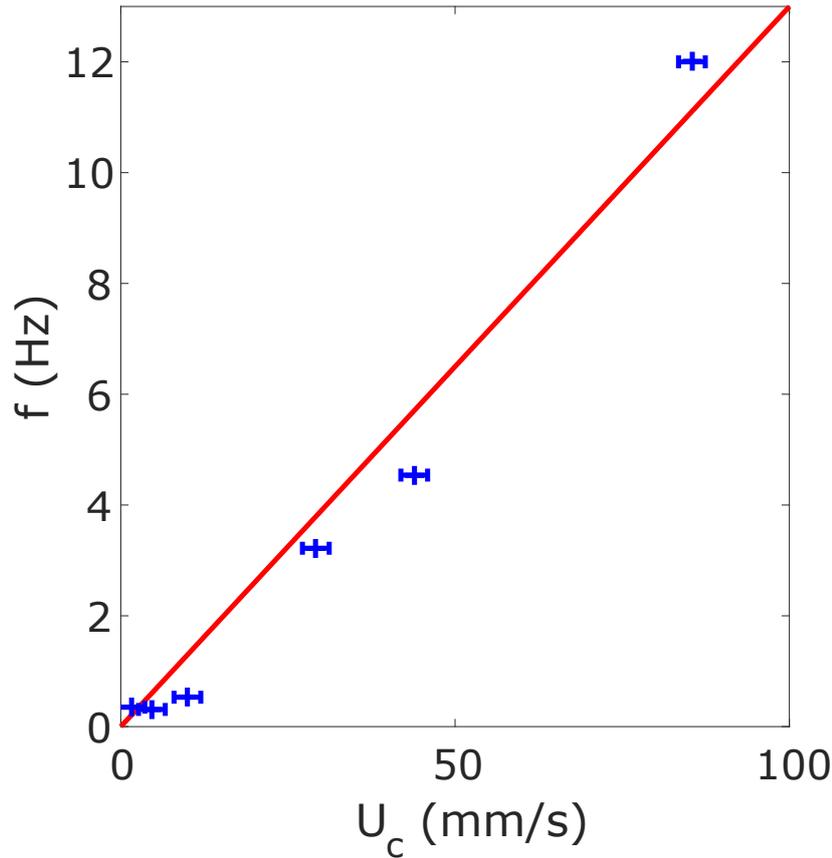


FIGURE 3.12 – Fréquence de « stick-slip » près du seuil en fonction de $U_c(\Delta T)$

3.2 Interprétation et critère cinétique

Comme mentionné au chapitre précédent, [DE RUITER et collab. \[2017\]](#) ont proposé un critère cinétique de solidification et plus précisément d'accrochage de la goutte liquide au substrat. La condition d'accrochage est définie comme le passage de la vitesse de la ligne de contact liquide U en dessous de celle du front de solidification U_f . Ils en déduisent que la vitesse du front suit la loi de puissance suivante :

$$U_f = k\Delta T^b \quad (3.2)$$

avec $b = 1$ comme meilleur paramètre d'ajustements aux données expérimentales.

Dans l'expérience que nous avons présentée, la transition stick-slip dépend directement de U_s suggérant qu'un phénomène similaire est en jeu, mais dans lequel le meilleur paramètre de fit semble être $b = 2.65$.

3.2.1 Dispositif expérimental

Un bain thermostaté (HUBER Ministat 230) est maintenu à la température T_b en dessous de la température de fusion du liquide étudié (hexadecane ou pentadecane). La précision de contrôle en température du bain T_b est de $\pm 0.2^\circ\text{C}$. Une petite cuve circulaire en PVC de rayon intérieur de 5cm et d'épaisseur de 1.5 cm dont le fond est fabriqué avec un wafer de même nature que le dispositif expérimental précédent. La cuve est remplie d'hexadecane ou de pentadecane. Le volume de liquide dans la cuve est très largement inférieur au volume du fluide caloporteur dans le bain thermostaté ($U_f \ll U_b$). Ainsi, la capacité calorifique de bain thermostaté est très largement supérieure à celle des liquides étudiés.

Une caméra (IDS, ref : UI-306XCP-M) est disposée sur le dessus afin d'enregistrer en vidéo la solidification se propageant le long du wafer. L'étude est réalisée pour différentes températures de bain T_b imposées, sans ligne de contact hydrodynamique, dans une gamme de $\Delta T = T_f - T_b$ allant de 0.25°C à 4.25°C .

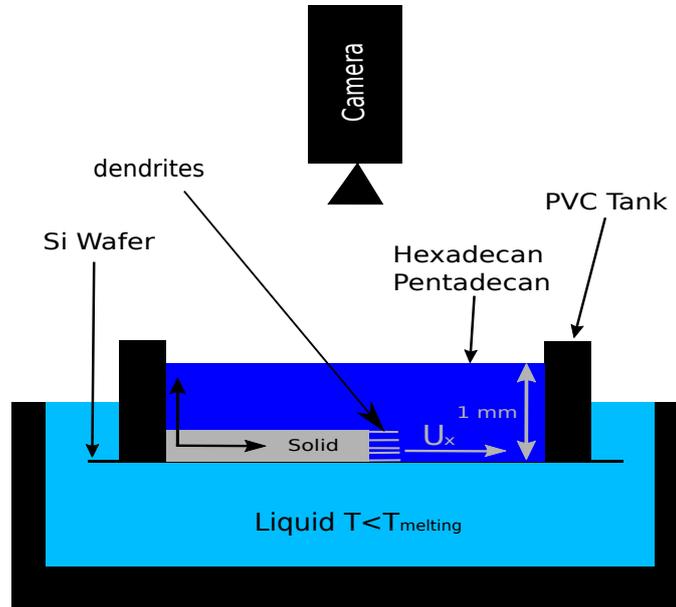


FIGURE 3.13 – Dispositif expérimental de la mesure de solidification le long de la surface du wafer

3.2.2 Observations, résultats et interprétations de la dynamique de solidification

Les observations mettent en évidence un front de propagation qui n'est pas plat, et où apparaissent des dendrites de type aiguille, lesquelles semblent avoir la même structure que la solidification que nous observons dans les figures 3.2, 3.3, 3.4. Pour un ensemble de mesures à ΔT fixé, les valeurs maximales de vitesses à la pointe sont extraites et directement comparées aux vitesses critique $U_c(\Delta T)$ du seuil entre les deux régimes, de l'étude expérimentale de l'avancée de ligne de contact sur platine de translation. Les résultats sont reportés sur la figure 3.6 (Cercles pleins bleus et rouges). La dépendance de U_f en fonction de ΔT semble cohérente avec la tendance et les ordres de grandeur de U_c .

Cet accord relatif entre U_c et U_f en fonction de ΔT suggère l'interprétation de nos données par un critère cinétique, lequel dirige la transition entre la dynamique continue et la dynamique « stick-slip ». Ici, nous suggérons que le « stick-slip » apparaît lorsque le front de solidification arrive à rattraper la ligne de contact, c'est à dire que $U_c = U_f$. La grande question est toutefois de comprendre l'écart de paramètre b du critère cinétique entre De Ruiter et nos résultats.

En l'état actuel, De Ruiter a étudié la solidification et l'accrochage d'une goutte dans les premiers instants de l'étalement après la mise en contact du liquide avec le substrat froid, et le plus souvent dans un régime inertio-capillaire. Notre dispositif expérimental, lui, s'intéresse au régime permanent et durant plusieurs secondes (Figure 3.5). Pendant cette période (approximativement $\tau = 10\text{s}$), le champ de diffusion thermique prend place dans le liquide avec une épaisseur typique de $l_\tau = \sqrt{\alpha\tau}$ approximativement égale à 1 mm. Ainsi, le champ thermique associé à un écoulement de cisaillement près de l'interface liquide-substrat permet de générer des champs de températures complexes à l'intérieur de la goutte. Ces structures complexes favorisent l'instabilité de Mullin-Sekerka Xu [2017] qui conduit à des états fortement instables et régis par des lois non linéaires, formant des dendrites. À l'inverse, dans les expériences à temps court de DE RUITER et collab. [2017], il n'y a pas l'observation de dendrites accrochant la ligne de contact.

L'évolution des vitesses de dendrites de type aiguille en fonction de la température a été étu-

diée par GLICKSMAN et collab. [1976], GLICKSMAN et collab. [1994], GLICKSMAN [2011] et DAVIS [2001] et un exposant b approximativement égal à 2.65 a été trouvé. Dans les figure 3.2, 3.3, 3.4 et 3.13, la formation et la propagation de telles dendrites surviennent dans le liquide suivant la loi de Glicksman. Notre étude expérimentale de mise en évidence de $U_c(\Delta T)$ est une mesure indirecte de la vitesse du front de solidification suivant une loi de puissance similaire (Figure 3.6). Elle nous donne une confiance supplémentaire sur le critère cinétique pour expliquer la transition.

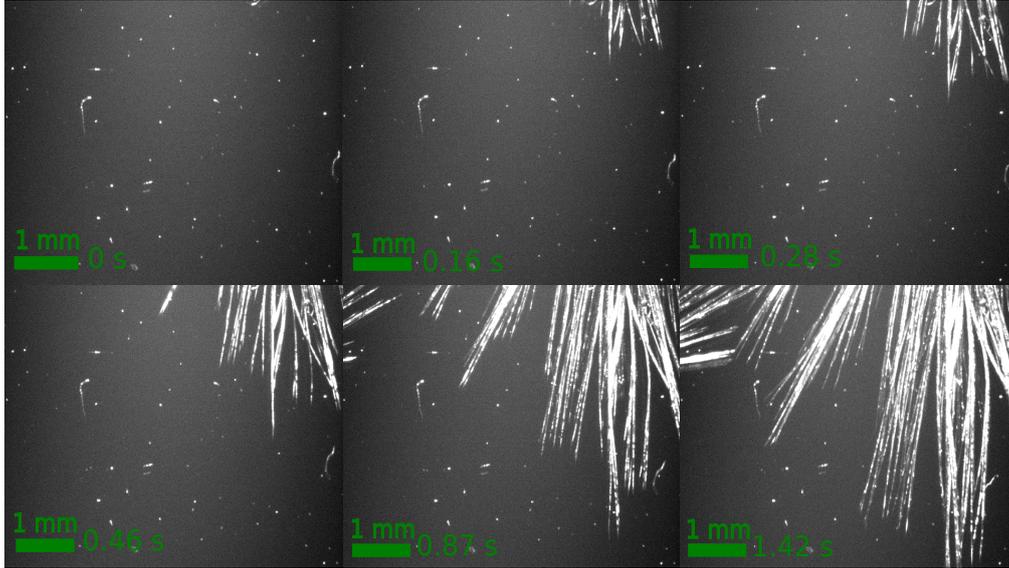


FIGURE 3.14 – Série typique d'images provenant d'une vidéo montrant la solidification en dendrite ($\Delta T = 1.5^\circ\text{C}$, hexadecane)

3.2.3 Critère cinétique par une approche thermodynamique

L'expérience précédente mène à l'hypothèse d'un critère cinétique comme condition de blocage d'une ligne de contact dynamique en présence de solidification. Nous proposons ici une autre façon de retrouver ce critère cinétique qui est une compétition entre vitesse de solidification et vitesse de ligne de contact. L'approche thermodynamique permet de modéliser un tel critère cinétique et plus précisément une vitesse de solidification dépendant des paramètres du système. Avec l'hypothèse que la diffusion moléculaire est très faible devant le taux de nucléation, nous pouvons définir le nombre de nucléi I par unité de temps, à partir de l'équation du premier chapitre 1.31, qui s'écrit :

$$I = v_0 N_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{Germe}}}{k_B T}\right) \quad (3.3)$$

De plus, dans le premier chapitre nous avons défini la barrière d'énergie ΔG_{germe} pour créer un germe de nucléi tel que :

$$\Delta G_{\text{germe}} = -\frac{4\pi r^3}{3} \frac{L_{\text{fusion}} \rho_m \Delta T}{T_{\text{fusion}}} + 4\pi r^2 \gamma_{\text{SL}} \quad (3.4)$$

Et le rayon le plus probable du germe r^* comme :

$$r^* = \frac{2\gamma_{\text{SL}}}{L_{\text{fusion}} \rho_m} \frac{T_{\text{fusion}}}{\Delta T} \quad (3.5)$$

Pour estimer une vitesse de front de solidification U_f équivalente, il suffit d'écrire que des nucléis de tailles r^* s'agrègent sur un temps caractéristique de nucléation $\frac{1}{I}$, nous permettant d'écrire :

$$U_f \simeq r^* I(r^*) \quad (3.6)$$

A partir des équations 3.3, 3.4, 3.5 et 3.6, nous pouvons estimer la vitesse du front :

$$U \propto \frac{2\gamma_{SL}T_{fusion}}{L_{fusion}\rho_m\Delta T} v_0 N_0 \exp\left(-b * \left(\frac{T_{fusion}}{L_{fusion}\Delta T}\right)^2\right) \quad (3.7)$$

avec $b = \frac{16}{3} \frac{\pi\gamma_{SL}^3}{k_b T \rho_m^2}$ et nous notons $A = \frac{2\gamma_{SL}T_{fusion}}{L_{fusion}\rho_m} v_0 N_0$ un paramètre ajustable.

La tendance de l'équation 3.7 est comparée aux vitesses critique U_c sur la figure 3.15.

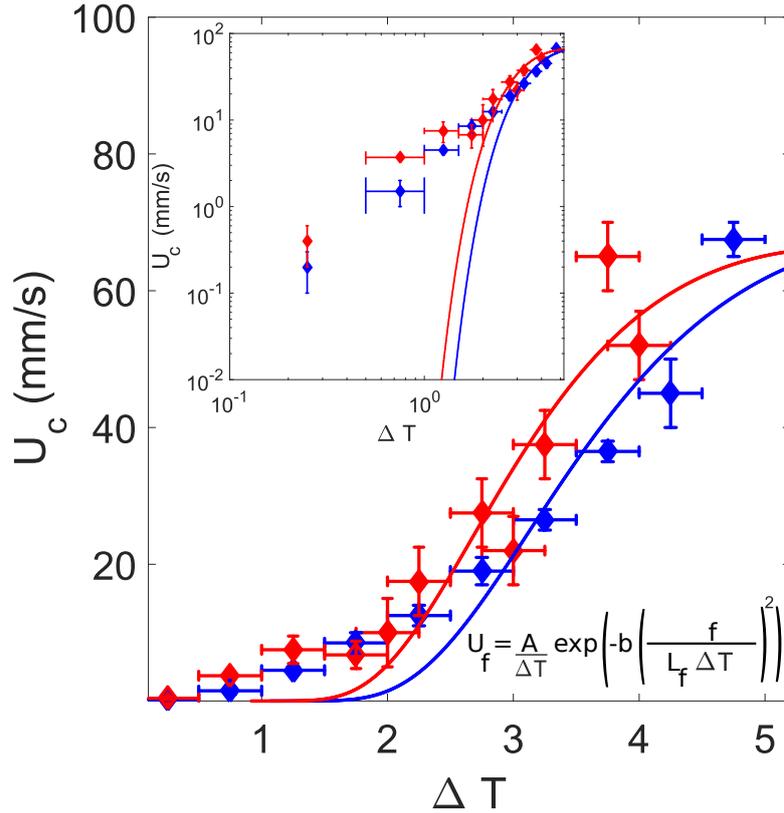


FIGURE 3.15 – Comparaison entre l'approche thermodynamique et les mesures de transition expérimentales entre le régime continu et le « stick-slip »

Pour ces mesures les paramètres d'ajustement trouvés sont respectivement pour l'hexadecane (rouge) et le pentadecane (bleu), $A = 625.1 \text{ mm.K.s}^{-1}$ et 750 mm.K.s^{-1} ainsi que $b = 1.019.10^7 \text{ J}^2.\text{kg}^{-2}$ et $7.137.10^6 \text{ J}^2.\text{kg}^{-2}$.

Par ailleurs, ce modèle est très intéressant car il permet d'avoir une estimation indirecte de la valeur de la tension de surface γ_{SL} entre le liquide et solide formé. Pour les deux liquides étudiés, nous trouvons alors respectivement une valeur de tension de surface entre le liquide et le solide de $\gamma_{SL} = 11.10^{-4} \text{ N.m}^{-1}$ et $\gamma_{SL} = 10.10^{-4} \text{ N.m}^{-1}$ pour l'hexadecane et le pentadecane respectivement. Nous retrouvons ici également l'argument que nous avons proposé au chapitre 2.

De plus, dans cette approche nous observons une prédiction de la vitesse de front par la nucléation très faible pour une gamme de ΔT de 0 à 2°C. Ceci semble en accord avec l'expérience de De Ruitter qui n'avait pas de données expérimentales dans cette gamme de température. En effet la goutte ne solidifie pas, à cause du temps de nucléation trop élevé.

3.3 Conclusions

L'avancée d'un pont liquide sur un substrat plus froid que la température de solidification, à vitesse imposée, a mis en évidence une dynamique continue et discontinue de « stick-slip ». Nous avons caractérisé et mesuré la transition entre ces deux régimes pour deux liquides (hexadécane et pentadécane) dans des conditions de mouillage partiel et avec un hystérésis du mouillage relativement faible. La transition entre le régime continu et le « stick-slip » apparaît lorsque la vitesse du substrat passe en dessous d'une vitesse critique U_c , laquelle est une valeur dépendante de $\Delta T = T_m - T_p$, la différence entre la température de solidification et la température du substrat. La dynamique « stick-slip » est une alternance temporelle entre accrochage et libération soudaine de la ligne de contact où la vitesse peut augmenter d'un facteur 50. Cette libération de la ligne de contact se produit quand les forces capillaires deviennent plus fortes que l'accrochage de celle-ci, et les valeurs de l'angle critique varient dans une large gamme. Les mécanismes gouvernant la force d'adhésion du front solide pour des formes complexes restent incompris et méritent une recherche ultérieure. Cette libération de la ligne de contact suivie d'une avancée induit une dynamique non linéaire de quelques dizaines et centaines de millisecondes. Dans le chapitre 5, une étude de ligne de contact dynamique oscillante instable est proposée afin de mieux comprendre le mouillage en présence d'une accélération. Notre expérience suggère que la transition est discontinue puisque la fréquence de « stick-slip » et la longueur de saut restent finies en approchant du seuil de la transition. De plus, le débit n'a pas d'effet sur la fréquence de « stick-slip » et le seuil de la transition entre les deux régimes.

L'accord relativement bon entre $U_c(\Delta T)$ et les mesures de vitesses maximales de fronts de dendrite, avec une observation directe du front de dendrite rattrapant la ligne d'avancée de la goutte dans le régime « stick-slip », montre que le mécanisme pour la transition est un critère cinétique. Cet effet rappelle les mesures des premiers instants d'étalement et d'arrêt d'une goutte d'hexadécane mais avec un exposant différent. Cet écart peut s'expliquer par la différence de morphologie du front de solidification entre les deux expériences. En effet il n'y a pas de dendrites observées dans les expériences de [DE RUITER et collab. \[2017\]](#).

3.4 Références

- DAVIS, S. H. 2001, *Theory of solidification*, Cambridge University Press. [62](#)
- DE RUITER, R., P. COLINET, P. BRUNET, J. H. SNOEIJER et H. GELDERBLOM. 2017, «Contact line arrest in solidifying spreading drops», *Physical review fluids*, vol. 2, n° 4, p. 043 602. [60](#), [61](#), [64](#)
- GLICKSMAN, M., M. KOSS et E. WINSA. 1994, «Dendritic growth velocities in microgravity», *Physical review letters*, vol. 73, n° 4, p. 573. [62](#)
- GLICKSMAN, M., R. SCHAEFER et J. AYERS. 1976, «Dendritic growth-a test of theory», *Metallurgical Transactions A*, vol. 7, n° 11, p. 1747–1759. [62](#)
- GLICKSMAN, M. E. 2011, «Thermal concepts in solidification», dans *Principles of Solidification*, Springer, p. 53–68. [62](#)
- XU, J.-J. 2017, «Unidirectional solidification and mullins–sekerka instability», dans *Interfacial Wave Theory of Pattern Formation in Solidification*, Springer, p. 29–74. [61](#)

Chapitre 4

Solidification de gouttes sous alimentation continue : croissance stalagmitique et phyllotaxie du front de solidification d'un liquide en étalement

Sommaire

3.1 Étude expérimentale d'une ligne de contact dynamique sur un substrat froid . .	48
3.1.1 Dispositif expérimental	48
3.1.2 Observation des dynamiques	49
3.1.3 Diagramme des différents régimes	53
3.1.4 Étude fréquentielle du régime stick-slip	54
3.1.5 Angle critique de décrochage	56
3.1.6 Influence du débit d'injection	57
3.1.7 Fréquence de stick-slip	58
3.2 Interprétation et critère cinétique	60
3.2.1 Dispositif expérimental	60
3.2.2 Observations, résultats et interprétations de la dynamique de solidification	61
3.2.3 Critère cinétique par une approche thermodynamique	62
3.3 Conclusions	64
3.4 Références	65

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié la condition d'arrêt d'une ligne de contact dynamique pour des températures de substrat en dessous de la température de solidification. Une fois la condition d'arrêt d'une ligne triple réalisée la goutte liquide se solidifie par la base froide. La question des formes que peut prendre la glace, se pose naturellement. Les formes de liquides à surface libre, mis en solidification par l'intermédiaire d'une surface froide ont motivé de nombreuses études en relation avec les échanges thermique, la croissance cristalline [DAVIS \[2001\]](#), la géophysique [A.BAKER et collab. \[1997\]](#); [DREYBRODT et ROMANOV \[2008\]](#), la prévention de formation de givre [HE et collab. \[2010\]](#); [LIU et collab. \[2008\]](#) ou la fabrication additive [VAEZI et collab. \[2013\]](#). Cependant ces formes solides souvent complexes mettent en jeu de nombreux problèmes physiques comme la dynamique d'étalement avec une avancée rapide de la ligne triple au début, les transferts thermiques, le changement de phase, la conservation de masse, la tension de surface et la gravité ([ATTINGER et collab. \[2000\]](#)). Dans des situations appliquées, la rhéologie non-Newtonienne des matériaux utilisés ajoute une complexité supplémentaire comme par exemple en solidification de polymère à température ambiante.

4.1 Étude expérimentale et modèle d'une goutte en solidification sous alimentation continue

Ici, nous étudions une situation modèle d'un liquide délicatement déposé sur un substrat plus froid que la température de solidification, puis progressivement « gonflé » par l'ajout de liquide. Le liquide se solidifie progressivement par la base tout en étant alimenté en continu par le sommet de la goutte avec un liquide à température ambiante, à débit fixé. Un front de solidification apparaît à la base de la goutte qui se propage vers le sommet comme illustré dans les figures 4.1 et 4.2. Ces figures montrent des séquences typiques de la solidification d'une goutte alimentée en continu.

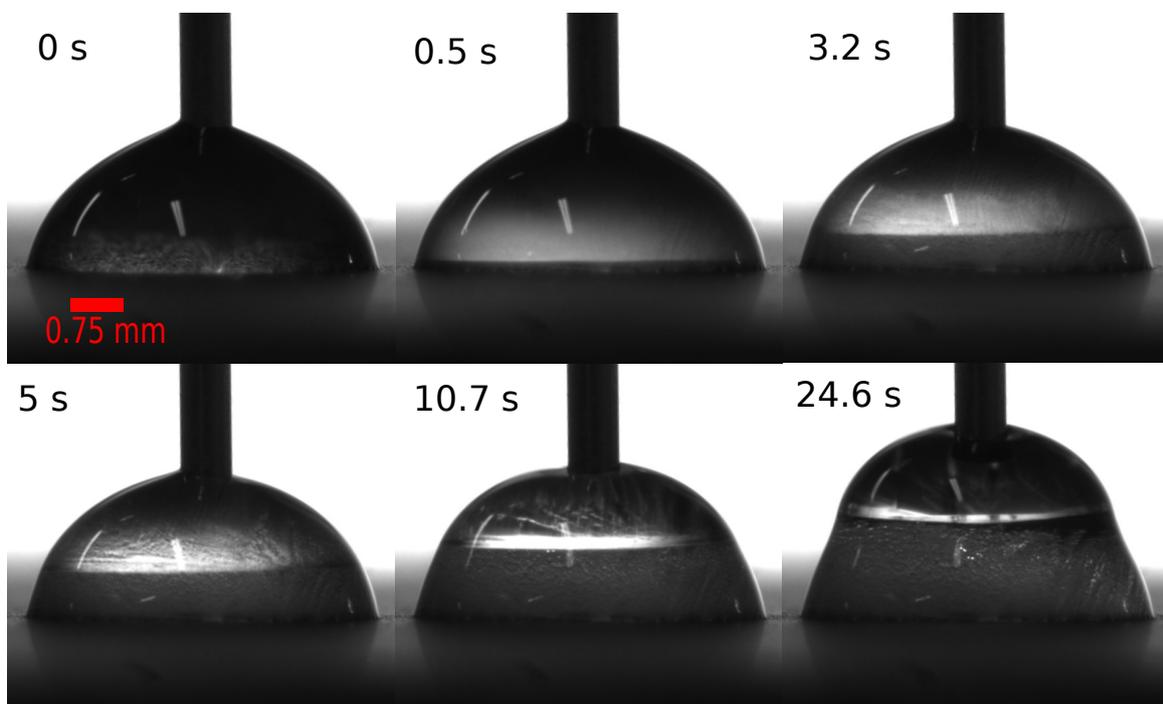


FIGURE 4.1 – Formes successives d'une goutte d'eau en solidification par la base sur un substrat froid, sous alimentation continue. Après premier étalement rapide, le liquide est latéralement bloqué et atteint un diamètre final. Ainsi, la goutte s'épaissit et croît vers le haut avec un front solide qui progresse latéralement et verticalement vers l'injecteur.

Cette situation rappelle les derniers instants de la solidification d'une goutte sessile; lorsqu'elle prend une forme de pointe [MARIN et collab. \[2014\]](#). Cette singularité s'explique par un modèle simple de statique qui repose sur la conservation de masse couplé à la géométrie de la goutte. La densité plus élevée de l'eau liquide sur l'eau solide implique cette forme de pointe [ANDERSON et collab. \[1996\]](#); [A.SANZ et collab. \[1987\]](#); [SNOEIJER et BRUNET \[2012\]](#). L'angle de la pointe dépend seulement du rapport de densité entre la phase solide et la phase liquide [MARIN et collab. \[2014\]](#); [SNOEIJER et BRUNET \[2012\]](#). Cette forme singulière n'a pas été observée pour d'autres substances parce que généralement les liquides ont une phase moins dense que la phase solide. Le seul autre exemple que l'eau de matériel plus dense en phase liquide est le silicium où la formation de forêts de piques similaires ont été observées durant des cycles de solidification et de fusion, ce qui montre le caractère très général de ces formes de pointe.

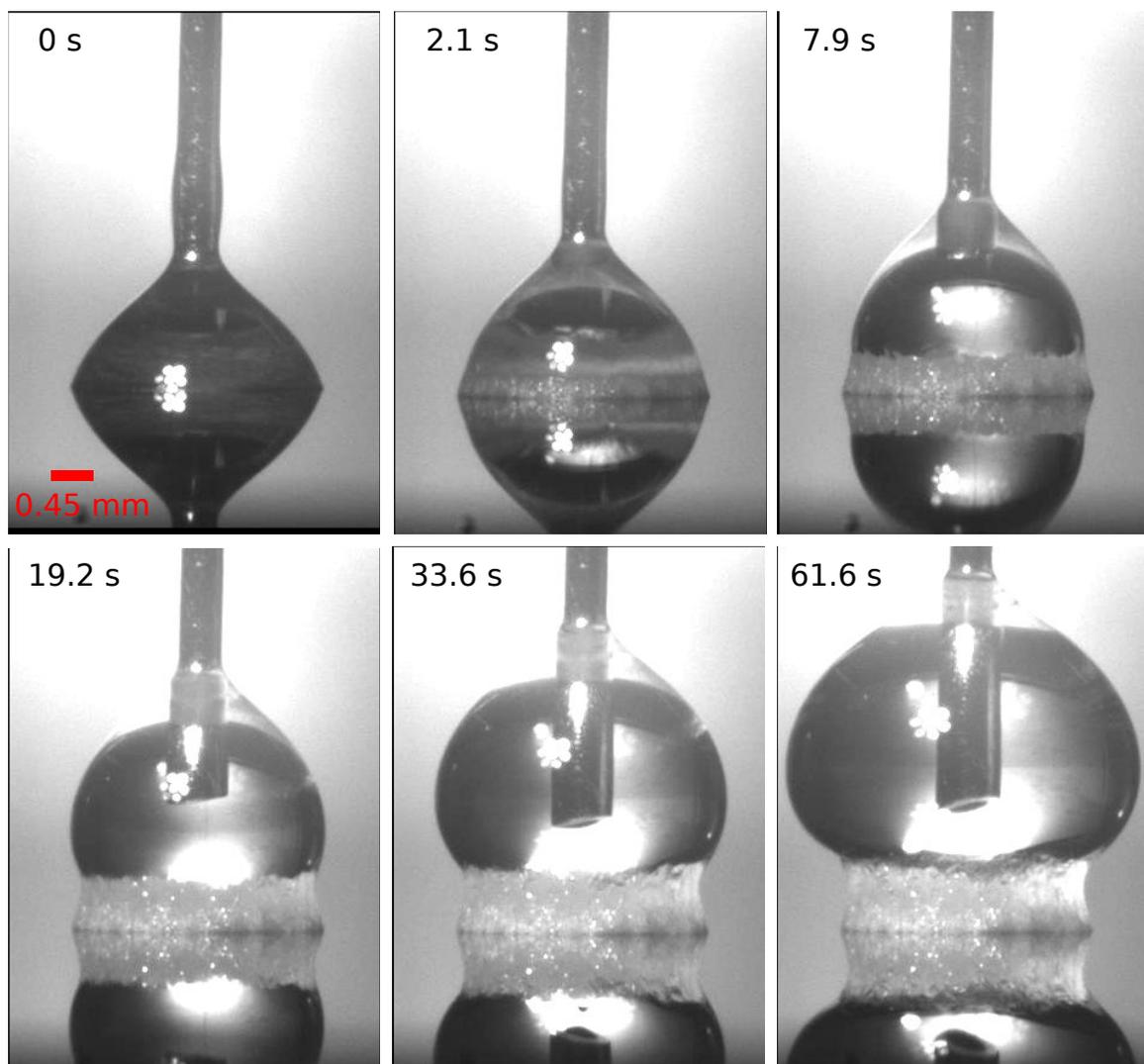


FIGURE 4.2 – Formes successives d'une goutte d'hexadecane qui solidifie par la base sur un substrat froid, sous alimentation continue de débit $Q = 0.1 \mu\text{l/s}$. Sous ces conditions expérimentales la goutte solidifiée adopte une forme surplombante, quelques instants avant l'effondrement du liquide sous la gravité.

La forme finale couplée à l'évolution d'un front solide courbe (le problème de Stefan adapté à une géométrie convexe durant la progression du front solide), a été étudié entre autre par [HAGIWARA et collab. \[2017\]](#); [VU et collab. \[2015\]](#); [ZHANG et collab. \[2016\]](#). D'autres études récentes sur l'effet de la surfusion [ZHANG et collab. \[2017\]](#), de la convection thermique [VU \[2018\]](#), et de substrat de glace [JIN et collab. \[2017\]](#) révèlent des comportements de solidification plus complexes. La forme particulière de la goutte a également une influence significative sur les transferts ther-

miques entre le substrat, la substance solidifiée et le liquide restant sur le dessus. Notre étude pose des questions fondamentales et non triviales couplant formes de gouttes et gradient thermique dans le solide et le liquide.



FIGURE 4.3 – Images de pénitents de glace et de stalagmites de calcaire dans la nature

Sur le plan de la prédiction de la forme qu'adoptera la goutte liquide lors de sa congélation, le modèle de **SNOEIJER et BRUNET [2012]**, développé pour une goutte sessile constituera la base de notre modélisation dans le cadre de notre étude. Le modèle sera ré-adapté compte tenu de l'alimentation en continu de liquide présente au sommet de la goutte. Les hypothèses de quasi-stationnarité, d'absence de convection dans la phase liquide et de front solide/liquide de forme plane seront considérées. Les formes obtenues expérimentalement et prédites par le modèle seront alors confrontées. Cette étude a un intérêt pour la compréhension des premières étapes de la formation de structures naturelles par déposition successive de la glace comme dans les stalagmites **CHEN et MORRIS [2011, 2013]**; **SHORT et collab. [2006]** ou des pénitents de glace **CLAUDIN et collab. [2015]**. En particulier l'état de surfusion possible de la goutte et la manifestation du phénomène de recalescence fera l'objet d'une attention particulière dans le cadre d'une goutte d'eau.

4.1.1 Dispositif expérimental

La figure 4.4 présente un schéma du dispositif expérimental. Un wafer de silicium fin (350 microns d'épaisseur) est refroidi à une température contrôlée par une cellule Peltier (RadioSpare : CP1.4-127-06L-RTV) installée en dessous en contact avec un dissipateur thermique et mise en fonctionnement par une alimentation stabilisée. Le contact thermique entre le wafer de silicium et le Peltier est assuré par une pâte thermique. La température du wafer est contrôlée par un thermocouple en contact avec le wafer de silicium. Une aiguille verticale de diamètre extérieur de $d = 7$ mm est placée entre 1 et 5 mm de distance au dessus de la surface. Le liquide est injecté à débit constant, et forme éventuellement une goutte qui croît. Le débit Q est contrôlé par un pousse-seringue (HARVARD APPARATUS B-67085) dans une gamme de débit allant de 10^{-11} à $10^{-8} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, ou allant de 0.01 $\mu\text{l/s}$ à 10 $\mu\text{l/s}$. Deux différents liquides ont été utilisés : eau distillée et hexadécane, lesquels ont une masse volumique liquide ρ_l , une masse volumique solide ρ_s , une viscosité η et une tension de surface γ à $T = T_f$ qui sont respectivement $\rho_l = 1000$ et 774 kg.m^{-3} en phase liquide, $\rho_s = 917$ et 833 kg.m^{-3} en phase solide, $\eta = 1.79310^{-3}$ et 0.0003 Pa.s et $\gamma = 0.07564$ et 0.028 N/m . Les températures de fusion T_f sont respectivement 273 K et 291.5 K à pression atmosphérique. La conductivité thermique k des phases solides, la chaleur latente L et la capacité thermique C_{pl} du liquide sont respectivement 2.1 W/M/K et 0.15 W/M/K, 3.3410^5 J/kg et 2.310^5 J/kg , 4185 J/KG/K et 2310 J/KG/K.

Afin d'avoir plusieurs conditions de mouillage hydrophobe, le substrat est traité chimiquement avec le même greffage de (SAM) de fluorosilane PFTS que l'expérience du chapitre 3. Pour avoir des conditions de mouillage hydrophiles, nous avons effectué les études sur un wafer de silicium non traité.

L'évolution temporelle de la forme de la goutte est enregistrée par l'intermédiaire d'une caméra disposée latéralement (Imaging Source DMK 23U445), qui permet d'obtenir les séquences des figures 4.1 et 4.2.

Nous avons identifié trois paramètres de contrôle qui ont une influence significative sur la forme finale de la goutte solidifiée. La température du substrat T_p (par la différence avec T_f noté $\Delta T = T_f - T_p$), le débit Q et l'angle de contact initial θ_0 . Nous avons remarqué que la température d'injection du liquide ne joue pas de rôle significatif sur la forme finale solidifiée pour les deux liquides. Les expériences s'effectuent à température ambiante (20 °C) pour plus de commodité.

L'expérience commence après le début de la solidification d'une goutte dont le rayon est noté R_0 qui commence à solidifier par la base en contact avec le substrat froid. Un front de solidification apparaît et monte progressivement vers le haut de la goutte. La hauteur finale courante h du solide est inférieure à 5 mm. Cette hauteur maximale est gouvernée par une situation limite qui se produit quand le gradient thermique $\nabla_z T = \frac{T_f - T_p}{h}$ devient trop faible pour assurer le refroidissement et la solidification du liquide fraîchement versé. Une fois que la hauteur limite est atteinte, le liquide qui s'accumule sur le dessus s'effondre le long de la base solide sous l'effet de la gravité. Avant que cette hauteur limite ne soit atteinte, la vitesse du front de solidification décroît à l'intérieur de la goutte, et suit la loi de Stefan (DAVIS [2001]; LUNARDINI [1991]). Le liquide qui est sur le dessus a un volume typique V , avec $V^{1/3} < l_c$ (ou l_c es la longueur capillaire, $l_c = \left(\frac{\gamma}{\rho g}\right)$). La forme de la goutte est gouvernée principalement par la tension de surface et adopte la forme d'une coquille sphérique. Dans ce cas pour des débits Q relativement faibles, l'expérience se termine lorsque le liquide tombe du solide formé. Le temps caractéristique des expériences est compris entre 10 et 30 secondes.

4.1.2 Modèle théorique

Le modèle que nous proposons pour décrire la forme de la goutte solidifiée s'inspire fortement de celui proposé par SNOEIJER et BRUNET [2012]. La base de la goutte est considérée à la température du substrat, maintenue à une température T_p inférieure à la température de solidification T_f .

Considérons à l'instant t la situation représentée sur la figure 4.4. L'interface solide/liquide supposée plane est à la position z . Au cours de l'intervalle de temps dt , le front a avancé d'une distance dz . Au niveau de l'interface, la phase liquide forme un angle $\theta(z)$ avec la phase solide. Les échanges de chaleur avec l'air ambiant sont supposés négligeables, l'expérience s'effectuant en atmosphère confinée dans laquelle la convection est très faible. Au niveau de l'interface, la chaleur latente libérée par la transformation liquide/solide est transférée par conduction à travers la couche solide d'épaisseur z . On néglige la chaleur échangée avec la phase liquide. Compte tenu de l'axisymétrie de la goutte, on définit les contours de la goutte par le rayon $R(z)$. Le changement de phase implique lors de la transformation d'une couche d'épaisseur dz une variation de volume qui sera liée au rapport des masses volumiques solide sur liquide noté v . Pour l'eau ce rapport est inférieur à 1, ce qui explique le phénomène de pointe qui apparaît lors de la congélation de goutte.

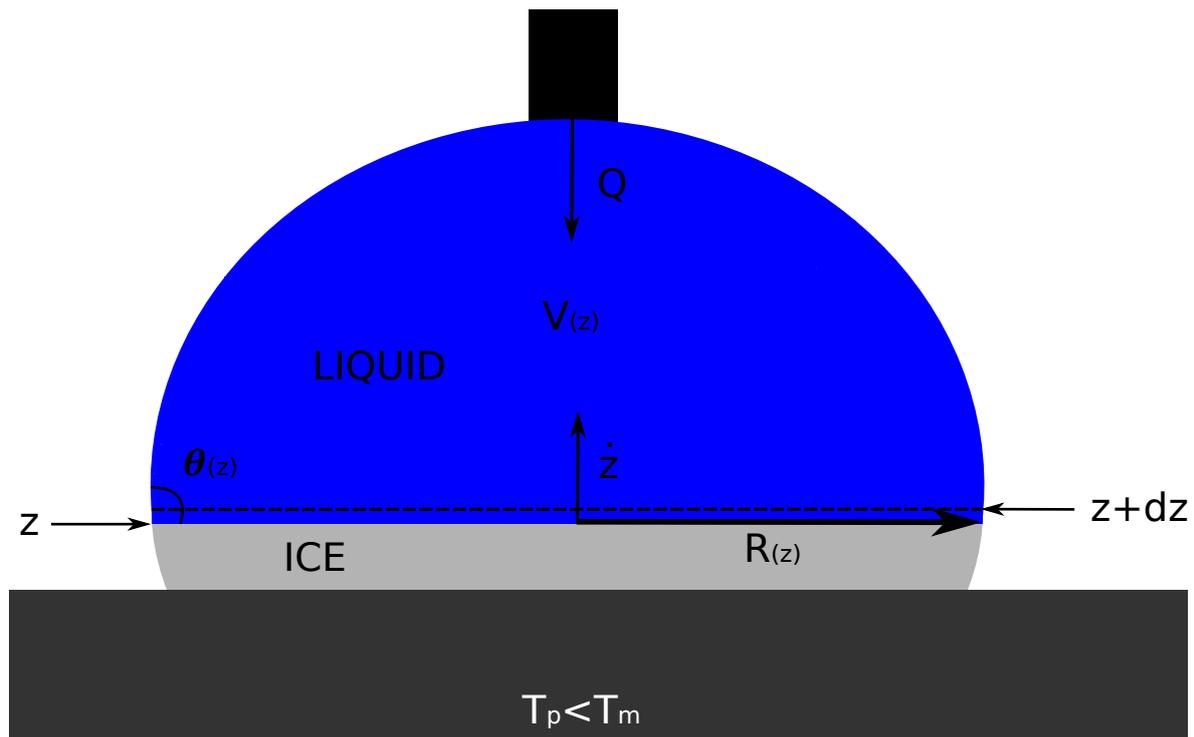


FIGURE 4.4 – Modèle géométrique pour la solidification d'une goutte avec alimentation constante de débit Q . L'hypothèse d'une interface liquide/solide horizontale est faite. Nous considérons aussi que le liquide sur le dessus prend la forme d'une coquille parfaitement sphérique. La forme axisymétrique définit entièrement la forme du solide par $R(z)$, et le liquide forme un angle $\theta(z) = \tan^{-1} \left(-\frac{dz}{dR} \right)$ avec le front solide.

Suivant les hypothèses de la figure 4.4, le modèle contient trois quantités géométriques : le volume liquide $V(z)$, le rayon de l'interface liquide/solide $R(z)$ et l'angle de contact liquide avec la glace $\theta(z)$. Dans cette étude, nous considérons un front plan et horizontal. Avec des gouttes de taille millimétrique, la gravité peut être négligée et le liquide sur la base solide adopte une forme de coquille sphérique. En conséquent, le volume est donné par :

$$\frac{V_{sc}}{R^3} = \frac{\pi}{3} \left(\frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{\sin^3 \theta} \right) \quad (4.1)$$

La relation entre $R(z)$ et $\theta(z)$ est donnée par :

$$\frac{dz}{dR} = -\tan \theta \quad (4.2)$$

Nous pouvons écrire une relation à partir d'un équilibre entre la quantité de liquide solidifiée et la quantité de liquide versée par l'injecteur Qdt . Sur une ligne d'épaisseur dz au dessus du front solide, le volume de liquide solidifié est $-v\pi R^2 dz$. En prenant, $dV(z)$ comme une variation de

volume de liquide infinitésimal quand le front monte de z à $z+dz$, la conservation de la masse s'écrit :

$$\frac{dV}{dz} = -v\pi R^2 + \frac{Q}{\dot{z}} \quad (4.3)$$

avec \dot{z} la vitesse du front de solidification. La vitesse peut être estimée par une relation classique déduite du problème de Stefan, en supposant un gradient de température vertical et constant $\nabla_z T = \frac{T_f - T_p}{z} = \frac{\Delta T}{z}$ et en considérant que la température est continue au niveau du front de solidification et égale à la température de fusion T_f :

$$\dot{z} = \frac{k\Delta T}{\rho_s L z} \quad (4.4)$$

avec k la conductivité thermique de la phase solide et L la chaleur latente. Cette condition de Stefan est déduite de la conservation de l'énergie. Ainsi, nous considérons que le solide d'eau ou d'hexadécane (2.1 et 0.15 W/m/K) a une conductivité beaucoup plus grande que celle de l'air (0.024 W/m/K). Nous supposons le volume de liquide comme une fonction de R et de z , et nous pouvons écrire l'équation différentielle de V_{sc} suivante :

$$\frac{dV_{sc}}{dz} = -\frac{1}{\tan\theta} \frac{\partial V_{sc}}{\partial R} + \frac{\partial V_{sc}}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial z} \quad (4.5)$$

Les équations 4.2, 4.3, et 4.5 peuvent être simplifiées en un système de deux équations différentielles couplées pour R et θ :

$$\frac{d\theta}{dz} = -\frac{1}{R} \left[\left(v - \frac{Q}{2\pi R^2 \dot{z}} \right) - \left(1 - v + \frac{Q}{2\pi R^2 \dot{z}} \right) (2 \cos\theta + \cos^2\theta) \right] \quad (4.6)$$

$$\frac{dR}{dz} = -\frac{1}{\tan\theta} \quad (4.7)$$

Une fois que le rayon initial $R_0 = R(z=0)$ et l'angle θ sont fixés, le système d'équation 4.6 et 4.7 détermine totalement les formes de la goutte solide $R(z)$.

Nous résolvons ce système d'équation numériquement en utilisant le logiciel *Matlab*. Les formes calculées sont comparées avec les expériences en prenant les mêmes ensembles de paramètres. En particulier, nous comparons les formes obtenues avec les deux liquides (eau et hexadécane) qui ont différentes propriétés physiques et plus particulièrement différentes valeurs de ratio de la masse volumique v , respectivement égales à 0.917 et 1.076. Ici, nous montrons des exemples de formes expérimentales et calculées sur différents ensembles de paramètres (Q , Δ , θ_0).

4.2 Résultats, interprétations et limitations du modèle

4.2.1 Comparaison expérience-théorie sur les formes de gouttes

La figure 4.5 montre un exemple typique de deux formes expérimentales et numériques superposées sur le même graphe de hauteur adimensionnée $z^* = \frac{z}{R_0}$ en fonction du rayon adimensionné $R^* = \frac{R-R_0}{R_0}$ avec un très bon accord entre les deux. Les barres d'erreurs représentent l'incertitude dans la détermination de la position des formes expérimentales à cause de l'interface solide/air qui diffuse la lumière venant de l'arrière. La figure 4.5.(a) correspond à des conditions initiales de mouillage partiel ($\theta_0 \leq \frac{\pi}{2}$), obtenues avec de l'hexadécane sur le PFTS, et la figure 4.5.(b) correspond à des conditions initiales de mouillage hydrophobe ($\theta_0 \geq \frac{\pi}{2}$) avec de l'eau sur du PFTS. Les autres paramètres sont détaillés dans la légende de la figure 4.5. Notons que pour les deux conditions $\frac{dR}{dz}$ change de signe au dessus d'une valeur critique de z . Les formes surplombantes résultantes de la figure 4.5.(a) viennent de l'alimentation continue en liquide par le dessus.

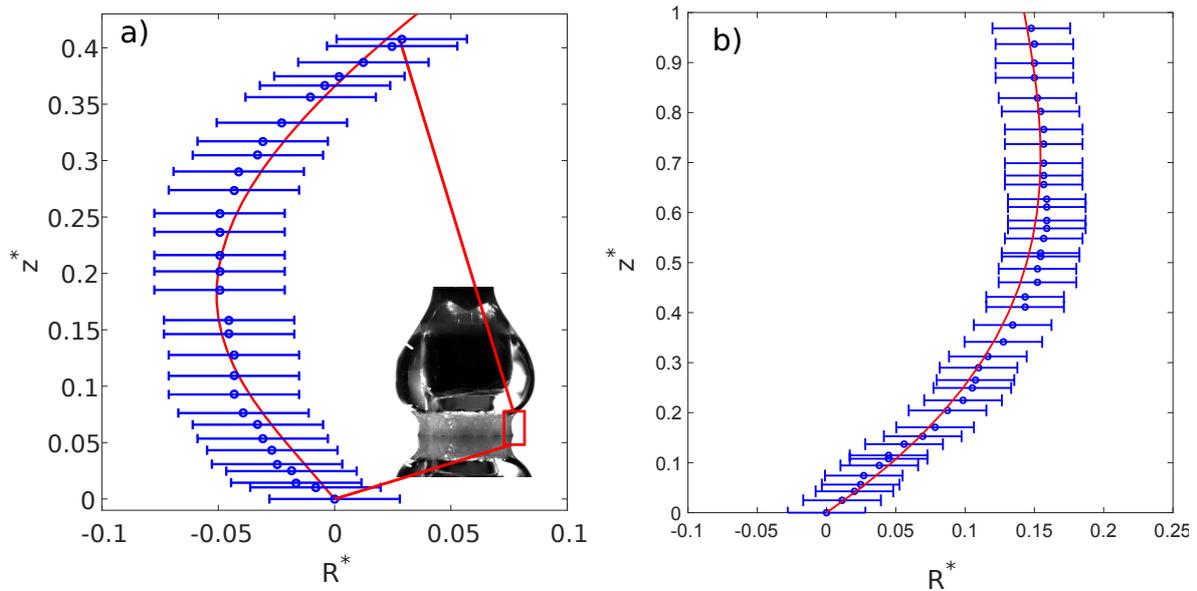


FIGURE 4.5 – Formes expérimentales et numériques d’une goutte liquide. (a) hexadecane avec un angle de contact initial de $\theta_0 = 40^\circ$ et un rayon initial $R_0 = 1.71$ mm. $\Delta T = 4^\circ\text{C}$ et $Q=0.83 \mu\text{l/s}$. (b) Eau avec angle initial de $\theta_0 = 120^\circ$ et rayon initial $R_0 = 2$ mm. $\Delta T = 9^\circ\text{C}$ et $Q=0.32 \mu\text{l/s}$

Pour vérifier plus quantitativement l’influence du débit Q , une série d’expérience a été menée sur une large gamme de valeurs de débit, tout en gardant ΔT et θ_0 constant. Les résultats sont montrés sur la figure 4.6 pour trois valeurs de Q , et montrent un bon accord entre le modèle et les résultats expérimentaux. Ces formes montrent aussi que l’augmentation du débit conduit à de plus grandes et épaisses formes de gouttes solides, lesquelles peuvent aussi devenir surplombantes pour d’assez grandes valeurs du débit (exemple de la courbe bleu pour $Q = 0.5 \mu\text{l/s}$).

Par des comparaisons systématiques des expériences et du numérique, nous validons le modèle sur une grande gamme de paramètres expérimentaux. Par conséquent, nous faisons confiance à notre modèle pour calculer les différentes formes en fonction des paramètres de contrôle que nous avons mentionné Q , ΔT et θ_0 . Nous avons opté pour deux choix :

- Le rayon de la goutte solide à une hauteur de $z = 2$ mm. Ce choix est motivé parce que la plupart des fronts solides atteignent cette hauteur pour les différents paramètres de contrôle. (c’est à dire avant que le liquide tombe depuis la base solide). De plus cette hauteur a une valeur proche de la longueur capillaire de l’eau ($l_c = 2.76$ mm à 273 K).

- le rayon de la goutte solide au point d’inflexion à la hauteur la plus élevée z_i de la courbure de $R(z_i)$ c’est à dire où $\left(\frac{d^2R}{dz^2}\right)_{z=z_i} = 0$ et aussi z_i . Ce point d’inflexion correspond au moment où la pente de la forme solide devient surplombante. C’est aussi le moment où le rayon commence à augmenter significativement avec z .

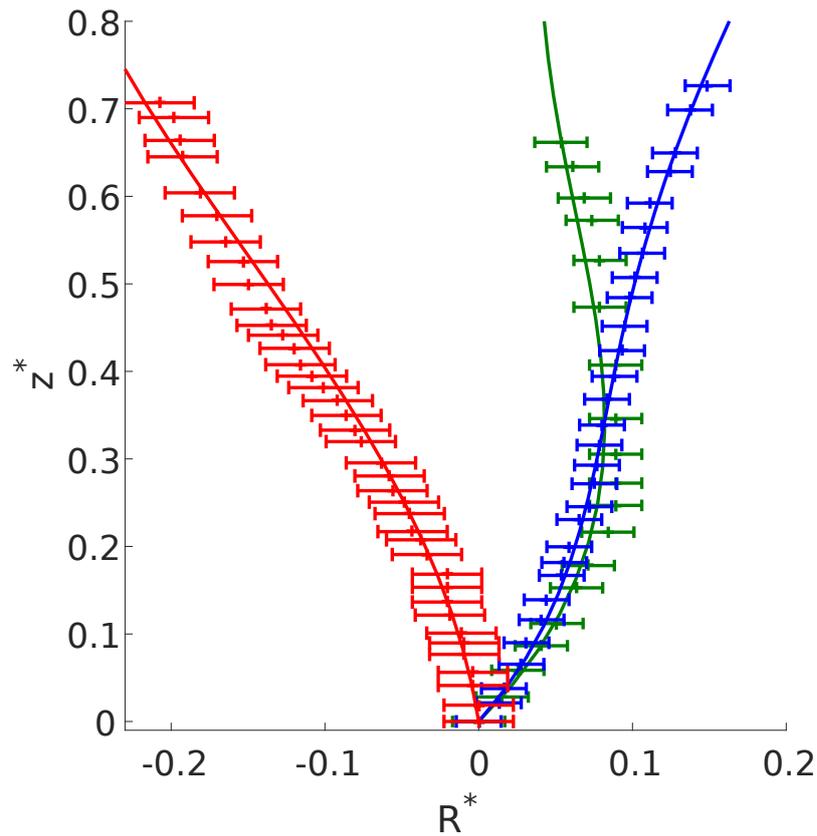


FIGURE 4.6 – Formes expérimentales et numérique de gouttes glacées (eau) pour différentes valeurs de débit Q , avec $\Delta T=9\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $\theta =120\text{ }^{\circ}$ (vert et bleu) $\theta =85\text{ }^{\circ}$ (rouge). Les points correspondent aux mesures expérimentales tandis que les lignes pleines correspondent aux résultats numériques pour : $Q=0.16\text{ }\mu\text{l/s}$ (vert et rouge) and $Q=0.5\text{ }\mu\text{l/s}$ (bleu)

Les figures 4.7, 4.8 et 4.9 sont tracées pour R ($z = 2\text{ mm}$) obtenu depuis les résultats numériques du modèle. La figure 4.7 aborde l'influence du débit sur le rayon et nous remarquons que les formes de gouttes deviennent de plus en plus larges quand la valeur du débit augmente. Le rayon suit une loi de puissance $R \sim Q^{\alpha}$ avec un coefficient α variant entre 0.20 et 0.29. De plus, nous remarquons aussi que la valeur de α est légèrement dépendante de ΔT .

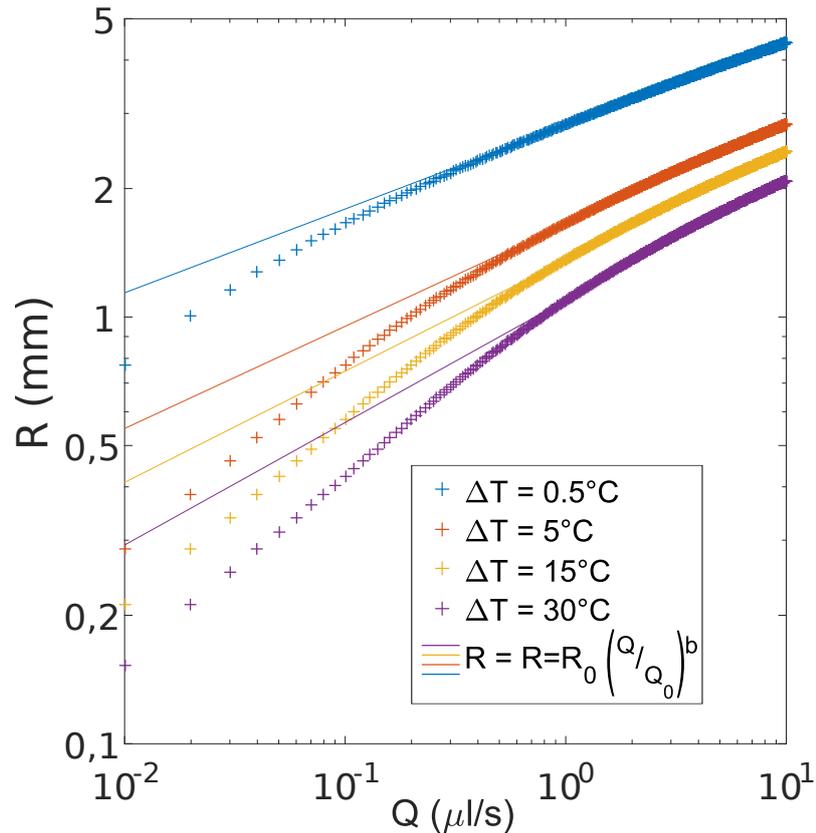


FIGURE 4.7 – Rayons calculés de la goutte solide (eau distillée) à une hauteur de 2 mm en fonction du débit pour différentes valeurs de ΔT . Les autres paramètres sont : $\theta_0 = \pi/2$, $R_0=1$ mm. Les paramètres d'ajustement sont $Q_0=0.0058 \mu l/s$ ($\Delta T = 0.5^\circ C$, bleu), $0.11 \mu l/s$ ($\Delta T = 5^\circ C$, rouge), $0.27 \mu l/s$ ($\Delta T = 15^\circ C$, jaune) et $1 \mu l/s$ ($\Delta T = 30^\circ C$, violet); exposants : $b=0.20$ (bleu), 0.24 (rouge), 0.26 (jaune) and 0.29 (violet).

La figure 4.8 présente l'influence de ΔT sur le rayon. Un écart de température ΔT élevé conduit à des formes plus fines, lesquelles peuvent être expliquées par le fait que l'augmentation de ΔT implique une quantité de liquide solidifié beaucoup plus importante que celle versée par l'injecteur, ainsi la quantité de liquide sur la base solide diminue et le rayon de la goutte liquide diminue aussi. Bien sur, cet effet se distingue plus facilement pour de petits débits Q . La loi de puissance mise en avant par ce résultat est $R \sim (\Delta T)^{-\beta}$, avec β variant entre 0.20 et 0.42 qui dépend du débit. Sous des conditions extrêmes pour de très petits débits Q ($= 0.01 \mu l/s$) et des ΔT élevés ($30^\circ C$), le rayon peut être plus petit que $200 \mu m$.

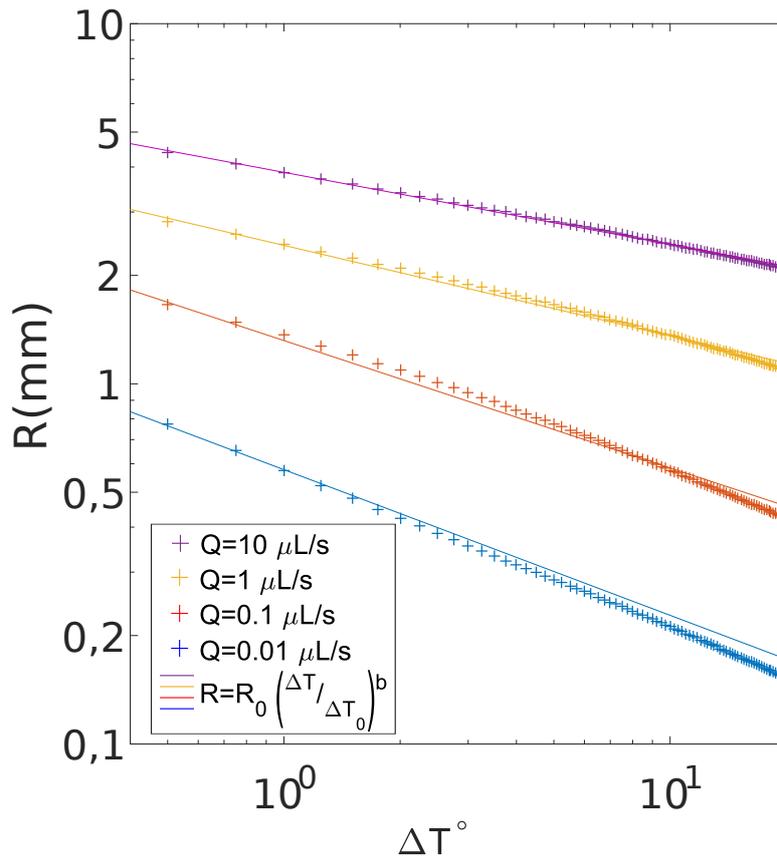


FIGURE 4.8 – Rayons calculés de la goutte solide (eau distillée) à une hauteur de 2 mm en fonction de ΔT , pour différents débits Q . Les autres paramètres : $\theta_0 = \pi/2$, $R_0 = 1$ mm. Les paramètres du meilleur ajustement sont : $\Delta T_0 = 792^\circ\text{C}$ ($Q = 10 \mu\text{l}$, violet), 33°C ($Q = 1 \mu\text{l}$, jaune), 2.11°C ($Q = 0.1 \mu\text{l}$, rouge) et 0.25°C ($Q = 0.01 \mu\text{l}$, bleu); exposants : $b = -0.2$ (violet), -0.25 (jaune), -0.35 (rouge) and -0.42 (bleu).

La figure 4.9 montre la dépendance du rayon en fonction de l'angle initial ($\pi - \theta_0$), pour différentes valeurs de ΔT . Sous des conditions de mouillage partiel ($\pi - \theta_0 \geq 90^\circ$), l'angle initial n'a presque pas d'influence sur R . Inversement, pour des conditions de mouillage hydrophobe ($\theta_0 \geq 90^\circ$). Les formes obtenues sont plus fines quand θ_0 augmente. Pour des ΔT élevés, le rayon R augmente avec θ_0 .

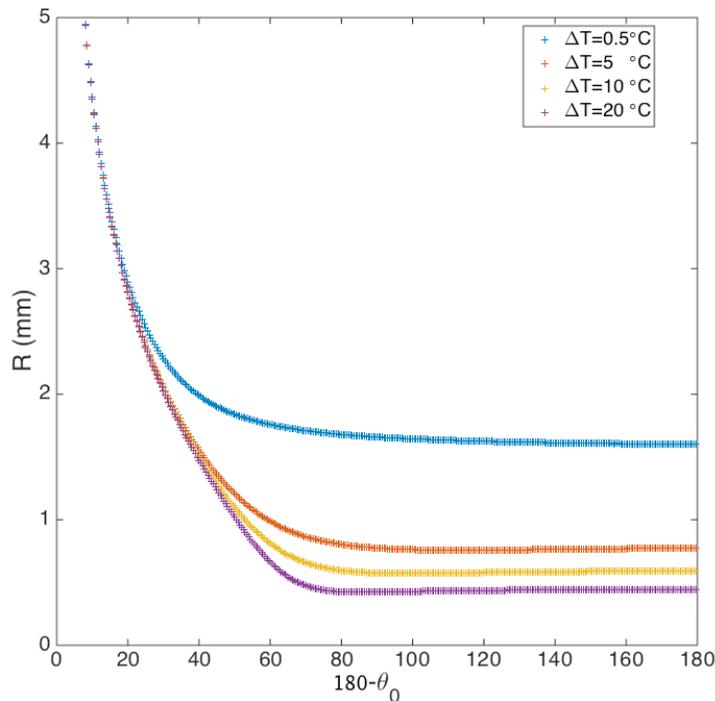


FIGURE 4.9 – Rayons calculés de la goutte solide (eau distillée) à une hauteur de 2 mm en fonction de $(\pi - \theta_0)$ pour différentes valeurs de ΔT . Les autres paramètres sont : $Q = 0.1 \mu\text{l/s}$, $R_0 = 1 \text{ mm}$.

Maintenant, nous considérons le rayon de la goutte solide à $z = z_i$ qui est significative pour déterminer l'emplacement de l'inflexion des formes. Cette hauteur ne reste pas à une valeur fixée sur la gamme de paramètres étudiée. Pour commencer, nous allons déterminer les hauteurs z_i en fonction de Q et ΔT . Ces valeurs sont montrées sur les figures 4.10 et 4.11.

La figure 4.10 montre l'évolution de la hauteur z_i avec le débit Q , pour différents ΔT . Pour de très petits ΔT , z_i décroît de manière monotone avec Q suivant une loi de puissance $z_i \sim Q^{\alpha'}$. Les valeurs de α' sont environ égales à $-\frac{2}{9}$. Pour des ΔT élevés, z_i commence par augmenter avec Q puis décroît pour de grandes valeurs de Q en suivant une loi de puissance similaire à la dernière pour de faibles ΔT , avec un exposant de $-\frac{2}{9}$. Il est par ailleurs frappant de remarquer que peu importe les valeurs de ΔT , z_i reste plus petit que 2.6 mm, laquelle est grossièrement égale à la longueur capillaire de l'eau l_c .

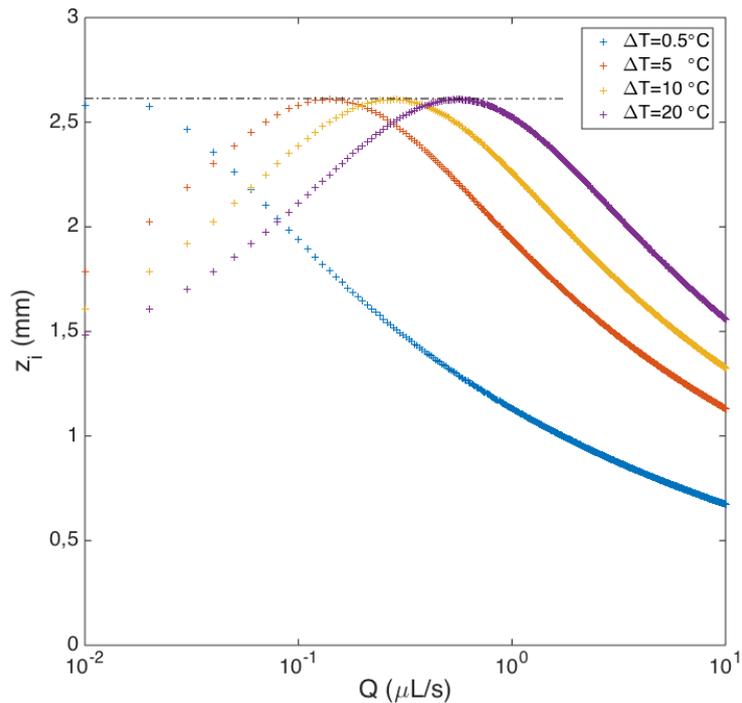


FIGURE 4.10 – Hauteurs calculées du plus haut point d'inflexion z_i en fonction du débit pour le cas de l'eau et à différentes valeur de ΔT . Les autres paramètres sont : $\theta_0 = \pi/2$, $R_0=1$ mm.

La figure 4.11 présente la dépendance de z_i sur ΔT . Pour d'assez faibles débits ($Q \ll 1 \mu\text{l/s}$) la hauteur typique de l'inflexion augmente de manière monotone avec ΔT . Cette décroissance devient moins importante pour des débits Q élevés. Aux débits Q élevés ($\geq 1 \mu\text{l/s}$), la tendance est différente : z_i augmente une première fois avec ΔT puis décroît pour des valeurs élevées de ΔT (tracé $Q = 1 \mu\text{l/s}$ sur la figure 4.11), ou même décroît de manière monotone (tracé $Q = 10 \mu\text{l/s}$ sur la figure 4.11)

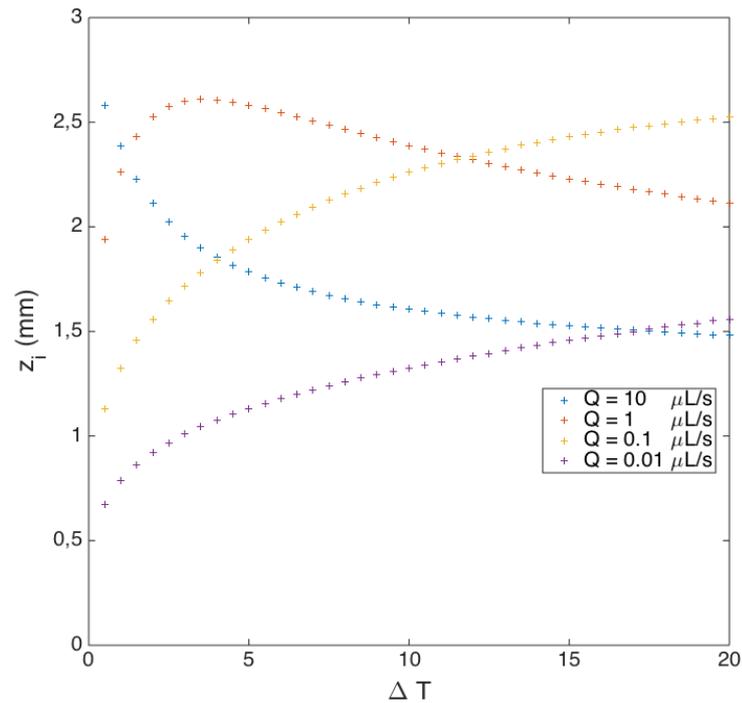


FIGURE 4.11 – Hauteurs calculées du plus haut point d'inflexion z_i en fonction de ΔT , pour de l'eau distillée. Les autres paramètres sont : $\theta_0 = \pi/2$, $R_0 = 1$ mm.

Évidemment, la dépendance de z_i sur les différents paramètres expérimentaux a une influence significative sur le rayon à z_i . $R(z_i)$ donne une tendance qui peut être différente des rayons préalablement présentés pour une hauteur fixée. La figure 4.12 montre $R(z_i)$ en fonction de Q pour différents ΔT . Nous remarquons une augmentation significative du rayon de la goutte solide laquelle est fine pour de faibles Q et converge vers une valeur asymptotique (légèrement plus faible que 2 mm) pour des Q élevés.

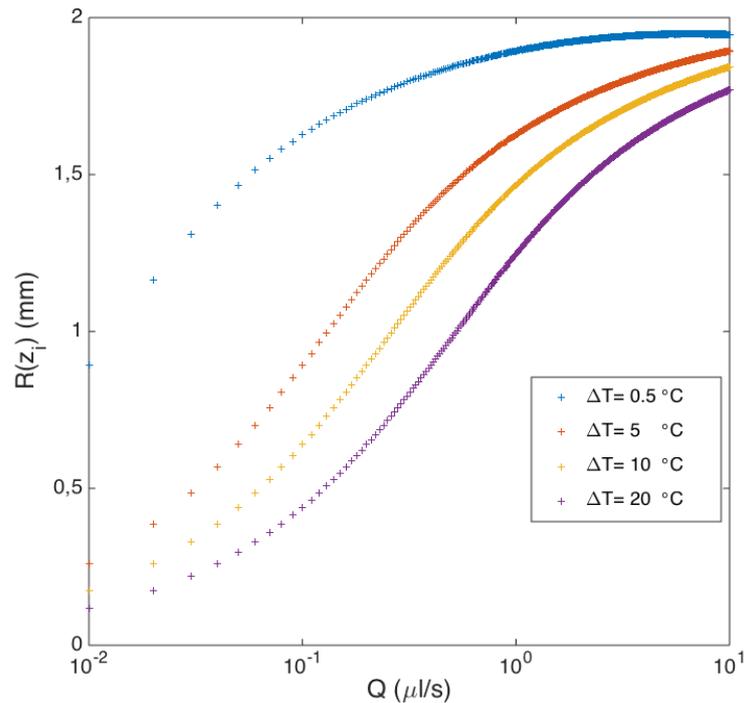


FIGURE 4.12 – Rayons calculés de goutte solide (eau distillée) à z_i en fonction du débit, pour différentes valeurs de ΔT . Les autres paramètres sont : $\theta_0 = \pi/2$, $R_0=1$ mm.

Sur la figure 4.13, nous avons tracé l'évolution de $R(z_i)$ avec ΔT . Pour des valeurs de débit Q élevés, le rayon est presque indépendant de ΔT et environ égal à 2 mm, tandis qu'il décroît significativement avec ΔT , à faible Q . La compétition entre le volume d'eau se solidifiant et le volume d'eau provenant de l'injecteur est clairement illustrée dans cette figure. À l'inverse pour des ΔT élevés, le liquide solidifie avant son accumulation sur le dessus, et la forme tend à être élancée. L'augmentation de Q rend la forme plus épaisse et presque indépendante de ΔT .

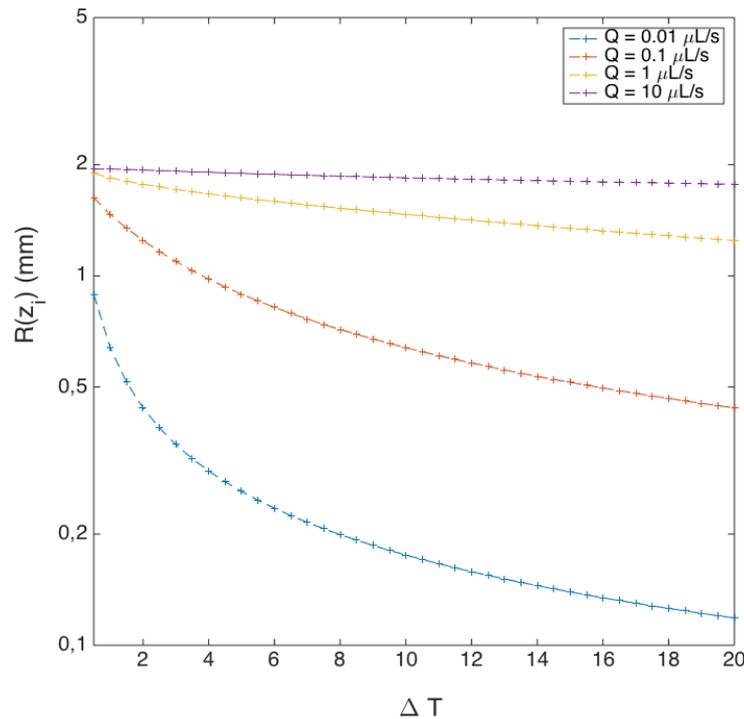


FIGURE 4.13 – Rayons calculés de goutte solide (eau distillée) à z_i en fonction de la température ΔT . Les autres paramètres sont $\theta_0 = \pi/2$, $R_0=1$ mm.

4.2.2 Discussions et limitations du modèle

L'originalité des formes solides obtenues par solidification vient de l'alimentation continue de liquide qui conduit à prendre des formes surplombantes. L'équation 4.3 montre qu'en absence de liquide versé ($Q = 0$), la conservation de la masse conduit simplement à $\frac{dV}{dz} < 0$ laquelle correspond à une décroissance de $R(z)$ avec z . Ainsi dans notre situation le signe de $\frac{dV}{dz}$ dépend de la valeur de $\frac{v\pi R^2 \dot{z}}{Q} = \frac{v\pi R^2 k \Delta T}{Q \rho_s L z}$: si le ratio est plus petit que 1, $\frac{dV}{dz} \geq 0$, et inversement si le ratio est plus grand que 1, $\frac{dV}{dz} \leq 0$. Durant la solidification, l'épaisseur de la ligne en solidification z augmente de 0 vers le haut à quelques millimètres de hauteur, tandis que les autres quantités restent constantes. Par conséquent, $\frac{dV}{dz}$ doit être négatif durant les premières étapes de la solidification (z est très petit) et devient positif à des hauteurs z assez élevées ce qui est en accord avec ce que nous avons montré. Ainsi, il y a une augmentation de volume de liquide qui s'accumule sur le dessus et conduit à une augmentation de $R(z)$ avec z . L'augmentation de $R(z)$ est contrebalancée par la décroissance du gradient thermique $\Delta T/z$ quand la solidification monte vers le haut. Ceci explique pourquoi les formes observées deviennent surplombantes. Ces formes surplombantes sont bien prévues par le modèle et en accord avec ce que nous avons montré dans la partie expérimentale.

La validité du modèle reste cependant limitée dans deux situations :

- (a) Quand le liquide alimenté ne peut pas rester sur le dessus de la forme glacé. La partie liquide coule alors le long de la base solide déjà présente. Ceci est dû à la limitation de la puissance de l'élément refroidissant comparé au débit d'alimentation. La goutte avec une forme surplombante vraiment prononcée constitue souvent les premiers signes de cet état. La condition de décrochage d'une goutte liquide sur son empreinte solide n'a pas été étudié ici.

- (b) Avec de l'eau, il peut parfois se produire un événement de recalescence avant l'apparition du front solide/liquide qui a été observé dans les études HAGIWARA et collab. [2017]; TAVAKOLI et collab. [2015]; VU et collab. [2015]; ZHANG et collab. [2016, 2017]. Avec la recalescence, nous observons une nucléation soudaine et une expansion d'un front solide à l'intérieur de la goutte laquelle se transforme d'un état initial liquide vers un mélange liquide/solide en moins d'une se-

conde.

La situation (a) se produit facilement pour de faible ΔT , pour des valeurs assez élevées de débit ou quand les formes solide deviennent très grandes (c'est à dire pour un grand ratio $\frac{z}{R_0}$). Nous pouvons prédire quand le liquide va ruisseler avant de solidifier. En considérant la quantité de liquide amenée par l'injecteur durant un temps infinitésimal δt à température ambiante T_i , nous évaluons la quantité de flux thermique nécessaire pour refroidir à T_f et l'énergie nécessaire pour solidifier :

$$\delta H_i = (\rho_s L + \rho_l C_{pl} \Delta T_i) Q \delta t \quad (4.8)$$

où $\Delta T_i = T_i - T_f$. Nous comparons cette chaleur avec l'énergie qui traverse le solide dans une section πR^2 :

$$\delta H_f = \frac{k \Delta T}{z} \pi R^2 \delta t \quad (4.9)$$

Nous remarquons que dans δH_i , le terme de chaleur latente est généralement dominant sur le terme de capacité thermique. Il requiert plus de transfert de chaleur pour solidifier une masse donnée de liquide que pour refroidir ce même liquide d'une température ambiante à une température de solidification. Quantitativement, nous pouvons évaluer le nombre de Stefan pour les transferts thermique dans le liquide :

$$Ste = \frac{C_{pl} \Delta T_i}{L} \quad (4.10)$$

lequel est égal à 0.25 pour l'eau et à 0.015 pour l'hexadécane à température ambiante $T_i = 20^\circ\text{C}$. Ainsi, nous pouvons grossièrement estimer z_{max} mais en gardant uniquement le terme de chaleur latente dans l'équation 4.8.

Si nous égalisons les δH_i et δH_f , nous trouvons :

$$\rho_s L Q \approx \frac{k \Delta T}{z} \pi R^2$$

ce qui permet de déterminer la hauteur maximale :

$$z_{max} = \frac{k \Delta T \pi R^2}{\rho_s L Q} \quad (4.11)$$

Pour des valeurs typiques prises à partir des expériences ($\Delta T = 10^\circ\text{C}$, $Q = 0.3 \mu\text{l}$, $R_0 = 2 \text{ mm}$) et dans l'hypothèse d'un angle plutôt constant (θ , autour de 90°), nous trouvons $z_{max} = 2.7 \text{ mm}$ pour l'eau et 0.41 mm pour l'hexadécane. Cet ordre de grandeur est en accord avec les observations expérimentales. En effet, les gouttes d'hexadécane atteignent généralement une épaisseur maximale de solide comprise entre 200 microns et 1 millimètre. Les gouttes d'eau peuvent solidifier jusqu'à 5 millimètres en fonction des différents paramètres de Q et ΔT . Les gouttes d'hexadécane et d'eau peuvent accumuler du liquide sur le dessus et couler en se décrochant du substrat à un certain moment. Pour cette raison, il est presque impossible expérimentalement d'obtenir des formes avec un rayon supérieur à environ 3 mm, puisque la gravité fait que le liquide tombe depuis la base solide vers le substrat. En négligeant le refroidissement du liquide versé par l'injecteur, la valeur de z_{max} est légèrement surestimée, et cela est particulièrement vrai pour l'eau.

Dans la situation (b), une séquence typique est montrée sur la figure 4.14. La recalescence peut apparaître et envahir une goutte liquide durant un temps caractéristique typique de moins d'une demi-seconde qui est plus court que le temps caractéristique de la montée du front liquide/solide. En effet dans la séquence de la figure 4.14, le front solide commence à apparaître environ 5 secondes après le temps initial de la recalescence, et atteint le haut de la goutte en environ 100 secondes. Les observations de la goutte avant et après la recalescence révèlent qu'une partie de l'intérieur de la goutte liquide devient opaque mais la forme reste inchangée. Ainsi, la masse volumique de ce mélange liquide/solide avec une glace amorphe semble égale à l'eau liquide.

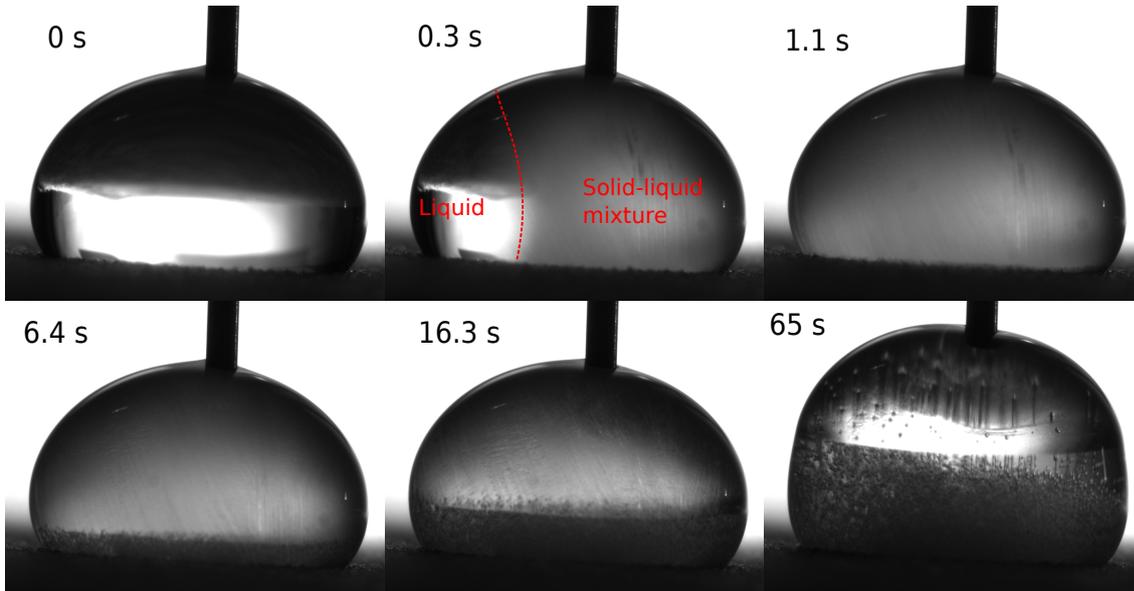


FIGURE 4.14 – Séquence de la recalescence à l'intérieur d'une goutte (images 2 et 3), observée avant l'apparition du front solide/liquide. La première image correspond au temps initial de l'apparition du front. Notons que la forme de la goutte reste inchangée durant la recalescence

Néanmoins, les formes prédites par le modèle montrent un écart significatif avec les données expérimentales. La figure 4.15 montre les formes du liquide et du solide avant et après la solidification durant une expérience avec un phénomène recalescence. Nous avons aussi tracé les formes que prédit le modèle avec les propriétés de l'eau (trait plein gris), lequel est en accord seulement pour $z < 0.6$ mm. Les causes de cet écart restent inconnues. Dans notre cas, nous avons trouvé que les profils calculés peuvent être mieux en concordance avec les expériences en prenant une chaleur latente L comme une fonction marche de z . Plus précisément, nous choisissons L égale à une valeur arbitraire ($= 1$ J/kg) pour $z < z_c$ et L égale à la chaleur latente de l'eau ($= 334$ kJ/kg) for $z > z_c$. Le résultat du calcul numérique dans ce cas est tracé sur la figure 4.15.

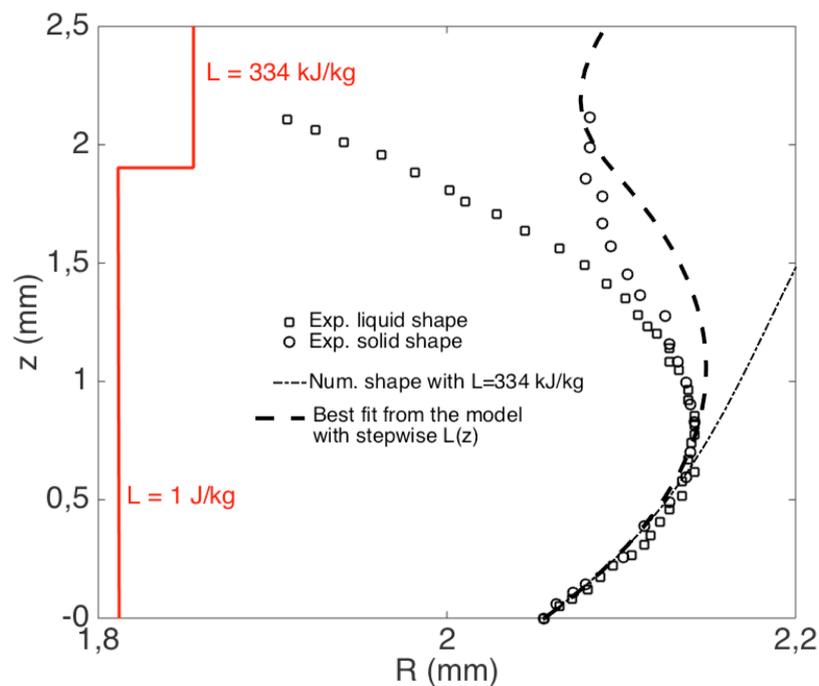


FIGURE 4.15 – Profil d'une goutte liquide avant (carrés) et après (cercles) la solidification. Eau distillée avec un angle de contact initial de $\theta = 125^\circ$ et un rayon initial $r = 2.15$ mm. $Q = 1.16$ $\mu\text{l/s}$.

4.3 Phyllotaxie du front de solidification d'une flaque liquide en étalement

4.3.1 Décrochage d'une goutte

Après avoir déterminé les profils d'un solide gelé formé à partir d'une goutte constamment alimentée en liquide, nous savons que la vitesse du front solide qui s'éloigne du substrat froid va jusqu'à atteindre zéro. La stagnation du front couplée à une alimentation de liquide conduit à ce que la goutte liquide sur le dessus grossisse jusqu'à ne plus être tenue par la base solide. Ainsi, cette goutte liquide va s'effondrer par gravité lorsque le volume de liquide sur le solide est de l'ordre de L_c^3 . L'orientation vers laquelle l'effondrement a lieu semble à première vue irrégulière (Figure 4.16).

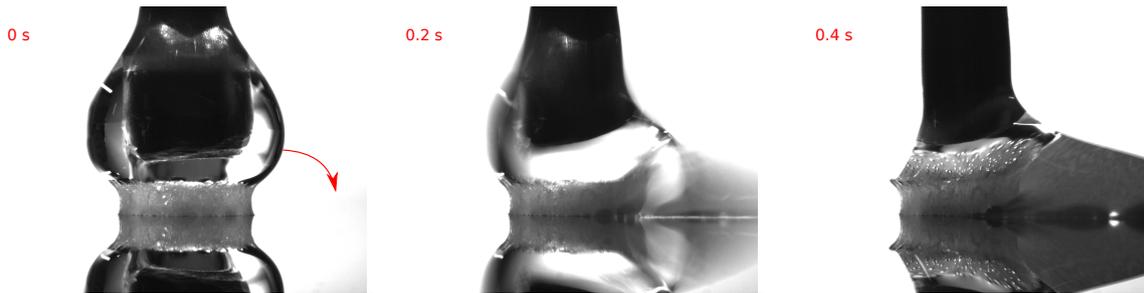


FIGURE 4.16 – Vue de côté d'une séquence d'images de l'effondrement d'une goutte liquide sur le substrat

Les conditions de ce décrochage restent incomprises et posent une large gamme de questions sur les paramètres physiques mis en jeu (forme de la glace, vitesse de solidification, tension de surface, courbure du liquide et du solide). Après chaque effondrement du liquide, celui-ci progresse sur le substrat avec une ligne de contact à vitesse V décroissante et s'arrête par solidification (Chapitres 2 et 3), parfois précédé d'une dynamique instationnaire par progression avec un phénomène de « stick-slip ».

4.3.2 Étalement saccadé de liquide sur lit de glace

Le premier décrochage semble être dans une direction non privilégiée mais celui-ci conditionne l'orientation des suivants. En effet, l'orientation de la chute du liquide semble dictée par l'orientation de la chute précédente. Sur la figure 4.17, nous montrons une vue de dessus de l'expansion d'une flaque d'hexadecane depuis son socle solide après chaque chute du liquide de ce socle vers le substrat en dessous. Il est intéressant de remarquer dans cet exemple que les chutes successives semblent tourner autour du point d'injection au centre. Dans notre exemple, l'expansion de cette goutte s'effectue dans le sens anti-horaire. D'ailleurs, il arrive parfois que le sens change. Cette expansion de goutte rappelle beaucoup les arrangements phyllotaxiques des feuilles qui se disposent angulairement autour de la tige et de l'apex.

Sur la figure 4.18, nous avons tracé l'orientation privilégiée de chaque effondrement du liquide sur le substrat. La position angulaire du premier effondrement sur le substrat donne l'angle de référence. Ces mesures montrent que l'angle orienté sur lequel s'effondre le liquide est à peu près constant. Cette figure montre que la différence entre deux orientations consécutives est en moyenne de 74 degrés. Il serait intéressant de voir si cette « phyllotaxie de gel » a une incidence sur la forme de certaines stalagmites ou de certaines structures formées par la glace.

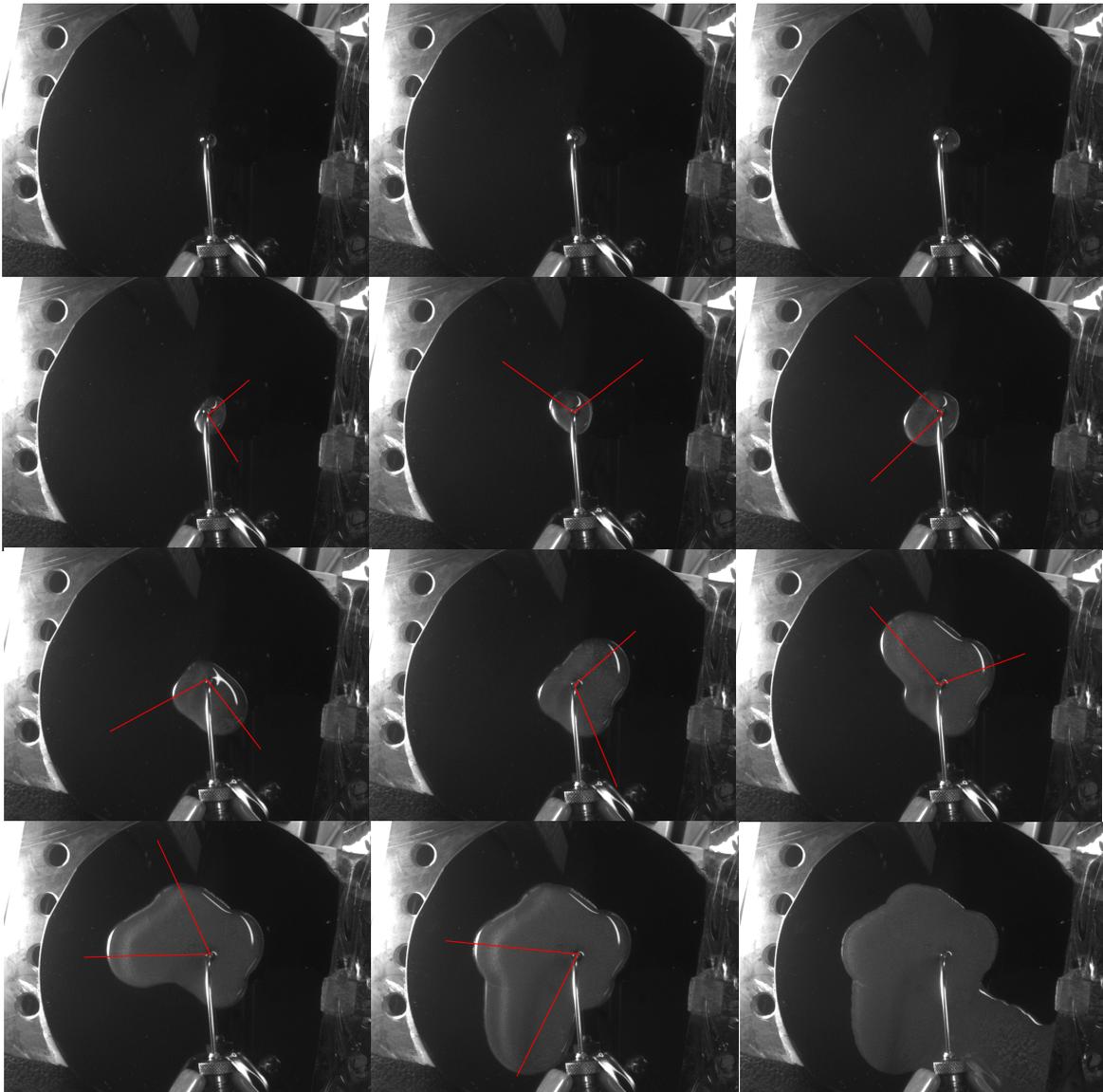


FIGURE 4.17 – Vue de dessus de la goutte liquide sur lit de glace au fur et à mesure des effondrements du liquide par gravité (en rouge l'angle entre chaque direction de la chute de la goutte liquide)

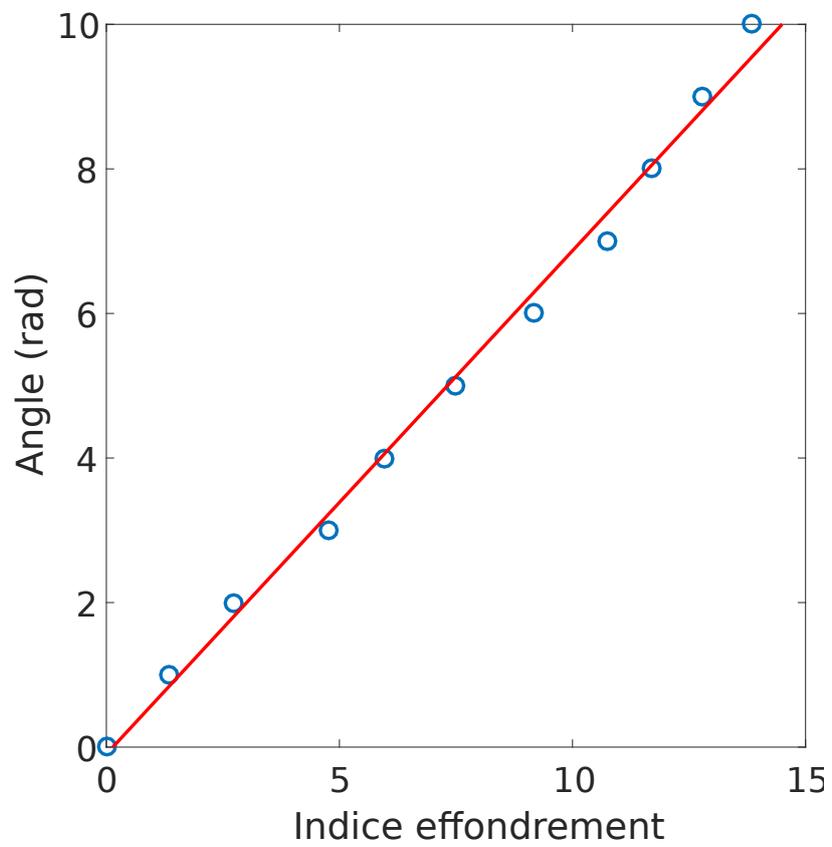


FIGURE 4.18 – Direction en radians de l'effondrement de la goutte liquide en fonction de l'indice

4.4 Conclusions

Les formes de gouttes sessiles alimentées en continu par le haut peuvent être prédites avec un modèle quasi-statique qui repose sur une conservation de la masse et des transferts de chaleur par l'intermédiaire de la relation de Stefan. Le modèle présenté a été validé avec des expériences effectuées sur de l'eau et de l'hexadécane. Les formes prédites montrent un bon accord avec les expériences fournies dans deux conditions qui sont :

- Le liquide alimenté reste sur le dessus du solide et ne coule pas en tombant de celui-ci
- Il n'y a pas de recalescence dans les premiers instants de la solidification de la goutte. Ce phénomène se produit seulement pour l'eau. La raison pour laquelle la recalescence induit un écart entre expérience et modèle reste encore inexpliquée. À ce stade, nos expériences et les résultats numériques suggèrent que la masse volumique de l'eau en surfusion est la même que le mélange liquide/solide avec la glace amorphe formée après la recalescence. Les formes expérimentales semblent mieux concorder avec une chaleur latente entre l'eau et une glace amorphe ayant des valeurs plus petites.

Dans la plupart des situations, les formes obtenues montrent une géométrie surplombante, pour laquelle nous avons quantifié la dépendance en fonction des trois principaux paramètres qui sont l'angle de contact de mouillage initial θ_0 , la différence de température entre le point de fusion et la température du substrat ΔT et le débit Q .

Finalement, outre les applications fondamentales, cette étude peut être intéressante pour des situations plus appliquées, comme par exemple la fabrication par impression 3D, ou pour la compréhension des premières étapes de la formation de stalagmites.

De plus, le mécanisme d'étalement d'une goutte liquide sur son lit solide semble être un mécanisme qui s'effectue avec des angles dont les orientations consécutives sont fortement corrélés aux précédentes. La condition de décrochage d'une goutte reste totalement inconnue et n'a toujours pas été comprise et pose encore beaucoup d'interrogations. Nous avons observé que le décrochage de cette flaque liquide semble assez régulière quant aux orientations successives vers lesquelles le liquide s'effondre. En effet, pour se décrocher le liquide semble tourner autour de l'injecteur dans un sens donné stable, mais qui peut parfois changer brusquement au cours d'une expérience. Ce phénomène relativement régulier pourrait faire l'objet d'une étude à part entière.

4.5 Références

- A. BAKER, D. GENTY, W. DREYBRODT, W. L. BARNES, N. MOCKLER et J. GRAPES. 1997, «Testing theoretically predicted stalagmite growth rate with Recent annually laminated samples : Implications for past stalagmite deposition», *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 62, p. 393–404. [68](#)
- ANDERSON, D., M. G. WORSTER et S. H. DAVIS. 1996, «The case for a dynamics contact angle in containerless solidification», *J. Cryst. Growth*, vol. 163, p. 329–338. [69](#)
- A. SANZ, J. MESEGUER et L. MAYO. 1987, «The influence of gravity on the solidification of a drop», *J. Cryst. Growth*, vol. 82, p. 91–88. [69](#)
- ATTINGER, D., Z. ZHAO et D. POULIKAKOS. 2000, «An experimental study of molten microdroplet surface deposition and solidification : Transient behavior and wetting angle dynamics», *J. Heat Transfer*, vol. 122, p. 544. [68](#)
- CHEN, A. S.-H. et S. W. MORRIS. 2011, «Experiments on the morphology of icicles», *Phys. Rev. E*, vol. 83, p. 026307. [70](#)
- CHEN, A. S.-H. et S. W. MORRIS. 2013, «On the origin and evolution of icicle ripples», *New J. Phys.*, vol. 15, p. 103012. [70](#)
- CLAUDIN, P., H. JARRY, G. VIGNOLES, M. PLAPP et B. ANDREOTTI. 2015, «Physical processes causing the formation of penitentes», *Phys. Rev. E*, vol. 92, p. 033015. [70](#)
- DAVIS, S. 2001, *Theory of solidification*, Cambridge University Press. [68](#), [71](#)
- DREYBRODT, W. et D. ROMANOV. 2008, «Regular stalagmites : The theory behind their shape», *Acta Carsologica*, vol. 37, p. 2–3. [68](#)
- HAGIWARA, Y., S. ISHIKAWA, R. KIMURA et K. TOYOHARA. 2017, «Ice growth and interface oscillation of water droplets impinged on a cooling surface», *J. Cryst. Growth*, vol. 468, p. 46–53. [69](#), [82](#)
- HE, M., J. WANG, H. LI, X. JIN, J. WANG, B. LIU et Y. SONG. 2010, «Superhydrophobic film retards frost formation», *Soft Matter*, vol. 6, p. 2396–2399. [68](#)
- JIN, Z., X. CHENG et Z. YANG. 2017, «Experimental investigation of the successive freezing processes of water droplets on an ice surface», *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 107, p. 906–915. [69](#)
- LIU, Z., Y. GOU, J. WANG et S. CHENG. 2008, «Frost formation on a super hydrophobic surface under convection conditions», *J. Heat Mass Transfer*, vol. 51, p. 5975–5982. [68](#)
- LUNARDINI, V. 1991, *Heat Transfer with Freezing and Thawing*, Elsevier. [71](#)
- MARIN, A. G., O. R. ENRIQUEZ, P. BRUNET, P. COLINET et J. H. SNOEIJER. 2014, «Universality of tip singularity formation in freezing water drops», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 113, p. 054301. [69](#)
- SHORT, M. B., J. C. BAYGENTS et R. E. GOLDSTEIN. 2006, «A free-boundary theory for the shape of the ideal dripping icicle», *Phys. Fluids*, vol. 18, p. 083101. [70](#)
- SNOEIJER, J. H. et P. BRUNET. 2012, «Pointy ice-drops : How water freezes into a singular shape», *American journal of physics*, vol. 80, n° 9, p. 764–771. [69](#), [70](#), [71](#)
- TAVAKOLI, F., S. H. DAVIS et H. P. KAVEHPOUR. 2015, «Freezing of supercooled water drops on cold solid substrates : initiation and mechanism», *J. Coat. Technol. Res.*, vol. 12, p. 869–875. [82](#)
- VAEZI, M., H. SEITZ et S. F. YANG. 2013, «A review on 3d micro-additive manufacturing technologies», *Int. J. Adv. Manu. Technol.*, vol. 67, p. 1721. [68](#)

- VU, T. 2018, «Axisymmetric forced convection solidification of a liquid drop on a cold plate», *Int. J. Multiph. Flow*, vol. 107, p. 104–115. [69](#)
- VU, T., G. TRYGGVASON, S. HOMMA et J. WELLS. 2015, «Numerical investigations of drop solidification on a cold plate in the presence of volume change», *Int. J. Multiph. Flow*, vol. 76, p. 73–85. [69](#), [82](#)
- ZHANG, H., Y. ZHAO, R. LV et C. YANG. 2016, «Freezing of sessile water droplet for various contact angles», *Int. J. Therm. Sci.*, vol. 101, p. 59–67. [69](#), [82](#)
- ZHANG, X., X. WU, J. MIN et X. LIU. 2017, «Modelling of sessile water droplet shape evolution during freezing with consideration of supercooling effect», *Appl. Therm. Engin.*, vol. 125, p. 644–651. [69](#), [82](#)

Étude d'une goutte vibrée

Dynamique inertielle de lignes de contact sous forçage oscillant

Comme expliqué au début de cette thèse l'étude d'une ligne de contact dynamique, mène dans un état stationnaire est un sujet encore mal compris. Dans le chapitre 3, nous avons vu que la solidification complexifie encore d'avantage le comportement de l'étalement d'une goutte lequel peut induire un « stick-slip » de la ligne de contact. La prédiction du « stick-slip » peut se faire via l'analyse de lignes de contact stationnaires, mais son apparition mène a une situation qui n'est pas du tout stationnaire. En effet, de ce point de vue, la compréhension de cette ligne de contact ainsi formée demande de considérer des écoulements instationnaires.

Le comportement d'un liquide à surface libre dans une région proche du substrat et plus particulièrement d'une ligne triple dans un mouvement unidirectionnel à vitesse constante a été largement étudié dans le passé (Chapitre 1). Le cas d'une ligne de contact avec une accélération non nulle et avec des changements de direction comporte peu de références dans la littérature. Quelques informations quantitatives sur des lignes de contact oscillantes sont proposées par [YOUNG et DAVIS \[1987\]](#). La première étude expérimentale de lignes de contact qui se trouvent sur une surface oscillante imposée d'un mouvement sinusoïdal est effectué par [BRADSHAW et BILLINGHAM \[2018\]](#); [TING et PERLIN \[1995\]](#), lesquels, ont principalement étudié la condition de glissement en fonction de l'amplitude d'excitation et mis en évidence des vortex à près de la ligne de contact par une étude de suivi de particules dans le liquide. Ensuite, des études expérimentales de l'angle de contact en fonction de la vitesse relative du liquide sur le substrat ont été menées par [BIAN et collab. \[2003\]](#); [JIANG et collab. \[2004\]](#); [PERLIN et collab. \[2004\]](#); [XIA et STEEN \[2018\]](#). Enfin, [VIOLA et collab. \[2018\]](#) proposent un modèle empirique de lignes de contact oscillantes prenant en compte l'hystérésis du mouillage.

De plus, le contrôle de gouttes ou plus largement de liquides par la voie acoustique permet de développer des techniques de migration contrôlées de goutte étudiées par [BAUDOIN et collab. \[2012\]](#); [BRUNET et collab. \[2010\]](#). Ces techniques qui permettent d'éviter l'accumulation de liquide sur des surfaces sont très motivantes pour le domaine de l'aéronautique. La compréhension de ces écoulements pose des questions sur la dynamique des lignes de contact instationnaires.

Afin de simplifier le problème, nous avons effectué une étude plus simple que l'acoustique, en réutilisant le système du chapitre 3 avec un mouvement oscillant du substrat. Les dernières semaines de la thèse ont donc consisté à améliorer ce dispositif et à effectuer les premières mesures. Le temps limité laissé par la finalisation de ce manuscrit n'a pas permis d'avoir une exploration globale, mais quelques premières observations qui montrent bien la richesse de la situation explorée, avec quelques premiers jalons qu'il faudra poursuivre dans des travaux ultérieurs.

Dans ce chapitre, nous allons présenter le dispositif expérimental mis en place pour l'étude des lignes de contact soumises à un forçage mécanique oscillant, les observations et les résultats préliminaires, ainsi que les premières analyses.

Dispositif expérimental

Une goutte d'eau distillé est déposée sur un wafer en verre de trois pouces de diamètre. Pour concilier observations claires et reproductibles, nous opérons dans des conditions de mouillage partiel avec un faible hystérésis. Le substrat est chimiquement traité par greffage d'une monocouche moléculaire autoassemblée (SAMs) de octadecyltrichlorosilane (OTS). Ce greffage par liaison covalente est connu pour assurer un traitement mécaniquement et chimiquement robuste et durable. Un wafer avec un nouveau traitement est remplacé dès que le précédent wafer montre des signes de dégradation. Les deux liquides ont un angle critique statique de reculée de $\theta_r = 60^\circ \pm 3^\circ$ et d'avancée $\theta_a = 97^\circ \pm 3^\circ$ mesurés indépendamment.

Le liquide est maintenu en pont capillaire par un wafer supérieur à une hauteur $h = 1.68$ mm au dessus du wafer inférieur. Le wafer supérieur est fixé dans le référentiel du laboratoire traité totalement super-hydrophobe (Neverwet $\theta > 160^\circ$) dans lequel nous incluons des bandes hydrophiles de largeur 10 mm (4.19). Ainsi, le dessus de la goutte reste accroché à la partie hydrophile (verre nu).

Le wafer inférieur est placé sur une platine de translation (Soloist Aerotech Model : MTC300P) comme représenté sur la figure 4.19. Ceci nous permet de contrôler et d'imposer un mouvement sinusoïdal ($x_p(t) = A \sin(\omega t)$) du wafer inférieur, avec A l'amplitude. Dans nos conditions expérimentales, la goutte commence à glisser sur le substrat seulement pour des amplitudes supérieures à 5 mm. Dans un premier temps, afin d'avoir la gamme de fréquence la plus élevée, nous avons opté pour une amplitude de 6 mm qui est assez petite pour que la platine de translation puisse tenir les consignes de fréquences. De plus cette amplitude est assez grande pour avoir une longueur de glissement de la goutte élevée et une large gamme de vitesse de la ligne de contact sur le substrat. Le paramètre de contrôle de cette étude est la fréquence f définie comme $\omega = 2\pi f$. Une vue de coté de la goutte est enregistrée à l'aide d'une caméra rapide (Photron, ref : Fastcam SA3), et un écran est éclairé par l'arrière avec une lumière froide en col de cygne, le tout est installé sur une table optique anti-vibration.

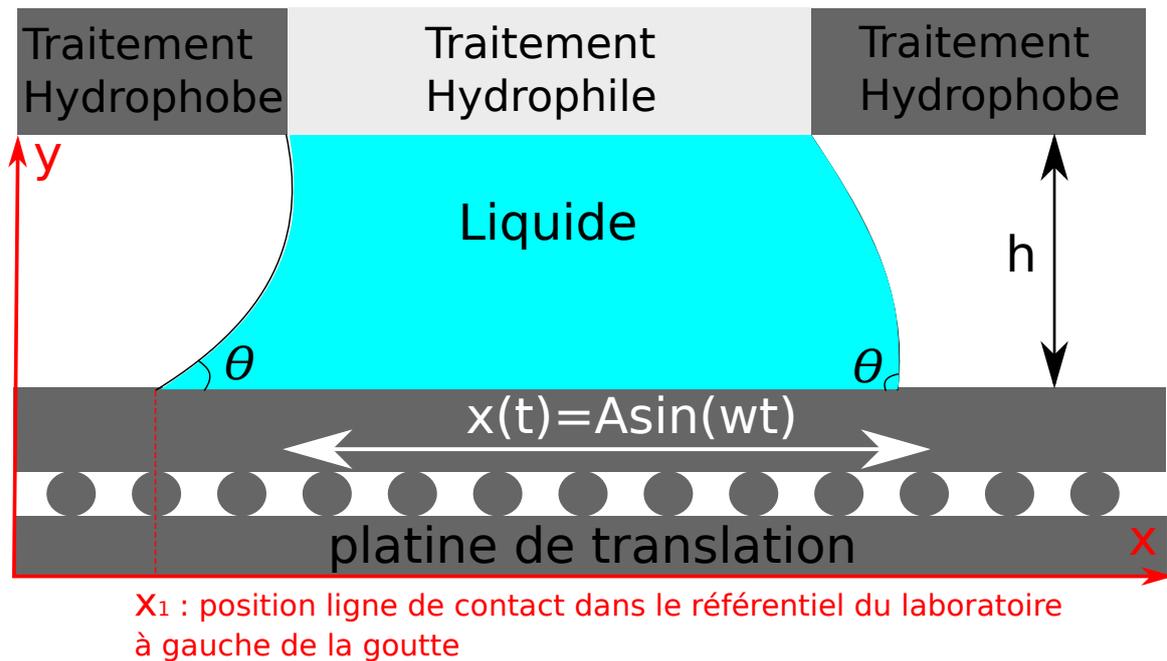


FIGURE 4.19 – Schéma du dispositif expérimental vu de côté

Observations de la dynamique

La dynamique d'étalement est étudiée pour différentes fréquences d'excitation allant de $f = 0.1$ Hz à 28 Hz de la platine de translation. Pour chaque fréquence, nous enregistrons l'ensemble de la dynamique avec la caméra disposée latéralement.

Afin d'avoir une référence sur la dynamique de mouillage permettant les comparaisons entre les lignes de contact soumises à des accélérations et les lignes de contact à vitesse constante, nous avons mesuré préliminairement les angles de contact dynamiques d'avancées et de reculées de la goutte liquide dans une situation stationnaire avec une vitesse de platine U_p constante. Les résultats de ces mesures à vitesse constante sont montrés sur la figure 4.20 pour des vitesses de lignes de contact allant de $U_{cl} = 1$ mm/s à 200 mm/s en reculée (vitesses négatives) et en avancée (vitesses positives). Nous constatons sur ces mesures que l'hysteresis du mouillage est d'environ 37° .

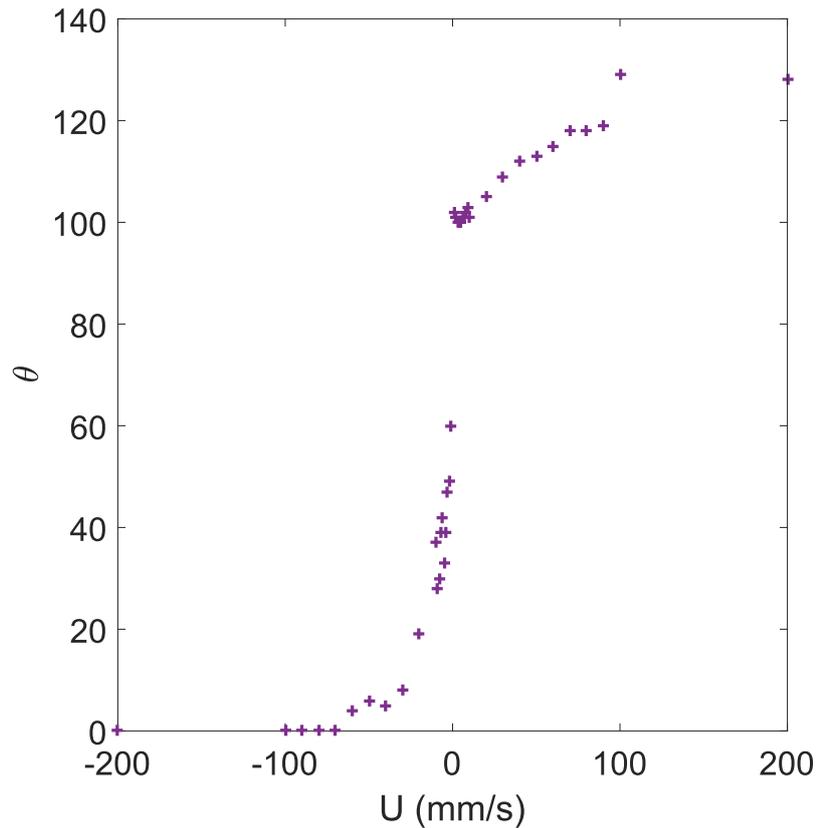


FIGURE 4.20 – Mesures des angles dynamiques d'avancés et de reculés en fonction de la vitesse du substrat

Pour chaque expérience, la dynamique de la goutte est enregistrée sur au minimum deux ou trois oscillations de la platine de période notée T . Sur la figure 4.21, une série d'images d'une vidéo est présentée à une fréquence $f = 0.3$ Hz avec chaque image séparée d'un temps $t = \frac{T}{6}$. Sur les images, nous observons en haut la goutte accrochée sur la partie hydrophile. En bas, le wafer en mouvement dans lequel nous observons en miroir la goutte liquide. Conformément à [DUSSAN \[1979\]](#), cette série montre que l'angle de contact apparent Θ augmente quand la vitesse relative de la ligne de contact au substrat U_{cl} augmente et inversement Θ diminue quand U_{cl} diminue dans une oscillation.

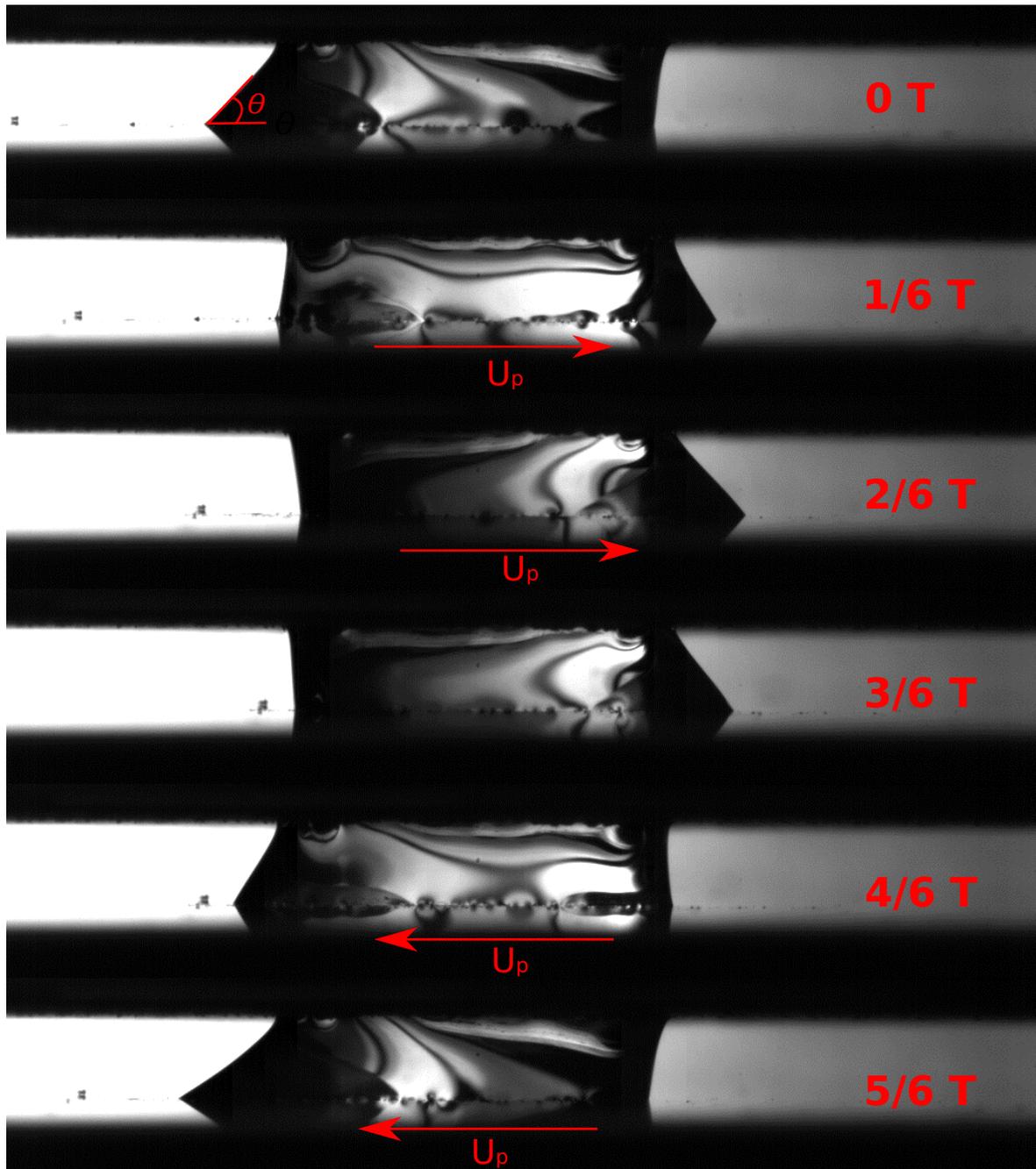


FIGURE 4.21 – Série d’images de la goutte vue latéralement à différents temps dans une période de l’oscillation de fréquence $f = 0.3$ Hz. $\Theta(t)$ est l’angle de contact apparent de gauche sur la goutte, les flèches sont une indication du sens du mouvement de la platine à une vitesse U_p

La figure 4.22 est une série d’images pour un substrat soumis à un forçage de fréquence $f = 10$ Hz. À cette fréquence, il est moins évident que l’angle dynamique de la ligne triple augmente avec l’augmentation de vitesse et inversement. En effet, sur les images à $t = \frac{2T}{6}$ et $t = \frac{4T}{6}$ les angles de contact sont faibles de chaque côté de la goutte. Néanmoins, la goutte glisse latéralement sur le substrat, ce qui implique que la valeur de l’angle dynamique est faible et pourtant en avancée sur le substrat. De plus, la courbure de la surface libre est plus prononcée en comparaison des observations de fréquences plus faibles.

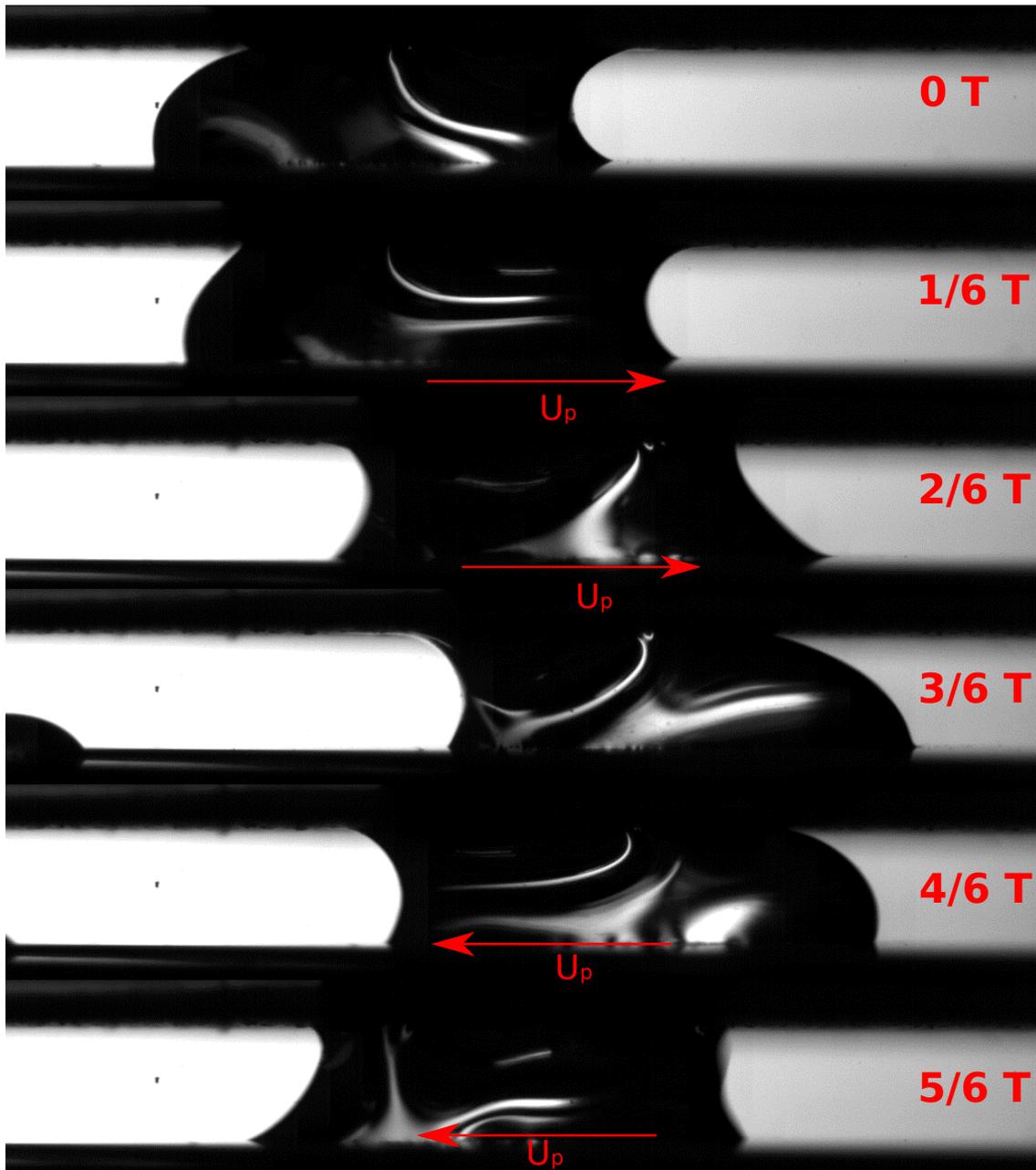


FIGURE 4.22 – Série d'images de la goutte vue latéralement à différents temps dans une période de l'oscillation de fréquence $f = 10$ Hz. $\Theta(t)$ est l'angle de contact apparent de gauche sur la goutte, les flèches sont une indication du sens du mouvement de la platine à une vitesse U_p

Pour les fréquences élevées, les observations montrent que le liquide ne démouille plus totalement le substrat de verre. Par exemple, la figure 4.23 met en évidence ce phénomène; cette série est effectuée à une fréquence $f = 25$ Hz. Ainsi, le temps caractéristique d'une période d'oscillation est plus rapide que le temps de démouillage du liquide. De plus, nous remarquons dans les images qu'une onde de surface manifestée par une surépaisseur se propage dans la fine couche de liquide en phase de démouillage.

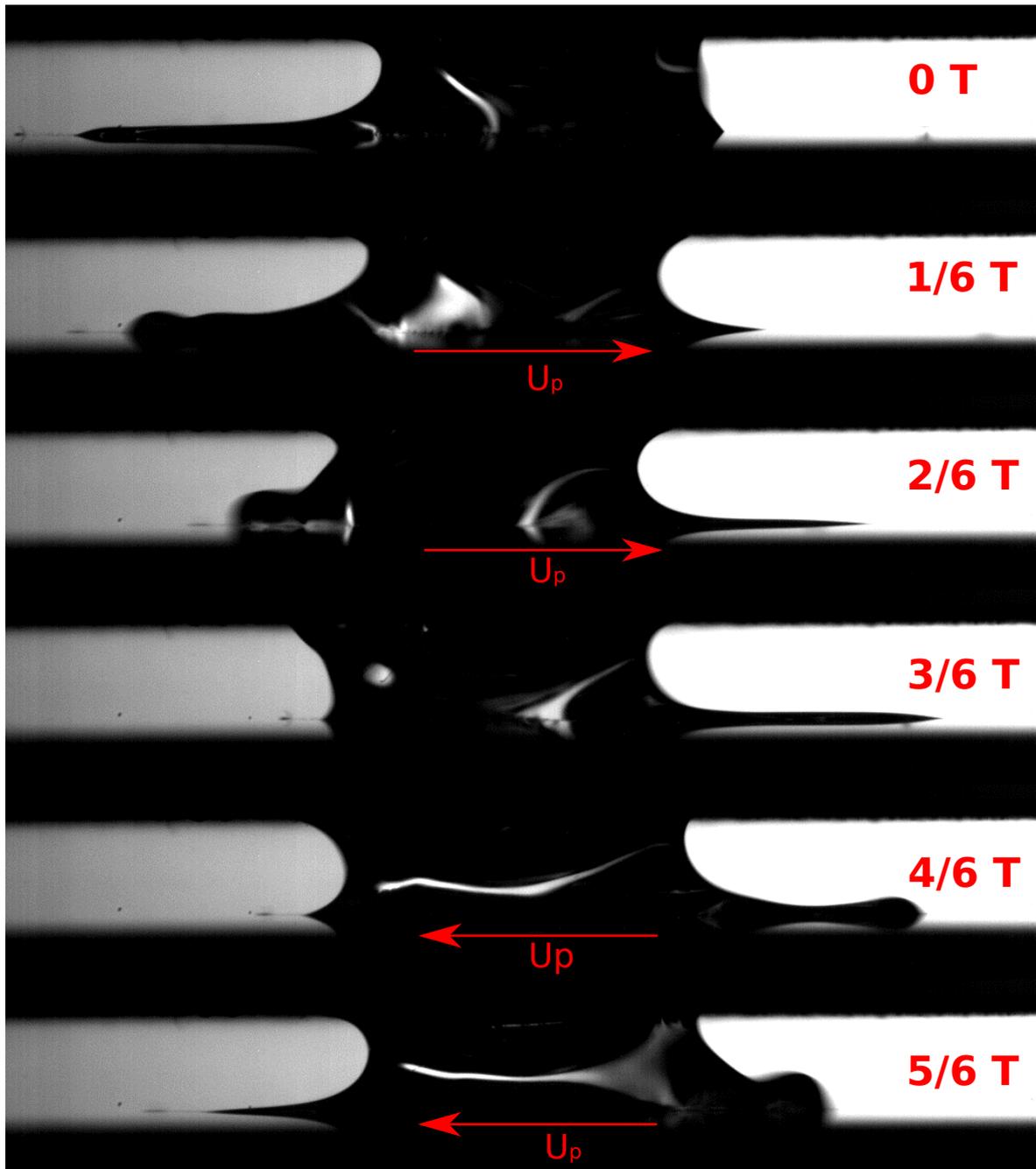


FIGURE 4.23 – Série d’images de la goutte vue latéralement à différents temps dans une période de l’oscillation de fréquence $f = 25$ Hz. $\Theta(t)$ est l’angle de contact apparent de gauche sur la goutte, les flèches sont une indication du sens du mouvement de la platine à une vitesse U_p

Afin d’effectuer une étude sur les angles dynamiques, nous commençons par faire un suivi temporel de la ligne au cours du temps sur les vidéos pour les différentes fréquences. Sur la figure 4.24, un exemple des valeurs de l’angle de contact qui alterne entre $\Theta = 22^\circ$ et 98° . Le début de l’enregistrement étant effectué arbitrairement, nous fixons le temps $t = 0$ s à un extremum de la position de la platine de translation ($x_p(t) = A$ ou $-A$). De plus, sur chaque période des oscillations les valeurs et le comportement de l’angle sont toujours les mêmes. Donc, nous pouvons capturer tout le comportement de la dynamique sur une seule période.

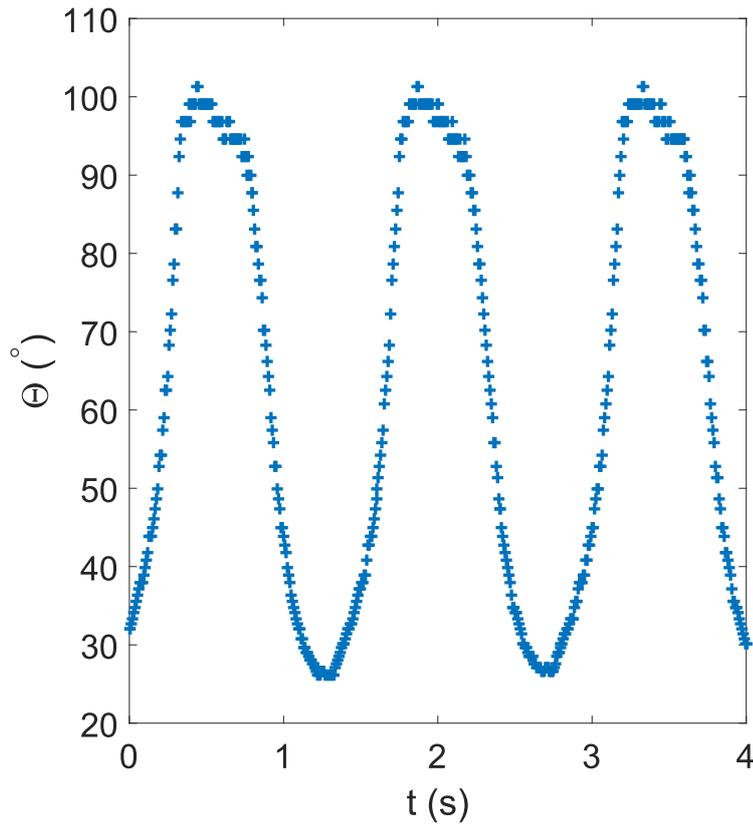


FIGURE 4.24 – Mesures temporelles de l'angle de contact $\Theta(t)$ sur un côté de la goutte en fonction du temps. $t = 0$ seconde correspond à un extremum (i.e $x_p(t) = A$ ou $-A$) de position de la platine de translation

La figure 4.25 met en évidence la vitesse de la ligne de contact dans le référentiel du laboratoire $U_1 = \dot{X}_1$ et la vitesse de la platine de translation $U_p = -A\omega \cos(\omega t)$ en fonction du temps (Figure 4.19). Durant les oscillations du substrat, nous observons que les valeurs de U_1 alternent entre des valeurs qui sont égales à $U_1 = 0$ à des vitesses de l'ordre de quelques mm/s. Quand $U_1 = 0$, alors la ligne de contact glisse totalement sur le substrat (« slip ») et la vitesse U_{CL} dans le référentiel du wafer est la même que U_p . Quand $U_1 = U_p$, alors la ligne de contact est accrochée sur le substrat (« stick ») et la vitesse de glissement du point triple dans le référentiel du wafer U_{cl} est nulle. Afin d'observer les angles de contact mesurés en fonction de la vitesse et de comparer à la théorie de Cox-Voinov, nous calculons la vitesse de la ligne de contact en fonction du temps, à partir des deux différentes vitesses qui sont mesurables expérimentalement U_p et U_1 . Par exemple, la vitesse de la ligne de contact X_1 dans le référentiel du substrat est déduite à partir de la relation $U_{cl} = U_p - U_1$. Dans le graphique de la figure 4.25, U_{cl} prend des valeurs entre 12 et -12 mm/s qui correspond à des périodes où la ligne de contact glisse sur le substrat. Mais aussi, des temps où $U_{cl} = 0$ mm/s correspondant aux temps où la ligne de contact est accrochée sur le substrat.

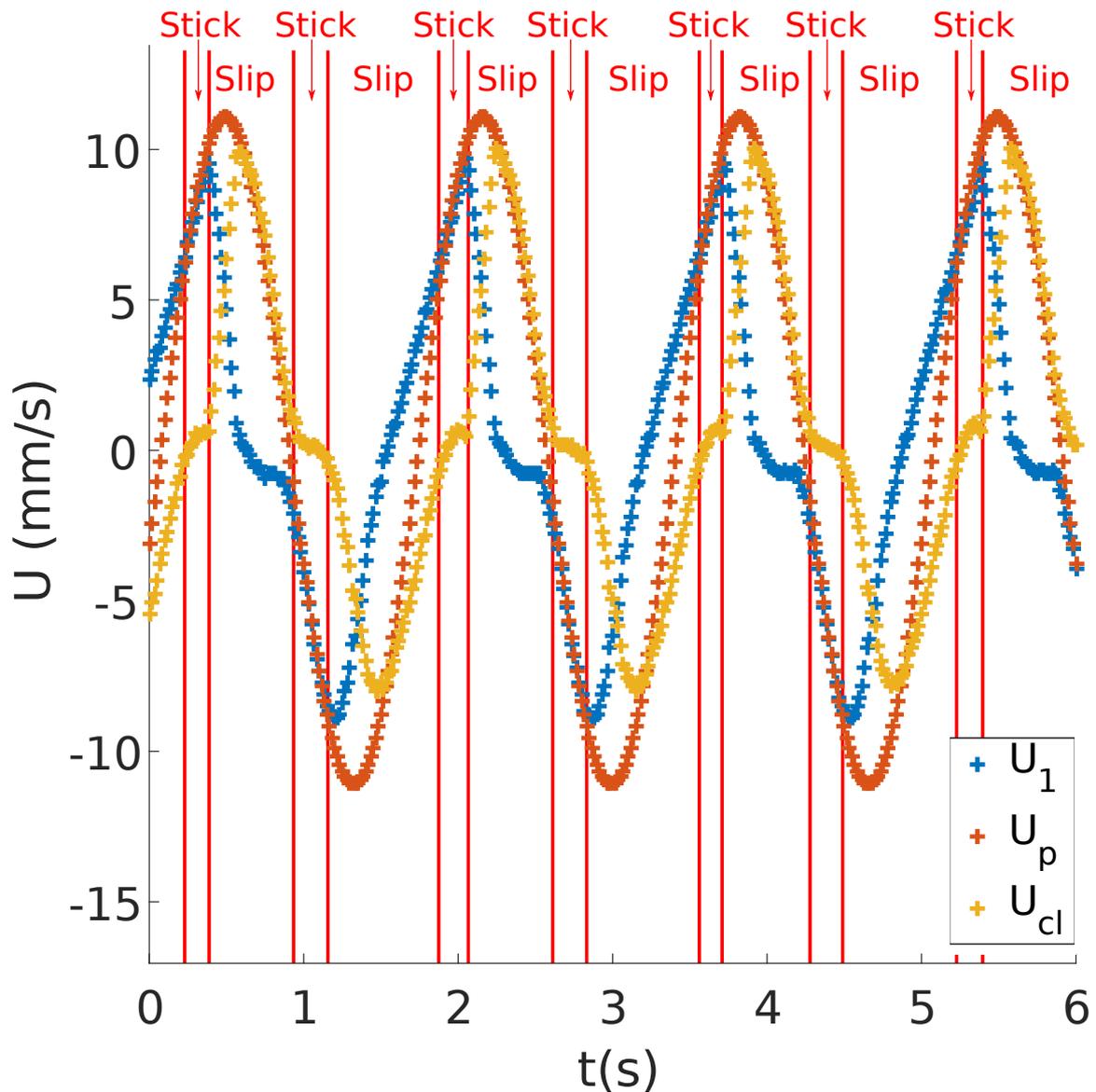


FIGURE 4.25 – Mesures temporelles de la vitesse de la ligne de contact (coté gauche de la goutte) dans le cadre d'observations à $f = 0.6$ Hz en bleu (U_{image}), de la vitesse de la platine de translation en rouge ($U_{consigne}$), de la vitesse de la ligne de contact relative au substrat en jaune ($U_{cl} = U_p - U_1$)

Résultats et analyses

Les mesures des angles dynamiques et de la vitesse de la ligne de contact relative au substrat en fonction du temps nous permettent de comparer les angles de contact dynamiques en fonction du nombre capillaire Ca , pour les différentes fréquences f étudiées.

Sur la figure 4.26, nous présentons les mesures d'angles de contact dynamiques sur une période d'oscillation (cercles bleus) en fonction du nombre Capillaire $Ca = \frac{\eta U}{\sigma}$ du point triple sur le substrat, pour différentes fréquences ($f=0.2, 0.5, 0.8, 2, 4, 6, 10$ et 22 Hz). Dans le même graphique et afin de comparer avec les expériences en oscillation, les mesures faites sur une expérience indépendante des angles dynamique sans accélération de la figure 4.20 sont représentées sur chaque graphique (croix rouges).

À faible fréquence, les angles de contact dynamiques augmentent en fonction de nombre capillaire Ca . Pour une valeur critique comprise entre 0.2 et 0.5 Hz, un hystérésis se forme dans les points de mesures selon le sens de glissement de la goutte sur le substrat. À partir d'une fréquence de l'ordre de $f \propto 0.5$ Hz, nous remarquons que les angles dynamiques en fonction du nombre

capillaire Ca commencent à former un hystérèse de mouillage en fonction de la phase de l'oscillation qui peut correspondre au modèle de MILES [1990]. Nous remarquons que l'augmentation de la fréquence du substrat agrandit l'écart entre les branches de l'hystérèse. Sur la figure 4.27, à une fréquence $f = 10$ Hz, les branches de l'hystérèse commencent à se séparer et nous sortons du modèle de MILES [1990].

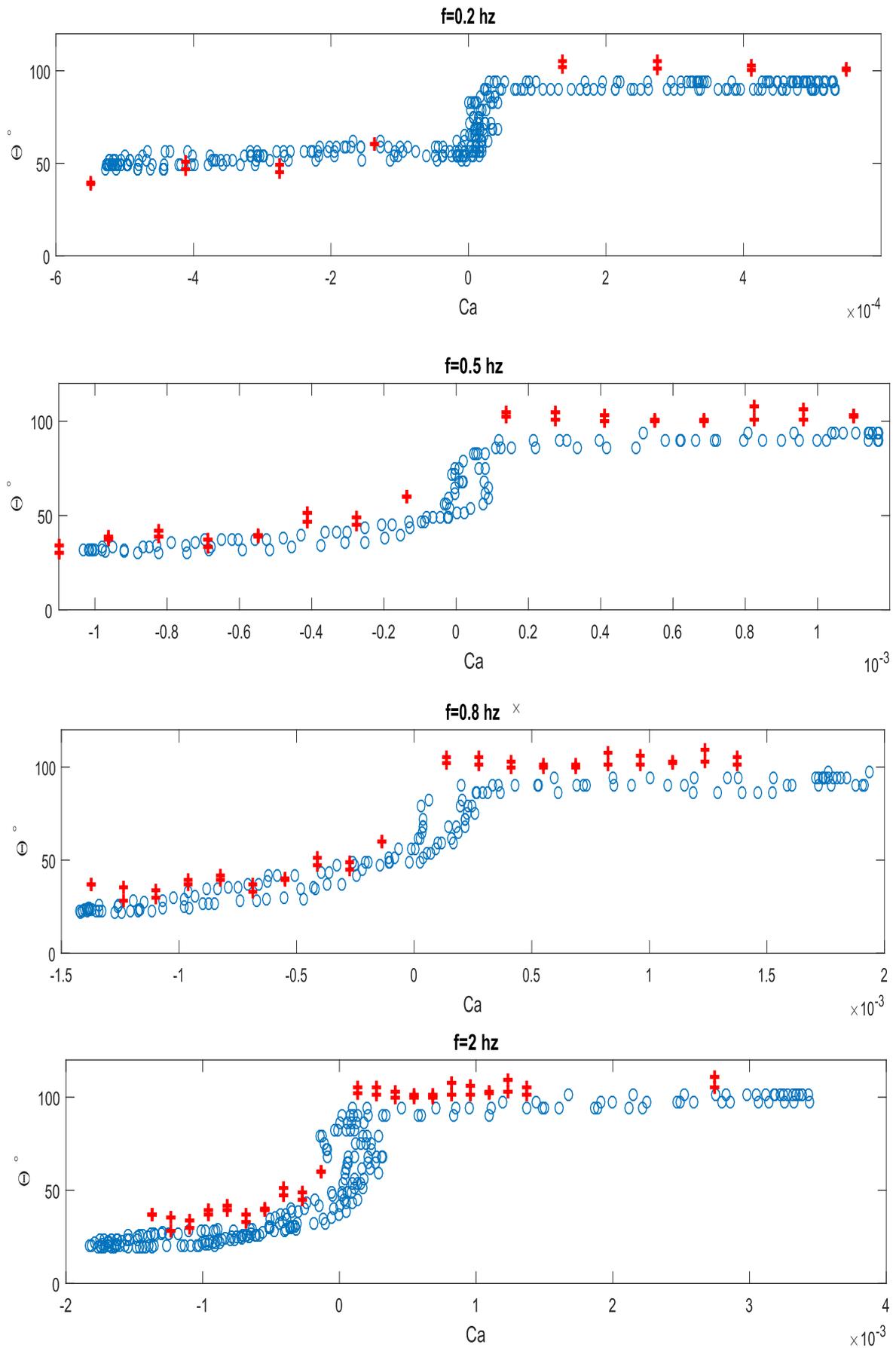


FIGURE 4.26 – Mesures de l'angle de contact dynamique pour différentes fréquences prises qualitativement dans la gamme de mesures en fonction du nombre Capillaire Ca (cercles bleus) et angle de contact dynamique sans oscillation en fonction du nombre capillaire Ca

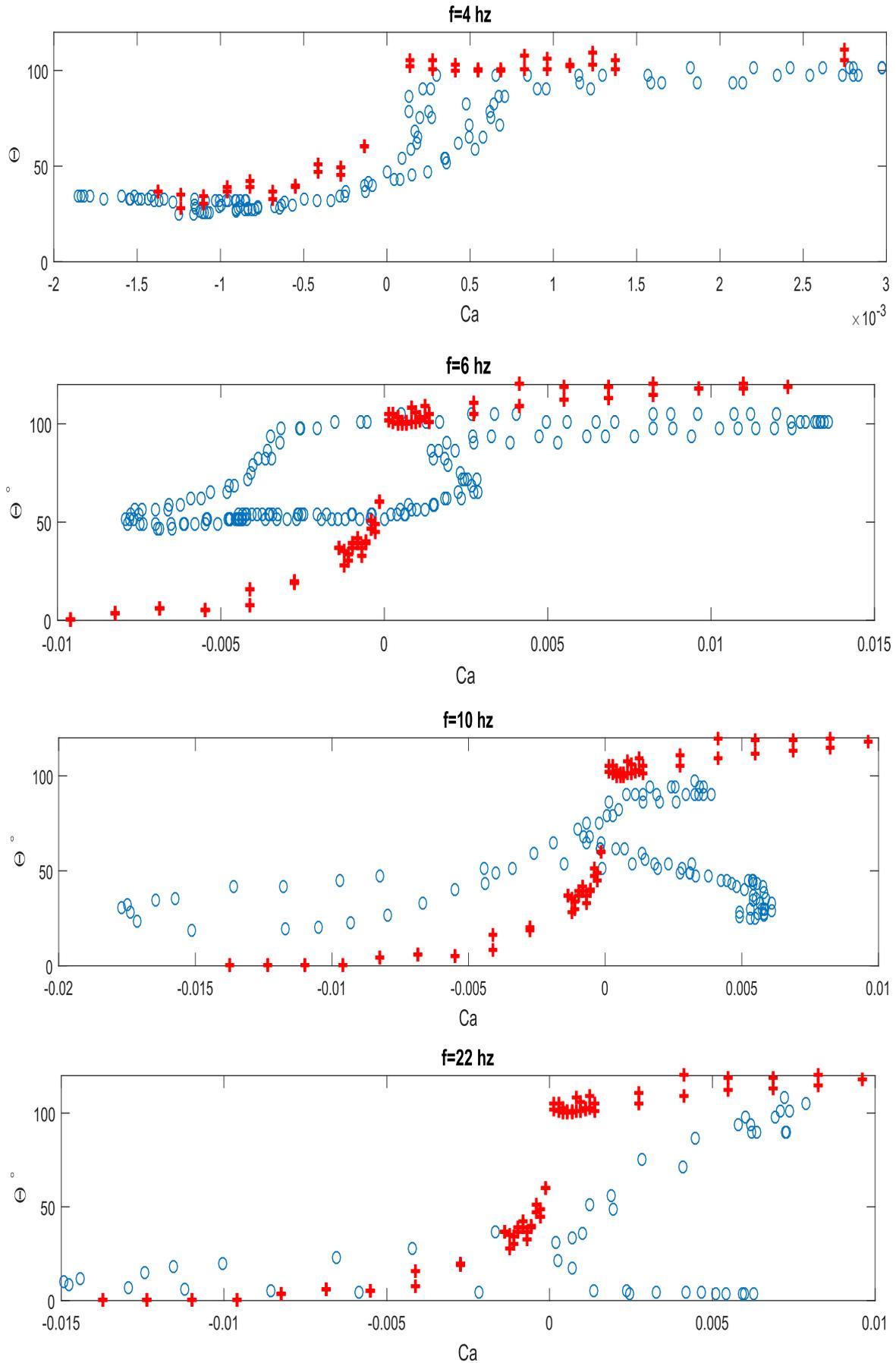


FIGURE 4.27 – Mesures de l'angle de contact dynamiques pour différentes fréquences présent qualitativement dans la gamme de mesures en fonction du nombre Capillaire Ca (cercles bleus) et angle de contact dynamique sans oscillation en fonction du nombre capillaire Ca

Couche limite visqueuse et fréquence critique

Dans cette partie, nous tentons d'interpréter pourquoi les angles de contact s'écartent de la théorie de Cox-Voinov. Cette théorie de Cox-Voinov s'applique dans le cas d'une couche limite visqueuse établie à l'intérieur de la goutte, comme expliqué ci-dessous.

Rappel : Couche limite visqueuse

La couche limite visqueuse provient des effets combinés entre la viscosité et la diffusion de la quantité de mouvement dans l'épaisseur du liquide par l'intermédiaire d'un mur qui impose une condition limite de vitesse. Dans cette épaisseur de la couche limite, les petites échelles comparées aux dimensions de l'écoulement, nous permettent d'écrire :

$$\frac{\partial u}{\partial y} \gg \frac{\partial u}{\partial x}; \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \gg \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (4.12)$$

où u est la vitesse dans la direction x parallèle au mur. À partir des hypothèses de 4.12, l'équation de Navier et Stokes s'écrit :

$$u \frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \eta \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \quad (4.13)$$

Les grandeurs caractéristiques du système étudié sont :

$$x \simeq A \quad (4.14)$$

$$y \simeq \delta \quad (4.15)$$

avec δ l'épaisseur de la couche limite visqueuse.

Nous considérons que la courbure de la goutte est dans un premier temps négligeable, ce qui nous permet d'écrire $\frac{\partial p}{\partial x} = 0$. L'équation 4.13 donne une estimation de la longueur de la couche limite visqueuse qui dépend de la viscosité η , de l'amplitude A et de la vitesse u qui s'écrit :

$$\delta = \left(\frac{\eta A}{u} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.16)$$

Cette longueur correspond au domaine dans lequel l'approximation de lubrification à l'intérieur du fluide est valable. Dans la prochaine partie, nous comparons le temps caractéristique sur lequel l'écoulement s'établit dans la couche limite visqueuse comparé à celui associé à un changement de direction du substrat.

Fréquence critique

Notre dispositif expérimental impose des conditions limites de vitesse dans le liquide par l'intermédiaire du substrat qui est animé d'un mouvement périodique de type $x(t) = \sin(\omega t)$. Par conséquent, la vitesse imposée par le substrat $u \simeq \omega A$ est diffusée par la viscosité de proche en proche dans l'épaisseur du liquide. Un écoulement s'établit pendant un temps qui correspond à la moitié du parcours de la plaque dans la pulsation $\omega \simeq \pi f$. Dans ce cas, une couche limite visqueuse s'établit en fonction de la période des allers-retours. À partir de l'équation 4.16, la couche limite δ s'écrit en fonction de la fréquence comme :

$$\delta \simeq \left(\frac{\eta}{\pi f} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.17)$$

L'entraînement imposé par la plaque inférieure se dissipe dans l'épaisseur du liquide au dessus. Une couche limite δ s'établit dans le liquide durant la moitié d'une période que nous comparons à la hauteur de la goutte $h = 1.68$ mm. Notre hypothèse est que les effets inertiels apparaissent

quand la couche limite visqueuse du liquide devient inférieure à la hauteur liquide dans laquelle est confinée la goutte en pont capillaire, c'est à dire au moment où, $\delta < h$. Ainsi dans cette situation, la théorie de Cox-Voïnov qui est développé dans les approximations de lubrification est censée devenir caduque. Avec ces hypothèses, nous estimons la fréquence à partir de l'équation 4.17, pour laquelle la couche limite visqueuse est plus petite que la hauteur caractéristique de confinement du système qui s'écrit :

$$f_{crit} \simeq \frac{\eta}{\pi h^2} \quad (4.18)$$

L'estimation de la fréquence critique pour laquelle un écoulement de lubrification ne s'établit plus totalement dans l'épaisseur de la la goutte liquide pour une hauteur de confinement $h = 1.68$ mm donne $f_{crit} \simeq 0.11$ Hz. Notons qu'un hystérésis dynamique commence à apparaitre dans notre système pour des valeurs de fréquences de platine de 0.1 à 0.5 Hz, ce qui est encourageant.

Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté quelques premiers résultats et l'analyse préliminaire pour une goutte vibrée par un substrat mobile en cisaillement. Nous avons montré qu'à faible fréquence d'excitation de la goutte, les angles de contacts dynamiques suivent un comportement classique où θ augmente avec le nombre capillaire Ca . Un seuil d'hystérèse dynamique a été observé pour une fréquence limite correspondant en ordre grandeur à une couche limite visqueuse qui devient plus petite que la taille caractéristique du système d'étude. Pour des fréquences plus élevées, l'angle dépend de Ca mais aussi de la variation temporelle de Ca , ce qui crée une fonction empirique de θ multivaluée avec un hystérèse entre phase croissante et phase décroissante.

Afin de mieux comprendre l'apparition du seuil d'hystérèse dans le mouillage dynamique des expériences complémentaires doivent être effectués. De plus, il y a de nombreux paramètres qui restent à étudier comme par exemple l'influence de la hauteur du pont capillaire sur la fréquence critique d'apparition de l'hystérèse. Mais aussi, l'utilisation de liquides ayant des viscosités différentes ainsi que la tension de surface ou encore la nature du substrat est à considérer.

Références

- BAUDOIN, M., P. BRUNET, O. BOU MATAR et E. HERTH. 2012, «Low power sessile droplets actuation via modulated surface acoustic waves», *Applied Physics Letters*, vol. 100, n° 15, p. 154 102. [94](#)
- BIAN, X., W. W. SCHULTZ et M. PERLIN. 2003, «Liquid slug motion and contact lines in an oscillatory capillary tube», *Journal of Fluid Dynamics*, vol. 146, p. 151. [94](#)
- BRADSHAW, J. et J. BILLINGHAM. 2018, «Thick drops climbing uphill on an oscillating substrate», *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 840, p. 131–153. [94](#)
- BRUNET, P., M. BAUDOIN, O. B. MATAR et F. ZOUESHTEIAGH. 2010, «Droplet displacements and oscillations induced by ultrasonic surface acoustic waves : a quantitative study», *Physical Review E*, vol. 81, n° 3, p. 036 315. [94](#)
- DUSSAN, E. 1979, «On the spreading of liquids on solid surfaces : static and dynamic contact lines», *Annual Review of Fluid Mechanics*, vol. 11, n° 1, p. 371–400. [96](#)
- JIANG, L., M. PERLIN et W. W. SCHULTZ. 2004, «Contact-line dynamics and damping for oscillating free surface flows», *Physics of Fluids*, vol. 16, n° 3, p. 748–758. [94](#)
- MILES, J. 1990, «Capillary–viscous forcing of surface waves», *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 219, p. 635–646. [102](#)
- PERLIN, M., W. SCHULTZ et Z. LIU. 2004, «High reynolds number oscillating contact lines», *Wave Motion*, vol. 40, n° 1, p. 41–56. [94](#)
- TING, C.-L. et M. PERLIN. 1995, «Boundary conditions in the vicinity of the contact line at a vertically oscillating upright plate : an experimental investigation», *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 295, p. 263–300. [94](#)
- VIOLA, F., P.-T. BRUN et F. GALLAIRE. 2018, «Capillary hysteresis in sloshing dynamics : a weakly nonlinear analysis», *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 837, p. 788–818. [94](#)
- XIA, Y. et P. H. STEEN. 2018, «Moving contact-line mobility measured», *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 841, p. 767–783. [94](#)
- YOUNG, G. et S. DAVIS. 1987, «A plate oscillating across a liquid interface : effects of contact-angle hysteresis», *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 174, p. 327–356. [94](#)

Conclusions

Ce manuscrit est une contribution à la compréhension de la dynamique d'une goutte liquide dans des conditions de froid avec un changement de phase. L'avancée du liquide sur le substrat est dans un premier temps considérée comme un problème d'hydrodynamique pur, dans lequel l'avancée de la ligne de contact sépare trois domaines : gaz (air), liquide et solide (substrat). Dans un deuxième, nous considérons l'apparition possible d'un germe nucléatif au sein de la phase liquide lorsque la température devient inférieure à la température de solidification. Un changement d'état solide/liquide se développe si bien qu'une ligne quadruple apparaît lors de l'avancée de la goutte.

Pour caractériser plus spécifiquement l'avancée d'une goutte dans ces deux situations possibles, nous avons développé différentes approches à la fois expérimentales et théoriques.

Un premier travail s'est focalisé sur l'étude de la condition de blocage d'une goutte posée sur un substrat froid avant la solidification (chapitres 2 et 3). Dans un contexte où peu d'études existent dans le domaine du mouillage en présence de solidification, nous avons proposé un modèle de ligne de contact dynamique avec le développement d'un solide à l'intérieur du liquide. Notre modèle prévoit un domaine d'angles de contact instables qui nous a permis de définir une condition d'arrêt et de comparer les angles trouvés aux expériences préalablement effectuées à ce travail. En parallèle, nous avons développé une étude expérimentale de la dynamique d'une ligne de contact en présence de solidification. Notre montage a mis en évidence que le blocage de la ligne de contact semble obéir à un critère cinétique, plus particulièrement une compétition entre la vitesse d'avancée d'un front liquide (la ligne de contact) et d'un front solide. Nous avons aussi pu comparer le critère d'arrêt trouvé expérimentalement avec des théories de la solidification de dendrites. De plus, dans ce chapitre 3, un modèle de vitesse de solidification basé sur de la thermodynamique a été développé et nous a permis d'avoir des mesures indirects de la tension de surface d'un liquide avec sa phase solide. Cette étude expérimentale a montré qu'une phase solide peut influencer sur la dynamique d'une goutte qui devient saccadée (« stick-slip ») avec des effets instationnaires de la ligne de contact dynamique.

Dans le cas d'une goutte déjà accrochée sur le substrat par sa propre phase solide, nous avons étudié expérimentalement et proposé un modèle théorique afin de prédire les formes que prend l'interface solide fraîchement formé dans des multiples configurations (angle du solide à la base, forme du liquide, vitesse de solidification). Avec la validation de notre modèle théorique et en le comparant aux expériences dans différents paramètres de contrôles, les formes d'un solide alimenté par du liquide au dessus peut être prédit dans une certaine gamme. En effet, l'expérience montre aussi que le modèle est limité par de la surfusion dans l'eau qui amène à des phénomènes de recalescence. Enfin ce chapitre, a abordé le phénomène d'effondrement du liquide sur une base solide, qui tourne autour de l'injecteur nous faisant penser à de la phyllotaxie.

Pour clôturer ce travail, quelques perceptives d'études (chapitre 5) ont été abordées afin de compléter notre travail. Notamment, les études préliminaires sur le mouvement de gouttes oscillantes qui montre les limitations des modèles de mouillage actuels.

D'autres champs d'investigations en particulier sur l'état de surfaces du substrat ont été aussi abordés lors de cette thèse mais n'ont pas fait l'objet d'un chapitre spécifique. Nous avons développé en collaboration avec nos collègues chimistes de l'Itodys (Université Paris Diderot) des revêtements nanostructurés. Le greffage de polymère à caractère hydrophobe sur la surface a permis d'obtenir des retards à la solidification d'une goutte posée sur la surface froide et une diminution de la température de surfusion. Deux publications sur ce travail sont présentés en l'annexe du document.

Dans une autre échelle, la dynamique moléculaire d'un liquide en interaction avec un substrat couplé aux réarrangements des molécules qui passent d'une phase liquide à une phase solide reste un vaste problème encore non résolu. De plus, ce réarrangement induit des forces élevées d'adhésion de la glace sur des surfaces libres. Les valeurs de ces forces d'adhésion sont encore peu connus et pourtant très utiles dans plusieurs cas pratiques. En effet, en aéronautique connaître les mécanismes de cette adhésion, permettrait de mieux évaluer les solutions possibles au décrochage du givre sur les systèmes en vols (avions, fusées).

Annexes A

Liquid spreading on cold surfaces : solidification-induced stick-slip dynamics

Rémy Herbaut,¹ Philippe Brunet,¹ Laurent Limat,¹ and Laurent Royon²

¹*Université Paris Diderot, Laboratoire Matière et Systèmes Complexes, UMR 7057 CNRS, F-75013 Paris, France*

²*Université Paris Diderot, Laboratoire Interdisciplinaire des Energies de Demain, UMR 8236 CNRS, F-75013 Paris, France*

(Dated: February 18, 2019)

We study the contact line dynamics of a liquid drop on a substrate at temperature T_s colder than the freezing temperature T_m . The purpose is to determine experimentally the criterion for a solidification-induced pinning of the liquid at its triple line. The substrate is driven at constant velocity, while the upper part of the drop is pinned to the injection pipe. Within a certain range of substrate velocity and temperature difference $T_m - T_s$, the solidification can induce contact-line pinning. This pinning occurs when the velocity of the substrate is slower than a critical value V_c , and leads to a discontinuous stick-slip dynamics of the contact line, while at high enough velocity the contact-line motion remains continuous. Stick-slip dynamics appear when the solid front, showing dendritic structure, catches up the advancing contact-line. We study the dynamics of the stick-slip regime at different substrate velocity V_s , $T_m - T_s$ and injection flow-rate Q . We relate the dependence of V_c on $T_m - T_s$ to the velocity of the solidification front V_f calculated and measured on an independent experiment. These results are consistent with a mechanism of kinetic undercooling where the front velocity follows a trend reminiscent to that measured and predicted in dendritic solidification front growth.

I. INTRODUCTION

How does solidification influence the dynamics of liquid spreading on a substrate, and what determines the arrest of spreading by the solid under formation ? This fundamental question is of primary importance in various applied situations like airplane icing [1], thermal spray coating of surfaces [2], soldering [3] or 3D additive manufacturing [4–6]. It is also encountered in geophysics, like in the flow of molten lava [7] or the formation of ice stalagmites [8–10] or snow penitentes [11].

The spreading of liquids on substrates is essentially ruled by an equilibrium between capillarity and viscous stress near the triple line, where solid, liquid and vapor meet [12]. When solidification is induced from a cold substrate, one has to combine hydrodynamics of spreading with heat transfer, phase change and solidification front dynamics in a complex, singular and dynamically evolving geometry. One of the main difficulty to overcome is the regularization of a singularity at the triple line in both the viscous shear stress [12–14] and the thermal heat flux [15, 16]

In particular, the forming solid can induce a pinning force in the vicinity of the triple line, which can lead to discontinuous spreading or spreading arrest. Then, the natural question that arises, is to determine this arrest condition. However, studies of contact line dynamics in presence of solidification are scarce. Some studies attempted to address this issue, but the answer remains elusive. Among the pioneers, Schiaffino and Sonin studied experimentally and theoretically the spreading of liquid wax on a growing basal solid wax [16–18]. The liquid puddle was fed by a continuous spraying of droplets. They proposed a pinning criterion based on a critical value for the apparent contact-angle. However, their criterion is very specific to the case of a liquid puddle advancing on its own frozen basal melt, with a quadruple line. More recently, Tavakoli *et al.* [19] investigated the spreading of a droplet on cold glass substrate. From the fact that the conductivity of ambient air is negligible compared to that of liquid, the isotherm $T = T_m$ is normal to the free-surface, and the heat flux is assumed to diverge (or at least to be strongly enhanced) when approaching the triple line. Hence they proposed a condition of pinning based on a critical frozen volume at the triple line. Finally, de Ruiter *et al.* [20] studied experimentally the early spreading and arrest of a drop of hexadecane spreading on cold substrates. The experiments were consistent with an arrest criterion based on a critical contact-line velocity for pinning, which value is dependent on $\Delta T = T_m - T_s$, suggesting a mechanism ruled by kinetic undercooling [21].

The present study aims to determine experimentally the dynamics of liquid spreading in the presence of solidification induced by a cold substrate. The main question we intend to answer, is how and when the local formation of solid (presumably in the vicinity of the substrate, and near the contact-line), can induce the liquid pinning and arrest of spreading ? We opted for an original experimental setup that allows to operate under situations of steady states, where the substrate temperature and the spreading velocity are accurately controlled. We visualize and record the contact-line dynamics and the solidification front. We observe that the spreading dynamics can adopt two distinct behavior : (1) continuous advancing of the contact-line at constant velocity and (2) discontinuous advancing with stick-slip dynamics. The transition between the two regimes is determined by a threshold in velocity that is temperature-dependent. Beyond the measurement of this threshold, we also carried out measurements in the stick-slip regime, to determine the typical frequency of the stop-and-go dynamics as well as the contact-angle at the onset of depinning.

Finally, since the pinning transition offers a way to measure a solidifying front velocity in this peculiar geometry of

liquid spreading, we compare our results to direct measurements of the front dynamics in a bulk, boundless geometry, which reveals a crucial influence of the front stability.

The paper is organized as follow : in Section II we describe the experimental setup and show qualitative observations, in Section III we present the experimental results and in Section IV we discuss on the criterion for pinning in light of independent measurements of front velocity versus temperature. Section V concludes on the main outcomes of our results.

II. EXPERIMENTAL SETUP

A liquid droplet is deposited on a moving substrate, a 4-inches diameter polished silicon wafer, of temperature T_s below the melting point of liquid T_m . In order to circumvent the difficulties inherent to water (operating below 0°C), we opted for linear alkanes, namely pentadecane ($\text{C}_{15}\text{H}_{32}$) and hexadecane ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$) as liquids, see properties in Table I, extracted from [22, 23]. Let us mention that the choice for these liquids was dictated by several criteria. First, their melting temperature of 8.5°C and 18.5°C respectively, allows to operate under ambient conditions. Furthermore, contrary to water, both of these liquids exhibit very reduced supercooling. Also, condensation on the substrate can be prevented by operating in dry atmosphere. However, during our attempts with water at $T < 0^\circ\text{C}$, we could observe significant evaporation that influences the dynamics. With our non-volatile liquids (and still with viscosity within the range of usual liquids like water), this evaporation was not significant and we simply prevent the condensation of water from atmosphere on the substrate by injecting dry air inside box in which the wafer is placed.

To operate in partial wetting situations with relatively low contact-angle hysteresis is a necessary condition to observe clear and reproducible dynamics. Hence, the substrate is chemically treated with a grafting of a self-assembled monolayer (SAM) of a low-energy fluorosilane : 1H,1H, 2H, 2H perfluorodecyltrichlorosilane, hereafter denoted as PFTS. This grafting with covalent bonds is known to ensure a robust and durable coating, both mechanically and chemically. When any sign of coating degradation would be detected, we would replace the wafer with a new coating. For both liquids, the resulting static (receding and advancing) wetting angles are : $\theta_r = 23^\circ \pm 3^\circ$ and $\theta_a = 66^\circ \pm 2^\circ$, and independent on the substrate temperature.

The liquid is poured through a needle injector of diameter $d=2$ mm, held at a distance of 2 mm from the substrate. The liquid is pumped by a syringe driver (Havard Apparatus reference : 55-3333) at constant flow-rate Q , forming a continuously filled capillary bridge between needle and substrate. The value of Q is chosen within a certain range, depending on both V_s and ΔT , in order to ensure that the injector and the substrate remain connected by the liquid. If Q is too small, the drop stretches and pinches off and if Q is too large, one does not observe any steady state.

The temperature of the wafer T_s is imposed by a Peltier cell device, and controlled with a feedback loop with an accuracy of $\pm 0.25^\circ\text{C}$. The undercooling ($\Delta T = T_m - T_s$) ranges from 0.25°C to 5°C . To avoid external perturbations, the substrate and the injecting needle are enclosed in a transparent plexiglass cylinder. The temperature of liquid before injection, ambient air and injector are kept at $21 \pm 1^\circ\text{C}$.

The wafer, Peltier cell, dry air injector and transparent box are bound on a micro-positioning motorized stage (Newport Universal Motion Controller ESP 300). This allows to control the velocity of the substrate within a range of 0.01 mm/s to 100 mm/s, as illustrated in Figure 1. Conversely, the injecting needle is fixed to the laboratory frame. The top of the droplet (or bridge) remaining pinned on the needle, the substrate velocity is also the advancing velocity of the deposited liquid on the substrate. The side view of the drop shape and dynamics is recorded with a camera (IDS, ref : UI-306XCP-M), together with back-lighting from a fiber optic cold light.

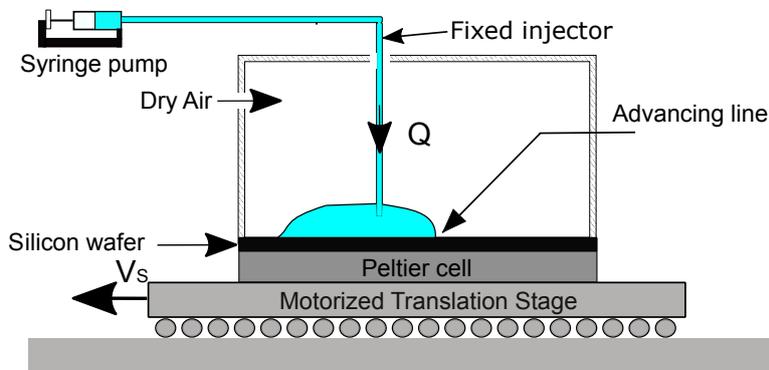


FIG. 1: Sketch of the experimental setup.

In table I, we indicate the physical properties (surface tension γ , melting temperature T_m , latent heat \mathcal{L} , heat

capacity C_p , density ρ_m , thermal diffusivity α , thermal conductivity k and viscosity μ) of both alkanes, in solid and liquid phases.

	$C_{16}H_{34}$ (Liquid)	$C_{16}H_{34}$ (Solid)	$C_{15}H_{32}$ (Liquid)	$C_{15}H_{32}$ (Solid)
μ (Pa.s)	0.003	-	0.003	-
ρ_m (kg/m ³)	774	833	774	786
γ (N/m)	0.028	-	0.026	-
C_p (J/kg/K)	2310	1800	2200	2170
α (m ² /s)	$8.4 \cdot 10^{-8}$	$1.0 \cdot 10^{-7}$	$1.05 \cdot 10^{-7}$	$1.05 \cdot 10^{-7}$
k (W/m/K)	0.15	0.15	0.18	0.18
\mathcal{L} (J/kg)	$2.3 \cdot 10^5$	$2.3 \cdot 10^5$	$1.6 \cdot 10^5$	$1.6 \cdot 10^5$

TABLE I: Physical properties of hexadecane and pentadecane in the liquid and solid states. Extracted from [22, 23].

III. OBSERVATIONS OF THE DYNAMICS

The dynamics of spreading is investigated by prescribing the value of the undercooling ΔT . We also operate with constant flow rate Q . Keeping these two quantities constant, we carry out different runs varying the velocity V_s of the translation stage in the laboratory frame. For each run, we capture and record the whole dynamics of the advancing contact-line, as well as the shape of the free-surface and the solidification front. The substrate is carefully cleaned with ethanol and dried between two runs. Then, we start a new series of runs with a different value of ΔT .

For each value of ΔT within a given range, there exists a critical velocity for the plate where the motion of the contact-line undergoes a transition from continuous to stop-and-go. For low undercooling ΔT and high enough velocity V_s , the advancing contact line dynamics is continuous and remains at the same location in the laboratory frame : the velocity of the contact line is $V = 0$ in the laboratory frame. For strong undercooling ΔT and low enough velocity V_s , we observe discontinuous dynamics. This stick-slip motion coincides with the observation of the solidification front reaching the liquid wedge at the triple line. The velocity V also takes non-constant values, jumping from $V = 0$ to $V = -V_s$ in the laboratory frame (the advancing velocity in the frame of the substrate being then $V + V_s$). The determination of the critical velocity $V_c(\Delta T)$ defining the transition, is limited to small enough values of ΔT , typically below 5°C, due to the maximal value prescribed by the translation stage (about 100 mm/s). Also, due to the limited size of the wafer, some experiments at high velocities were dismissed as it was obvious that the duration of the experiment was too short for the contact-line motion to reach a steady regime.

It is remarkable that the measured transition threshold is almost independent on the flow-rate, and remains constant with Q over a large range from $Q=50 \mu\text{l}/\text{min}$ to $Q=40000 \mu\text{l}/\text{min}$.

Let us also notice that the stick-slip can either show a rather periodic motion, either be rather aperiodic. In both cases, averaged characteristic values for the frequency and jump lengths can be extracted from long-time acquisitions.

The shape of the liquid free-surface also exhibits two different behavior depending on which regime is selected : while this shape remains steady in the continuous regime, it fluctuates significantly during the stick-slip regime. Thus the dynamical contact-angle at the advancing wedge θ_{ad} also exhibits sharp variations followed by a slower relaxation, and conversely θ_{ad} remains almost constant in the continuous regime.

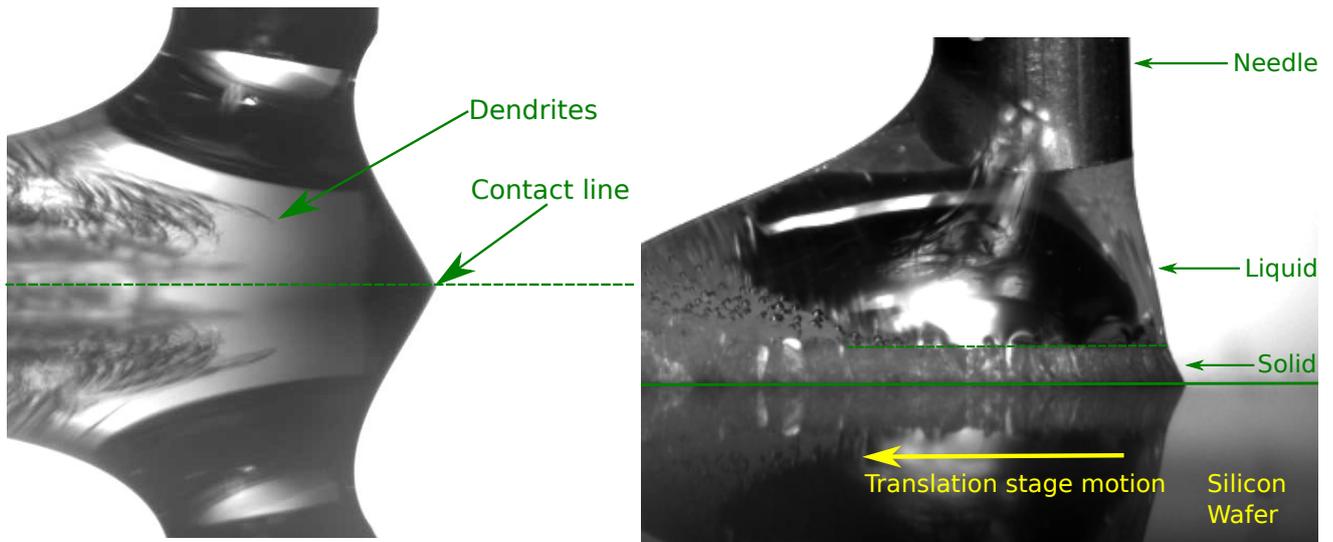


FIG. 2: Typical shape of the drop of hexadecane near the advancing line in the continuous regime (left : $\Delta T = 0.25^\circ\text{C}$, $V_s = 0.8 \text{ mm/s}$, $Q = 200 \mu\text{l/min}$), and in the stick-slip regime (right : $\Delta T = 2^\circ\text{C}$, $V_s = 1 \text{ mm/s}$, $Q = 100 \mu\text{l/min}$). In the latter situation, the solid front catches up the advancing line. In both cases and in the next images, the substrate moves from right to left. The green line represents the substrate vertical position, below which the reflected image of the drop can be seen.

In the figure 3, we shows an example of side view of advancing contact line at relatively high velocity V and small ΔT . In this situation, the liquid slides along the substrate and we observe the solidification front behind the liquid contact-line. The sequence shows a transient behavior over a few seconds after the plate is put in motion, and before the liquid shape and solid front reach a final state. By looking within the liquid, one clearly remarks that during these few seconds, the solidification front recedes away from the contact-line.

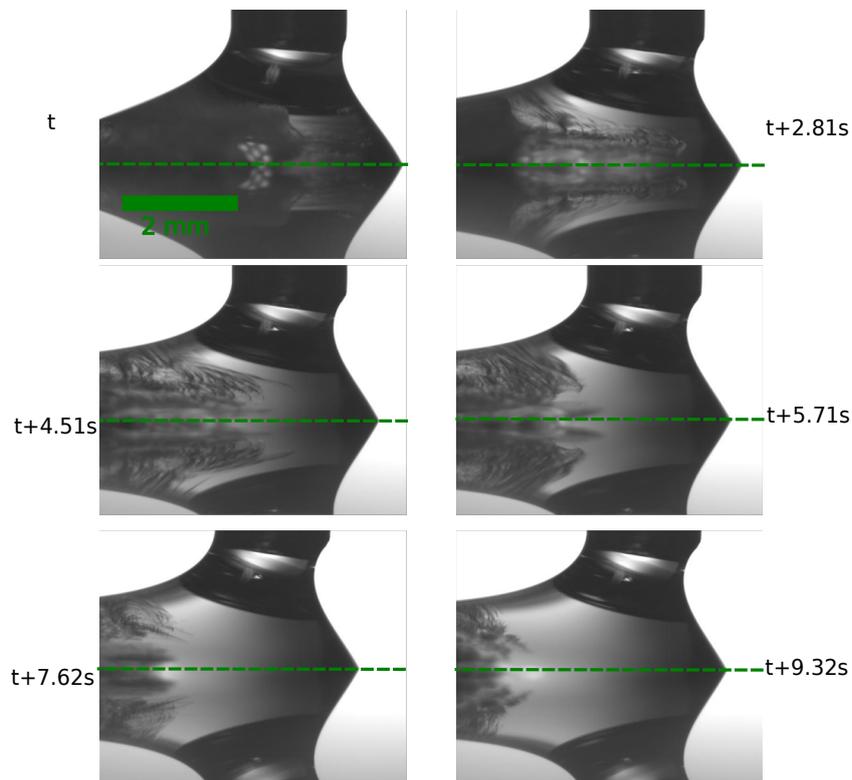


FIG. 3: Sequence of transient behavior of a drop experiencing continuous advance on a cold moving substrate ($\Delta T = 0.25^\circ\text{C}$, $V_s = 0.8 \text{ mm/s}$, $Q = 200 \mu\text{l/min}$). The solid/liquid front visibly recedes away from the advancing line. The drop shape and contact-line location reach a steady state. The corresponding typical video is available in SI.

Let us describe the typical situation of continuous dynamics: after a few seconds of a transient behavior, the position of the contact line stabilizes at a position $X \simeq X_0$ in the laboratory frame. Also, after a short transient, the contact angle remains constant throughout the experiment. Unavoidable tiny fluctuations due to substrate imperfections are observed.

If now the substrate velocity is decreased below a critical value $V_s < V_c$, keeping ΔT constant, we observe a stick-slip dynamics and the transient behavior is now illustrated by a typical sequence like that in Figure 4. Clearly the solid front, initially behind the contact-line, catches up and induces the pinning of the contact-line for some time. As the plate continues to move, the liquid eventually unpins from the solid front and experiences a phase of sharp acceleration (during which $V \gg V_s$). The solidification disturbs the liquid spreading and changes the dynamics of contact line on the substrate.

The typical duration between each slip event ranges between 1 and 15 seconds, depending on the experimental conditions. The duration of the stick phase is generally longer than that of the slip one. Figure 5 shows the typical behavior of both the contact-line position and the advancing dynamical contact-angle θ_{ad} , in the stick-slip regime.

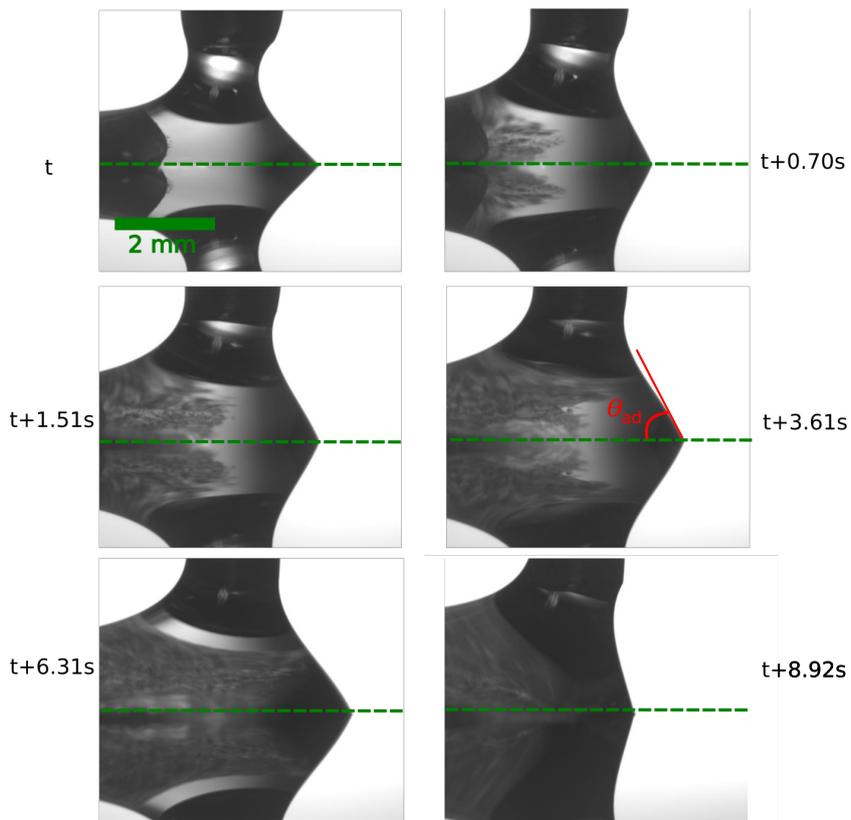


FIG. 4: Sequence of transient behavior of a drop experiencing discontinuous (stick-slip) dynamics) on a cold moving substrate ($\Delta T = 0.75^\circ\text{C}$, $V_s = 0.5 \text{ mm/s}$, $Q = 500 \mu\text{l/min}$). The solid/liquid front visibly catches up the advancing line before pinning occurs, leading to an arrest of the contact-line and an increase of the advancing angle. The corresponding typical video is available in SI.

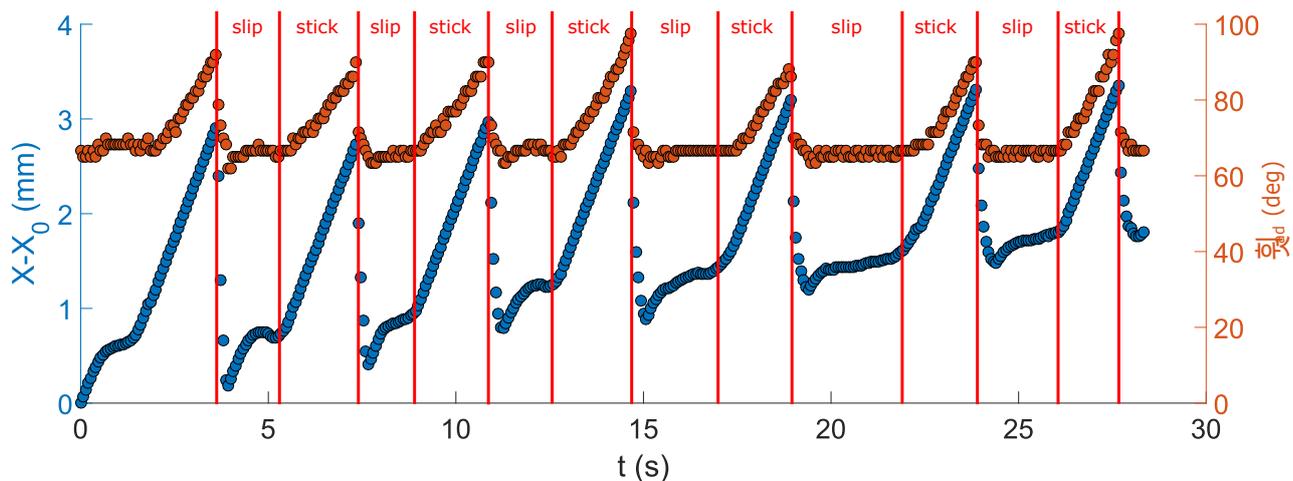


FIG. 5: Advancing dynamical contact angle θ_{ad} and relative position of contact line ($X - X_0$) versus time, of Hexadecane, over several stick-slip events ($\Delta T = 0.75^\circ\text{C}$, $V_s = 1 \text{ mm/s}$, $Q = 1100 \mu\text{l/min}$).

IV. QUANTITATIVE RESULTS

A. The threshold for stick-slip spreading

We measure the threshold velocity V_c for different ΔT , by operating at fixed ΔT , starting from a continuous spreading regime and slowly decreasing V_s . The value of V_c is retained as soon as the first occurrence of advancing contact-line pinning is recorded. We also control that this pinning is not due to any dust on the substrate, and hence that it also corresponds to a situation where the solid lies in the vicinity of the contact-line.

Figure 6 shows this critical velocity V_c versus undercooling ΔT , for both hexadecane (red squares) and pentadecane (blue squares). For the two liquids studied, the critical velocity follows a power-law with the best fit on the exponent yields:

$$V_c = a \times \Delta T^{2.65} \quad (1)$$

Also plotted in Fig. 6, are the values of the maximal velocity of the solid front measured with an independent setup described later (red and blue circles). The error bars reflect the uncertainty on the substrate temperature, which cannot be controlled better than $\pm 0.25^\circ$. The prefactor a equals 1.075 for pentadecane and 1.587 for hexadecane.

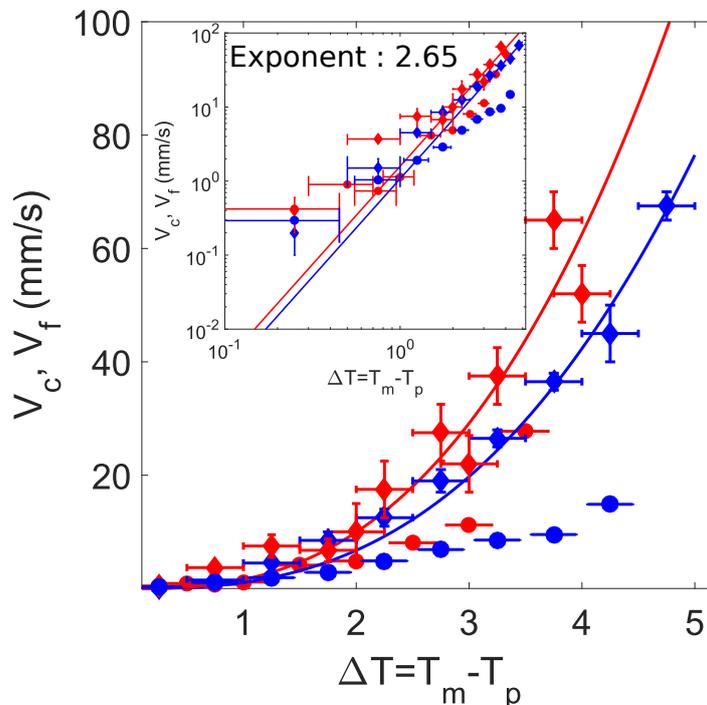


FIG. 6: Critical velocity V_c versus ΔT for pentadecane (blue diamonds) and hexadecane (red diamonds). The blue and red circles stand for the velocity of the solid front directly measured in a bulk experiment (setup Fig. 10 detailed in Section V) respectively for pentadecane and hexadecane. The red and blue plain lines represent the best fit by a power-law $V_c \propto \Delta T^{2.65}$. The power-law is also emphasized in the insert where the data is plotted in Log-Log axes.

B. Instantaneous velocity and critical angle

We now focus closer on the stick-slip dynamics. First, we record the relative velocity between contact-line and substrate versus time during several stick-slip events. A typical example is shown in Fig. 7, where the value of velocity $\langle V \rangle$ averaged over 7 stick-slip events is plotted versus $(t - t_0)$, the time after each onset of slip event and t_0 taken as the initial time of each slip event. We define the stick phase respectively by the moment the contact-line velocity V (or its average $\langle V \rangle$) equals $-V_s$. It is indicated by arrows in the plot. We observed experimentally that $\langle V \rangle$ overcomes the prescribed substrate velocity V_s (here, 1 mm/s) by one and a half order of magnitude. Furthermore, the duration of the slip phase (about half a second in the example shown) is generally much shorter

than that of the stick phase (here about 3 seconds). In the example shown, a bump in velocity appears about 0.7 second after the initial time t_0 , which suggests that the pinning can sometimes appear in two stages.

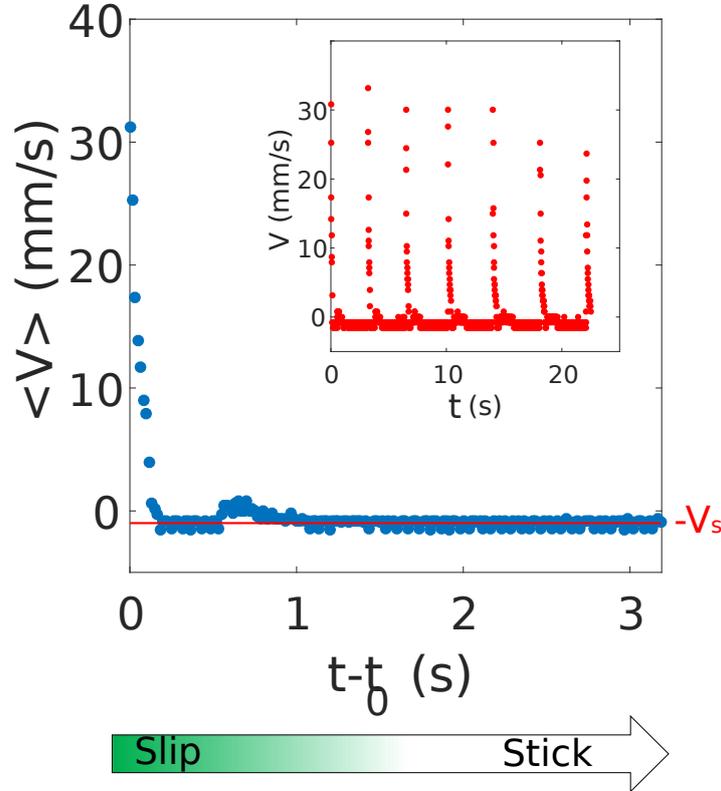


FIG. 7: Relative velocity of the advancing contact line, versus time ($t - t_0$), with t_0 is the time at the onset of sliding. The velocity is averaged from 7 successive stick-slip events, which are represented in the insert ($\Delta T = 0.75^\circ\text{C}$, $V_s = 1$ mm/s, $Q = 1100 \mu\text{l}/\text{min}$). The arrow below shows the approximate time locations of the slip and stick phases, with the gradation of color indicating the relative uncertainty of the transition when considering the averaged velocity $\langle V \rangle$.

During the stick phase, the forming solid pins the liquid at its contact line while the translation stage continues moving. Hence, the apparent angle (i.e. formed between the liquid and the horizontal substrate) increases with time until it reaches a critical value, see Fig. 5. In the seek for a pinning criterion, we also recorded the critical angle θ_c (at the onset of depinning) beyond which the liquid unpins and spreads ahead the solid front. In Figure 1 of SI, we plotted values of θ_c versus V_s . For different values of ΔT and two liquids, θ_c ranges between 60 and 105 degrees. Although the trend roughly suggests an increase of the lower and upper bounds of θ_c with V_s , no noticeable dependency on the different quantities (V_s , ΔT , Q) could be deduced from these measurements. Also, it is to be noted that this critical angle could not be related to the maximal velocity measured and presented in Fig. 7. For instance, a critical angle of 90° would lead to a contact-line velocity of roughly 150 mm/s in the frame of the capillary-viscous Cox-Voinov theory [24]. We clearly measured far slower maximal velocities. It is not that surprising considering that at $V = 30$ mm/s (the typical order of the maximal velocity measured under moderate V_s and ΔT), the Reynolds number is about 10. Therefore, inertia is not negligible in the spreading process (which will lead to major inertial slow down) and we are out of the framework of Cox-Voinov's theory.

C. Influence of the injection flow-rate

We keep Q within the range for the substrate and the injector to be connected (see Section II) and we check whether or not Q influences the dynamics of stick-slip. First and probably most importantly, the flow-rate Q was found not to influence the threshold $V_c(\Delta T)$. This result suggests that the liquid injected at ambient temperature does not influence the heat transfer and the flow in the vicinity of the substrate, where pinning occurs. Still, we investigate further by checking if Q could influence the dynamics of the stick-slip regime. By carefully recording and

extracting dynamics at different Q , it turns out that the stick-slip dynamics does not exhibit significant change. We extracted an averaged frequency of the stick-slip, which is basically the inverse of the time between two onsets of slip events. The frequency barely changes with Q , but increases with V_s . We plotted this frequency versus flow-rate Q (for three different velocities, and the same ΔT) in Figure 2 of the SI. This confirms that Q is a parameter of secondary importance in the experiments, and hence we now investigate the influence of V_s .

D. Frequency of stick-slip

A typical dependence of the frequency of stick-slip on V_s is shown in Figure 8 for three values of ΔT , and versus $V_c - V_s$ in the insert. The frequency is averaged during a full sequence of stick-slip events, after the dynamics reached a permanent steady state, over a typical distance of 40 mm along the substrate. The range of velocities is between the onset of stick-slip at fixed ΔT to roughly ten times slower, hence far from the threshold. The increase of f with V_s follows a fairly linear trend, which suggests that the typical length of jump in the slip phase $l_j = \frac{V_s}{f}$ is roughly constant and rather independent on ΔT . The best linear fit gives $l_j = 3.3$ mm, hence a value close to, but slightly larger than, the capillary length $l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$, which equals 1.85 mm and 1.92 mm respectively for pentadecane and hexadecane.

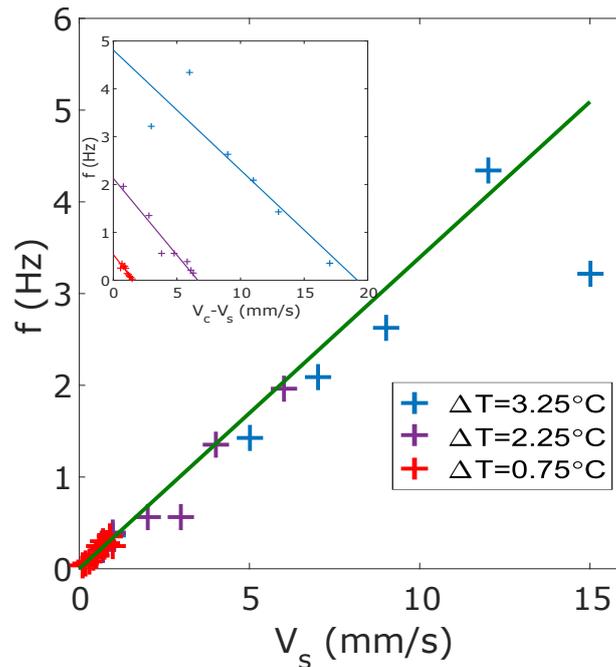


FIG. 8: Frequency of stick-slip versus substrate velocity V_s for various $\Delta T = 0.75, 2.25$ and 3.25 °C. Insert : frequency versus velocity difference with respect to threshold ($V_c - V_s$). The plain lines result from the best linear fit of the data.

Additionally, we carried out experiments varying together ΔT and V_s , in order to keep as close as possible to the onset of stick-slip. Figure 9 shows the values of f versus V_s . The linear dependence between f and V_s is confirmed, and holds even very close to the threshold. Furthermore, the value of the coefficient relating f and V_c , is a property of both the liquid and the substrate (roughly equal to 0.13 mm^{-1} for hexadecane on PFTS). This value, which is independent on ΔT , suggests that the typical length of the jump at threshold during the stick-slip ($l_j^* = 7.7$ mm) remains finite and does not diverge. Therefore, since the continuous regime would be characterized by a jump length equal to infinity, the transition between continuous and stick-slip regime appears to be of first order (discontinuous).

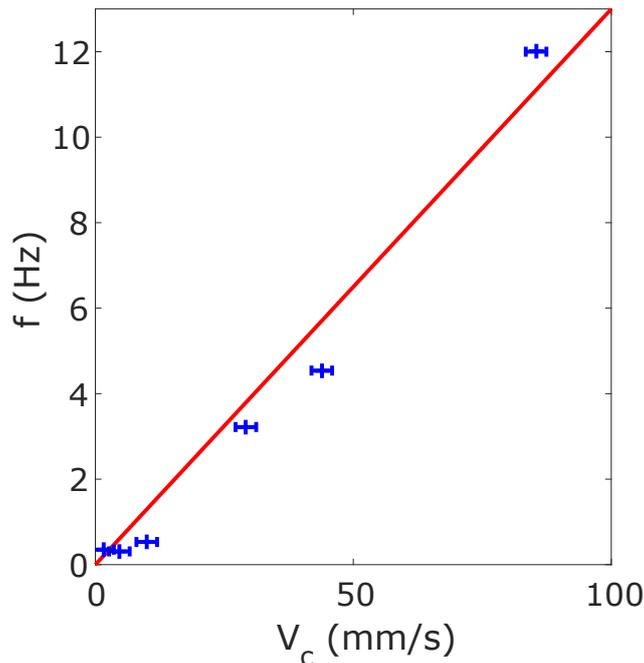


FIG. 9: Frequency of stick-slip close to the threshold of continuous dynamics versus $V_c(\Delta T)$.

V. INTERPRETATION AND KINETIC CRITERION

Recently, de Ruiter *et al.* [20] investigated the first steps of the axisymmetric spreading of a hexadecane drop on a substrate colder than the freezing temperature. By measuring the whole spreading dynamics and the final radius and angle of arrest versus substrate temperature, they found that their results were consistent with a kinetic criterion, i.e. that pinning would occur as soon as the spreading velocity (decreasing with time) would be smaller than the velocity of the solid/liquid front at a given temperature, here that of the substrate. They deduced that the speed of the front V_f equals a power-law function of ΔT :

$$V_f = \kappa(\Delta T)^b \quad (2)$$

with $b=1$ giving the best fit.

In the present results, the fact that the stick-slip transition depends directly on V_s suggests that a similar phenomenon could be at play here. In both studies, liquids are the same or similar, and the range of ΔT here is 0.5 to 5°, whereas it is 0.5 to 14° in de Ruiter *et al.*'s study. From de Ruiter *et al.*'s results, we can deduce the critical contact-line velocity when pinning occurs, which would be analogous to our critical velocity V_c : the arrest velocity followed an empirical relationship $V_f = \kappa\Delta T$, with $\kappa = 0.011$ m/s/K. This yields an arrest velocity (and V_f) equal respectively to 0.0055 m/s and 0.055 m/s for $\Delta T = 0.5^\circ$ and 5° , which are values comparable (in order of magnitude) to ours under the same ΔT . Still, our measurements (Figure 6) yield $b = 2.65$, hence significantly different from the trend found in de Ruiter *et al.* [20].

To check the dependence of the front velocity on ΔT , we carry out independent measurements of V_f in a different geometry, without the complexity of contact-line hydrodynamics, and where the front can be more directly observed. The setup is sketched in Figure 10-(Top): a cylindrical vessel containing pentadecane or hexadecane is cooled from its base, at fixed temperature $T_s < T_m$. The base is made of a wafer of silicon of the same nature as that of the translation stage setup. The birth and propagation of the solidification front is recorded by a camera acquiring sequences from above. As the depth of field is much smaller than the container size, and significantly smaller than the liquid height, we can record the solidification velocity in a plane parallel to the wafer. A typical sequence is shown in Figure 10-(Bottom).

The front is by no means flat, and appears in the shape of dendritic needles, which structure is reminiscent from those of Figures 2, 3 and 4. Measurements of velocity at the tip of needles is feasible by extracting the grey levels along their direction of propagation. From a significant set of measurements, we extracted the maximal value of this tip velocity for different values of ΔT from 0.25°C to 5°C. The results are plotted in Fig. 6 (blue and red disks), and

directly compared to those obtained from the translation stage experiments. It turns out that the dependence of V_f on ΔT is consistent, at least in trend and order of magnitude, with V_c , although it shows a slight departure from a power-law with exponent 2.65.

Still, the relatively fair agreement between V_c and V_f versus ΔT reinforces the interpretation in terms of a kinetic criterion, i.e. that the transition from continuous to stick-slip dynamics is ruled by the velocity of the freezing front at the considered temperature. How to explain the quantitative discrepancy between de Ruiter *et al.*'s results and the present ones? Actually, while de Ruiter *et al.* [20] studied freezing-induced pinning, that occurs less than one second after liquid touchdown, and most often in inertia-capillary driven spreading, our experimental setup drives an advancing contact-line toward a permanent steady regime (either continuous or discontinuous) within several seconds (see again the typical dynamics in Fig. 5. During this period of time (say roughly $\tau = 10$ s or longer), heat diffusion takes place in the liquid in a typical layer of thickness $l_T = \sqrt{\alpha\tau}$ roughly equal to 1 mm. Together with the shear-induced flow near the liquid-substrate interface, it can generate complex temperature gradient within the drop that, in turn, favours the Mullin-Sekerka instability [25] and the dendrites, as the latter constitute strongly non-linear stages of this instability. Conversely in de Ruiter *et al.*'s short-time spreading experiments, no such dendrites were observed prior to pinning and solidification rather appears within the form of circular growing spots [26].

The tip velocity of dendrites versus undercooling temperature was investigated experimentally by Glicksman and co-authors [27–29] and Davis [21]. An exponent b slightly smaller or equal to 2.65 was found. From Figures 3, 4 and 10, it is clear that the formation and propagation of such dendrites is consistent with the time-scale of our experiments. Therefore, since our direct measurements of the tip velocity are consistent with Glicksman's and since the critical velocity V_c versus ΔT , although being an indirect measurement of the front velocity, follows a similar power-law (Fig. 6), we propose the kinetic criterion as a plausible mechanism for the transition.

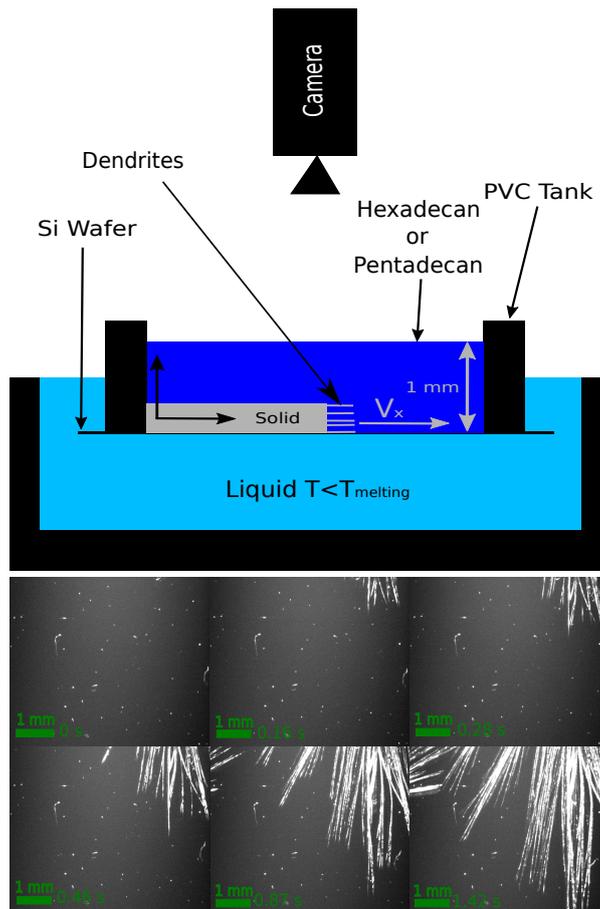


FIG. 10: (Top) Sketch of the bulk solidification setup allowing for the direct observation of the dynamics of the front. (Bottom) A typical sequence of the solidification front progression, showing dendritic shape with needles ($\Delta T=1.5^\circ\text{C}$, hexadecane)

VI. CONCLUSIONS

The spreading of a liquid on a substrate colder than freezing temperature, at imposed velocity, can show continuous or discontinuous dynamics. We characterised and measured the transition between these two regimes for two liquids (hexadecane and pentadecane) in partial wetting conditions and relatively low hysteresis with the substrate. The transition between continuous and stick-slip dynamics appears below a critical imposed velocity V_c , which value depends on $\Delta T = T_m - T_s$, the difference between freezing and substrate temperatures. The sequence of stick-slip consists in a pinning phase, followed by a sudden release of the contact-line where the velocity can overcome the driving velocity by a factor of 50. The release of the contact-line occurs when the capillary force gets stronger than the pinning one, and the critical angle takes values in a rather large range, suggesting that the pinning force can fluctuate from a pinning event to another. What governs the strength of pinning to the solid front, showing a rather complex shape, remains unclear and should be the scope of further investigations. Typical measured critical velocities range from 0.1 to 100 mm/s, under a temperature range ΔT of roughly 5° .

The relatively good agreement between $V_c(\Delta T)$ and the maximal velocity of dendrites measured independently, together with the direct observation of dendritic front catching up the drop advancing line in the stick-slip regime, is consistent with a mechanism for the transition that involves kinetic undercooling. This effect is reminiscent to what was measured in the early spreading and arrest of hexadecane drops [20], with similar order of magnitudes for arrest velocities under the same ΔT , although the relationships between V_c and ΔT follow distinct power-laws in both cases. This discrepancy could be attributed to the morphological differences between solid fronts in both cases, as in de Ruiter *et al.* [20] no dendrites could be observed and it is likely that the front be isotropic.

Our experiments also suggest that the transition is discontinuous, as the stick-slip frequency and jump length remain finite approaching the threshold. Finally, the injection flow-rate does not influence significantly the transition and the stick-slip frequency.

Critical velocities measured at the onset of pinning remain far below the velocities involved in many applications mentioned in the introduction. On the one hand, it means that more prompt and violent mechanisms could be at play in some applied situations, especially those involving water drop impact. Clearly, the scope of our results does not encompass such situations, but are rather relevant in relatively slow liquid spreading where viscosity and capillarity balance each other. On the other hand, the range of critical velocities brings encouraging prospectives in the use of a dynamical way to delay and prevent the solidification of significant volumes of sessile liquids (including water), by wiping drops at high enough velocity.

Therefore, this work is a first step to understand what rules the spreading of a contact line on a cold substrate, where local solidification can lead to transient or permanent pinning. Our results have been obtained with n-alkane liquids. Such liquids present low heat conductivity and low supercooling. Future work must continue on other liquids such as water or metals in order to check whether or not the mechanisms similar.

ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank Professor H. P. Kavehpour for fruitful discussions. The authors are grateful for the technical support from A. Grados. This research was supported by the Agence Nationale de Recherche, ICEWET grant.

-
- [1] See, for example, SKYbrary, In-flight icing, http://www.skybrary.aero/index.php/In-Flight_Icing.
 - [2] P. Fauchais, M. Fukumoto, A. Vardelle, and M. Vardelle, Knowledge concerning splat formation: An invited review, *J. Thermal Spray Technol.* **13**, 337 (2004).
 - [3] D. Attinger, Z. Zhao, and D. Poulikakos, An experimental study of molten microdroplet surface deposition and solidification: Transient behavior and wetting angle dynamics, *J. Heat Transfer* **122**, 544 (2000).
 - [4] F. Gao and A. A. Sonin Precise deposition of molten microdrops: the physics of digital microfabrication, *Proc. R. Soc. Lond. A* **444**, 533-554 (1994).
 - [5] C. Ainsley, N. Reis and B. Derby, Freeform fabrication by controlled droplet deposition of powder filled melts *J. Mat. Sci.* **37**, 3155-3161 (2002).
 - [6] M. Vaezi, H. Seitz, and S. F. Yang, A review on 3D micro-additive manufacturing technologies, *Int. J. Adv. Manu. Technol.* **67**, 1721 (2013).
 - [7] R. W. Griffiths, The dynamics of lava flows, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **32**, 477 (2000).
 - [8] Martin B. Short, James C. Baygents, and Raymond E. Goldstein, A Free-Boundary Theory for the Shape of the Ideal Dripping Icicle, *Phys. Fluids* **18**, 083101 (2006)
 - [9] A. Szu-Han Chen and S. W. Morris, Experiments on the morphology of icicles, *Phys. Rev. E* **83**, 026307 (2011).
 - [10] A. Szu-Han Chen and S. W. Morris, On the origin and evolution of icicle ripples, *New J. Phys* **15**, 103012 (2013).

- [11] P. Claudin, H. Jarry, G. Vignoles, M. Plapp and B. Andreotti, Physical processes causing the formation of penitentes, *Phys. Rev. E* **92**, 033015 (2015).
- [12] D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier, and E. Rolley, Wetting and spreading, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 739 (2009).
- [13] C. Huh and L. E. Scriven, Hydrodynamic model of steady movement of a solid/liquid/fluid contact line, *J. Colloid Interface Sci.* **35**, 85 (1971).
- [14] J. H. Snoeijer and B. Andreotti, Moving Contact Lines: Scales, Regimes, and Dynamical Transitions, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **45**, 269 (2013).
- [15] D.M. Anderson and S.H. Davis, Local fluid and heat flow near contact lines, *J. Fluid Mech.* **268**, 231-265 (1994).
- [16] S. Schiaffino and A. Sonin, Motion and arrest of a molten contact line on cold surface : An experimental study, *Phys. Fluids* **9**, 2217 (1997).
- [17] S. Schiaffino and A. Sonin, Molten droplet deposition and solidification at low Weber numbers, *Phys. Fluids* **9**, 3172 (1997).
- [18] S. Schiaffino and A. Sonin, On the theory for the arrest of an advancing molten contact line on cold solid of the same material, *Phys. Fluids* **9**, 2227 (1997).
- [19] F. Tavakoli, S.H. Davis and H. P Kavehpour, Contact line arrest in solidifying spreading drops, *Langmuir* **30**, 10151-10155 (2014).
- [20] R. de Ruiter, P. Colinet, P. Brunet, J. H. Snoeijer and H. Gelderblom, Contact line arrest in solidifying spreading drops, *Phys. Rev. Fluids* **2**, 043602 (2017).
- [21] S. H. Davis, *Theory of solidification*, Cambridge University Press (2001).
- [22] C. Vlez, M. Khayet and J.M. Ortiz de Zárate, *Temperature-dependent thermal properties of solid/liquid phase change even-numbered n-alkanes: n-Hexadecane, n-octadecane and n-eicosane*, *Appl. Energy* **143**, 383-395 (2015).
- [23] C. Vlez, M. Khayet and J.M. Ortiz de Zárate, *Thermal properties of n-pentadecane, n-heptadecane and n-nonadecane in the solid/liquid phase change region*, *Int J. Therm. Sci.* **94**, 139-146 (2015).
- [24] O.V. Voinov, *Hydrodynamics of wetting*, *Fluid Dyn.* **11**, 714-721 (1976).
- [25] Jian-Jun Xu, Unidirectional Solidification and the Mullins-Sekerka Instability, in *Interfacial Wave Theory of Pattern Formation*, Springer 27-67 (1998).
- [26] Jacco H. Snoeijer (Private communication)
- [27] M. E. Glicksman, R. J. Schaefer and J. D. Ayers, Dendritic growth - A test of theory, *Metallurgical Transaction A* **7**, 1747-1759 (1976).
- [28] M. E. Glicksman, M. B. Koss and E.A. Winsa, Dendritic Growth Velocities in Microgravity, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 573 (1994).
- [29] M. E. Glicksman, *Principles of solidification : An introduction to modern casting and crystal growth concept*, Springer (2011).

Annexes B



Overhanging shapes of freezing sessile drops under continuous liquid supply

R. Herbaut^{a,*}, P. Brunet^a, L. Royon^b, L. Limat^a

^a Laboratoire MSC, UMR 7057 CNRS, Université Paris Diderot, Paris, France

^b Laboratoire LIED, UMR 8236 CNRS, Université Paris Diderot, Paris, France



ARTICLE INFO

Keywords:

Solidification
Droplet
Phase change

ABSTRACT

Predicting the shape of solidifying material on a substrate is currently motivating an increasing number of studies related to additive manufacturing. Here we consider the solidification of a liquid drop on a cold substrate, below the freezing temperature, under continuous feeding at a constant flow-rate through a thin needle placed above. We compare experimental shapes to those predicted by a theoretical model where heat transfer is mainly due to conduction within the solid and where the inner flow is neglected. Hence, this is an analogous of Stefan problem for a sessile drop, with additional feeding of liquid. We show that, depending on the control parameters, namely the initial angle, substrate temperature and flow-rate, different shapes are observed, in particular original overhanging ones. We provide a simple model, which is in very good agreement with experiments. We then discuss the limitations of the model.

1. Introduction

The shape of free-surface liquid solidification on a cold substrate has motivated numerous studies related to heat exchange, crystal growth [1], geophysics [2,3], prevention of frost formation [4,5] or additive manufacturing [6]. For the latter application, it is often required to deposit a given amount of fluid with well controlled three-dimensional shape on a solid [6]. However, the shape results from a complex interplay between spreading dynamics with fast advancing contact-line during early stages, and heat transfer, phase change, mass conservation and shaping by surface tension and gravity during late stages [7]. In applied situations, an additional complexity comes from the non-newtonian rheology of the material used, e.g. a melted polymer that cools down and solidifies at ambient temperature.

Here, we consider a model situation of a liquid drop gently deposited on a substrate colder than the freezing temperature, that progressively freezes and is simultaneously inflated from above by a continuous supply of liquid at ambient temperature and fixed flow-rate. As the liquid meets the substrate, it first spreads radially under the antagonist effects of inertia, viscosity and surface tension [8] and reaches a final radius of arrest that depends on the substrate temperature [9]. As liquid is constantly poured on top of the freezing basal melt, it eventually freezes and forms a solid puddle that grows both upwards and radially outwards. Fig. 1 shows a typical sequence of the freezing of such a continuously fed drop.

This situation is reminiscent of a sessile drop freezing on a cold

substrate, that forms pointy shapes in the final stage of freezing [10–13]. The formation of this pointy shape was explained from a simple static model with mass conservation coupled to the geometry of the drop. It was found that it originates from the higher density of liquid water compared to ice [10–12] and that the tip angle only depends on the density ratio between solid and liquid phases [12,13]. Therefore, this singular shape is not observed for most substances, which are denser in their solid phase. Another example of a material denser in its liquid phase is silicium, and the formation of a forest of similar spikes was observed during cycles of melting and solidification [14], showing a general character in these pointy shapes.

Related to the present study, the shape of freezing wax puddles formed by the successive impact of droplet sprays onto a cold substrate was investigated by Schiaffino and Sonin [15,16]. Their study focused on the arrest and spreading criterion of the puddle at the contact-line, and found a pinning criterion based on a threshold value for the contact angle between the liquid and the basal solid. Another study revisited the pinning criterion in terms of critical frozen volume near the triple line [17]. More recently, a kinetic criterion based on the advancing velocity of a spreading drop was quantitatively and successfully tested [9]. The apparent discrepancies between these studies reveal that the pinning seems dependent on the geometry and history of spreading.

Besides the computation of the final shape, various studies investigated the temporal evolution of the freezing front (i.e. the Stefan problem adapted to convex and time-evolving geometry), which departs from the trivial square-root law expected for a half-space

* Corresponding author.

E-mail address: remy.herbaut@univ-paris-diderot.fr (R. Herbaut).

Nomenclature			
θ	Solid/liquid angle	k	Conductivity
C_{pl}	Heat capacity	L	Latent heat
η	Viscosity	l_c	Capillary length
γ	Surface tension	Q	Flow rate
ρ_l	Liquid density	R	Radius
ρ_s	Solid density	R_0	Initial radius
θ_0	Initial angle	T	Temperature
d	External diameter of injector	T_m	Melting temperature
g	Gravity	T_s	Substrate temperature
		z	Height

geometry [18–20]. Other recent studies added the effect of supercooling [21], of thermal convection [22], and of using ice as the substrate [23], revealing more complex behavior. Overall, the peculiar shape of the drop itself has a significant influence on the heat transfer between the substrate, the solidified material and the remaining liquid on top. Our study is also motivated by fundamental questions on this non-trivial coupling between the drop shape and thermal gradients within the solid and the liquid.

How does a continuous supply of liquid influence the final shape of the frozen ice deposit? We address this question both experimentally and numerically. The theoretical model, inspired from Snoeijer and Brunet [12], is quasi-static: it assumes a straight horizontal front, it neglects the flow dynamics in the liquid and the resulting convection. By comparing both experimental and numerical shapes, we find very good quantitative agreement for a large investigated range of control parameters. In particular, we observed and explained overhanging shapes for the drop and we determined the maximum aspect ratio such a drop can reach before the liquid flows over by gravity before freezing. In this prospect, this study is also of interest for the understanding of the first steps of the formation of natural structures by successive deposition of ice, like in stalagmites [24–26] or snow penitents [27]. However, under specific conditions, we noticed a strong discrepancy between experiments and theory, which is seemingly related to the appearance of the phenomenon of recalescence. From a liquid drop initially in an undercooling state, recalescence appears as a brief (typically $t \ll 1$ s) formation of a mixed ice-and-liquid state within the whole drop, before the solid-liquid front rises [17,21,28,29].

The paper is organised as follows: we first describe the experimental setup in Section II, then we present theoretical elements of the problem in Section III. In Section IV, we compare experimental and numerical shapes for various sets of control parameters. In Section V, we give possible explanations for the few cases where discrepancy is observed



Fig. 1. Successive shapes of a drop of water freezing from its base on a cold substrate, under continuous feeding. After a first stage of fast spreading, the liquid is laterally pinned and reaches its final basal diameter. Then, the drop thickens and grows upwards as the freezing front continues to climb up.

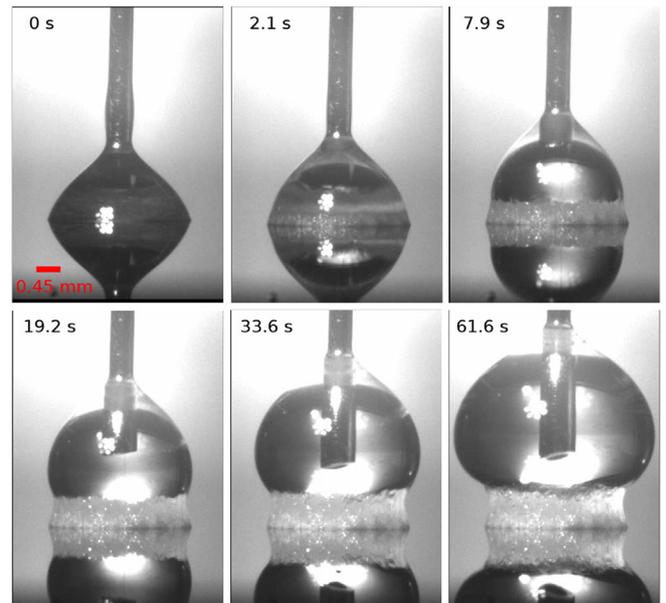


Fig. 2. Successive shapes of a drop of hexadecane freezing from its base on a cold substrate, under continuous feeding. Flow-rate $Q = 0.1 \mu\text{l/s}$, $\Delta T = 4^\circ$. Under these conditions, the freezing drop adopts an overhanging shape until the liquid on top collapses and falls under gravity.

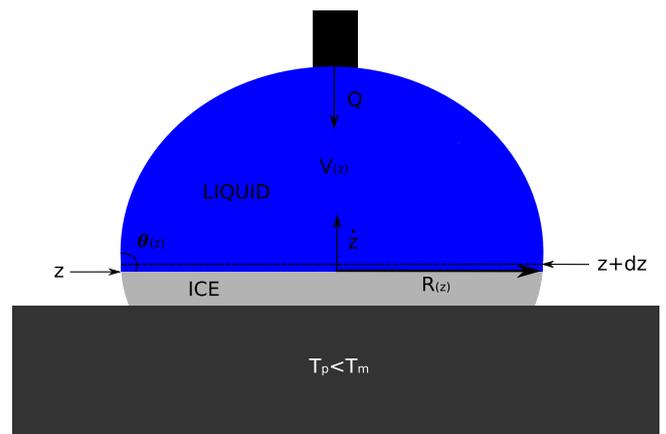


Fig. 3. Geometrical model for the solidification of droplet with continuous feeding rate Q . The liquid/solid interface is assumed to be flat, horizontal and the unfrozen liquid is assumed to adopt the shape of a spherical cap. Consequently, the axisymmetric shape is entirely defined by $R(z)$, and the liquid drop forms an angle $\theta(z) = \tan^{-1}\left(-\frac{dz}{dR}\right)$ with the ice front.

between experiments and simulations. Finally, Section VI concludes the paper.

2. Experimental setup

The test section is sketched by Fig. 3. Experimentally, this test is carried out in a setup where a thin (350 microns thick) silicon wafer is cooled at controlled temperature with a Peltier cell (RadioSpares: CP1.4-127-06L-RTV) installed below, in contact with a heat dissipator and powered by a stabilised power supply. Thermal contact between the silicon wafer and the Peltier cell is ensured with thermal paste. The wafer temperature is measured with a thermocouple in contact to the silicon wafer, and controlled with a home-made feedback controller.

A vertical needle of outer diameter $d = 0.7$ mm, installed at a distance between 1 and 5 mm from above the surface, pours liquid at constant flow-rate, which eventually forms the growing drop. The flow rate Q is controlled by a syringe pump (HARVARD APPARATUS B-67085) and ranges between 10^{-11} to 10^{-8} m^3s^{-1} , or 0.01 $\mu l/s$ to 10 $\mu l/s$. Two different liquids are used: water and hexadecane, which liquid density ρ_l , solid density ρ_s , viscosity η and surface tension at $T = T_m$, γ , are respectively: $\rho_l = 1000$ and 774 $kg\ m^{-3}$ in liquid phase, $\rho_s = 917$ and 833 $kg\ m^{-3}$ in solid phase, $\eta = 1.793 \cdot 10^{-3}$ and 0.003 Pa s and $\gamma = 0.07564$ and 0.028 N/m. Their melting temperature T_m are respectively 273 K and 291.5 K at atmospheric pressure. The thermal conductivity k of the solid, latent heat L and heat capacity C_{pl} of the liquid are respectively 2.1 W/m/K and 0.15 W/m/K, $3.34 \cdot 10^5$ J/kg and $2.3 \cdot 10^5$ J/kg, 4185 J/kg/K and 2310 J/kg/K.

In order to prescribe different wetting conditions, the substrate can be chemically treated with a grafting of a self-assembled monolayer (SAM) of a fluorosilane: 1H,1H,2H,2H perfluorodecyltrichlorosilane, hereafter denoted as PFTS, ensuring non-wetting conditions for water and partial wetting conditions for hexadecane. This grafting with covalent bonds is known to ensure a robust and durable coating, both mechanically and chemically. When any sign of coating degradation was detected, we replaced the wafer with a new coating.

The time evolution of the shape is recorded with a side-view camera (Imaging Source DMK 23U445), as in the sequence of Fig. 1.

We identified three main control parameters that significantly influence the final shape of the frozen drop: the substrate temperature T_s (through its difference with T_m , namely $\Delta T = T_m - T_s$), the flow-rate Q and the initial contact-angle θ_0 . The injection temperature T_i was found to play no significant influence on the final frozen shape for both liquids, so we opted to operate at ambient temperature (20°C) for convenience.

A typical experiment begins after the drop has spread to its final basal radius R_0 , with the solidification starting from the bottom in contact with the cold substrate. A solidification front rising upwards is observed. The typical final height h of frozen drops is smaller than roughly 5 mm. This maximal height is ruled by the limit situation occurring when the thermal gradient $\nabla_z T = \frac{T_m - T_s}{h}$ becomes too weak to ensure the cooling and freezing of the freshly poured liquid. Once the limit height is attained, the liquid that accumulated on top is at some point going to flow down the solid by gravity. Before this limit height is reached, the solidification front velocity decreases inside the droplet, following Stefan's law [1,30]. The remaining liquid on top of the solid, has a typical volume V , with $V^{1/3} < l_c$ (where the capillary length $l_c = \left(\frac{\gamma}{\rho g}\right)^{1/2}$), so that its shape is ruled mainly by surface tension and adopts that of a spherical cap. Let us note that for basal radius as large as 2 mm, the aforementioned hypothesis could not be valid anymore. Still, as explained in the next section, the fact that the shape of the liquid on top may slightly depart from a spherical cap has little influence on the final ice shape. In the case of a relatively low flow-rate Q , the experiment finishes when the solid front reaches the needle tip. In the case of a relatively high Q , the experiment ends when some liquid falls down the formed solid, breaking the axisymmetry and preventing

the further rise of the front. The typical timescale of experiments is between 10 and 30 s.

3. Theoretical model

We present a theoretical model that predicts the shape of the ice drop, inspired from Snoeijer and Brunet [12]. The front is assumed to be horizontal, see Fig. 3, while the remaining liquid sits on the solid puddle with an angle $\theta(z)$. We also assume that the heat flux mainly occurs through the solid, and that the heat flux from the surrounding vapour is negligible. The shape of the ice drop is entirely defined by $R(z)$, as the shape remains axisymmetric. Overall, this model includes no dynamics nor convection, only mass conservation. In this sense, the ratio between liquid and solid density $\nu = \frac{\rho_s}{\rho_l}$ has proven to be a crucial quantity for the shape of the ice drop, in particular for the appearance of a final pointy shape [12,13], which is observed only for liquids expanding upon freezing ($\nu < 1$) like water.

Following the assumptions of Fig. 3, the model contains three geometrical quantities: the liquid volume $V(z)$, the radius of the ice/liquid interface $R(z)$ and the contact angle of liquid with ice $\theta(z)$. The assumption of a flat front was questioned in previous studies [13], and it turns out that a curved front intersecting the free-surface with a right angle was more realistic to predict the final shape of pointy ice drops. In the present study though, a flat horizontal front could fairly reproduce the experimental shapes. With millimeter-sized drops, gravity can be neglected and the liquid that sits on the solid base, adopts the shape of a spherical cap. Hence, the volume is given by:

$$\frac{V_{sc}}{R^3} = \frac{\pi}{3} \left(\frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{\sin^3 \theta} \right) \quad (1)$$

From simple trigonometry, we relate $R(z)$ and $\theta(z)$ as:

$$\frac{dz}{dR} = -\tan \theta \quad (2)$$

We now write the local relationship coming from the balance between the solidifying liquid and the liquid brought by the injector Qdt . In the layer of thickness dz above the solid front, the volume of freezing liquid is $-\nu\pi R^2 dz$. Taking $dV(z)$ as the infinitesimal variation of liquid volume when the front rises from z to $z + dz$, mass conservation yields:

$$\frac{dV}{dz} = -\nu\pi R^2 + \frac{Q}{\dot{z}} \quad (3)$$

with \dot{z} stands for the speed of the solidification front. This speed can be estimated by the classical relationship deduced from the Stefan problem, assuming a constant and vertical temperature gradient $\nabla_z T = \frac{T_m - T_s}{z} = \frac{\Delta T}{z}$ and considering that the temperature is continuous at the solidification front, and equal to the melting temperature T_m :

$$\dot{z} = \frac{k\Delta T}{\rho_s L z} \quad (4)$$

with k the thermal conductivity of the solid phase and L the latent heat. This Stefan condition is deduced from energy conservation: indeed the amount of heat generated by the phase change is balanced by the difference in heat flux from either side of the solid-liquid front. The assumption of a linear temperature profile across the ice layer is justified, considering that ice or solid hexadecane have a significantly larger conductivity (2.1 and 0.15 W/m/K) than that of ambient air (0.024 W/m/K). Now considering the liquid volume as a function of R and z , we can write the differential equation of V_{sc} as:

$$\frac{dV_{sc}}{dz} = -\frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial V_{sc}}{\partial R} + \frac{\partial V_{sc}}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial z} \quad (5)$$

With a bit of algebra, i.e. working out the partial derivatives with trigonometry relationships [12], equations (2), (3) and (5) can be simplified into a system of two coupled differential equations for R and θ as:

$$\frac{d\theta}{dz} = -\frac{1}{R} \left[\left(\nu - \frac{Q}{2\pi R^2 \dot{z}} \right) - \left(1 - \nu + \frac{Q}{2\pi R^2 \dot{z}} \right) (2 \cos \theta + \cos^2 \theta) \right] \quad (6)$$

$$\frac{dR}{dz} = -\frac{1}{\tan \theta} \quad (7)$$

Once the initial radius $R_0 = R(z = 0)$ and angle θ are fixed, the system of equations (6) and (7) fully determines the shape of the solid drop $R(z)$. Let us note that the relationship (5) involves the drop volume only with its local space derivatives $\frac{\partial V_{sc}}{\partial R}$ and $\frac{\partial V_{sc}}{\partial \theta}$. Hence, even if the shape of the drop near the apex deviates from that of a spherical cap (for instance if the drop is slightly larger than l_c), the spherical cap shape is kept close to the front and the combination of both eqs. (1) and (5) remains valid.

We solve this system of equations, numerically using *Matlab*. The computed shapes are compared with experiments, by taking the same set of parameters. In particular, we compared the shapes obtained with the two liquids. Water and hexadecane have different physical properties, and in particular different values for the density ratio ν , respectively equal to 0.917 and 1.076, which is an important parameter here. Hereafter, we show examples of experimental and computed shapes under different sets of parameters (Q , ΔT and θ_0).

4. Comparison between experimental and computed shapes

Fig. 4-(a) and (b) show typical examples of superimposed experimental and numerical shapes, i.e. the dimensionless height $z^* = \frac{z}{R_0}$ versus dimensionless radius $R^* = \frac{R - R_0}{R_0}$, with very good agreement between both. Error bars are due to the uncertainty in the determination of the shape position, as the roughness of the solid-air interface diffuses the light from the back. Fig. 4-(a) corresponds to an initial condition with partial wetting ($\theta_0 \leq \frac{\pi}{2}$), obtained with hexadecane on PFTS, and Fig. 4-(b) corresponds to a non-wetting initial condition ($\theta_0 \geq \frac{\pi}{2}$) with water on PFTS, and other control parameters being specified in the caption. It is remarkable that in both situations, $\frac{dR}{dz}$ changes sign above a critical z . The situation of a drop freezing without additional liquid supply [12], exhibits this change of sign for $\theta_0 \geq \frac{\pi}{2}$, but not for $\theta_0 \leq \frac{\pi}{2}$. Hence, the resulting overhanging shape shown in Fig. 4-(a) can be attributed to the continuous supply of liquid.

To check more quantitatively the influence of flow-rate Q , ΔT and

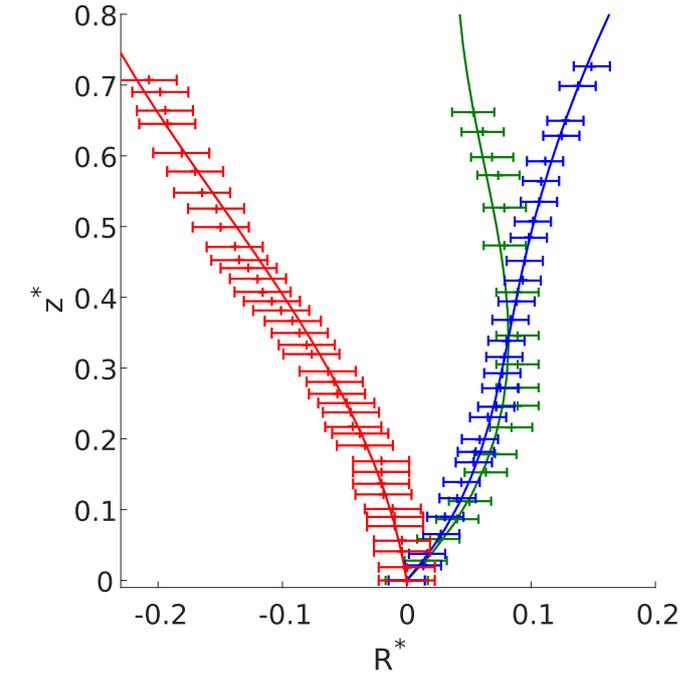
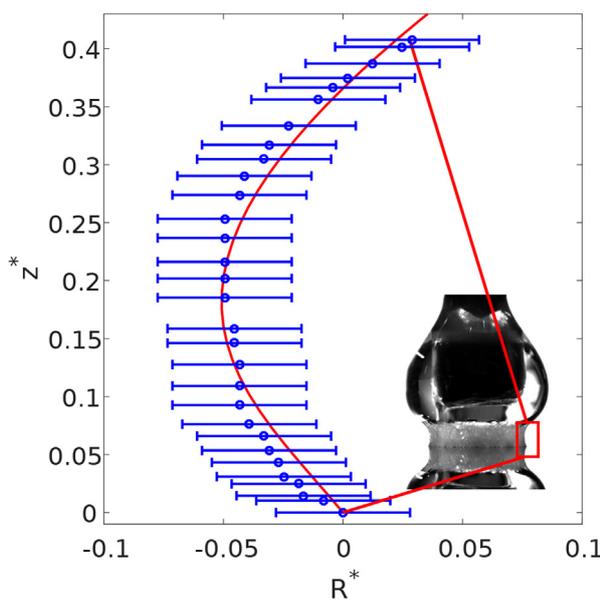


Fig. 5. Experimental and numerical shapes of frozen ice (water) drops for different flow-rate Q ($Q = 0.16 \mu\text{l/s}$ (green and red) and $Q = 0.5 \mu\text{l/s}$ (blue)), different temperature ($\Delta T = 9^\circ\text{C}$ (green and blue) and $\Delta T = 6^\circ\text{C}$ (red)) and different initial angle θ_0 ($\theta_0 = 120^\circ$ (green and blue) and $\theta_0 = 85^\circ$ (red)). The data points and related plain lines correspond respectively to experiments and simulations.

θ_0 , series of experiments were carried out over a broad range of values of these three quantities. Let us remark that θ_0 cannot be controlled as it depends on both the wetting properties of the liquid and the spreading velocity during the drop initial injection. Results are shown in Fig. 5 for two values of Q and the same ΔT and θ_0 , which again evidences a good agreement between the model and experimental results. On the same figure, another curve shows the influence of θ_0 chosen lower than for the two other cases. These shapes also show that increasing flow-rate leads to a broader, thicker shape for the frozen drop, which can

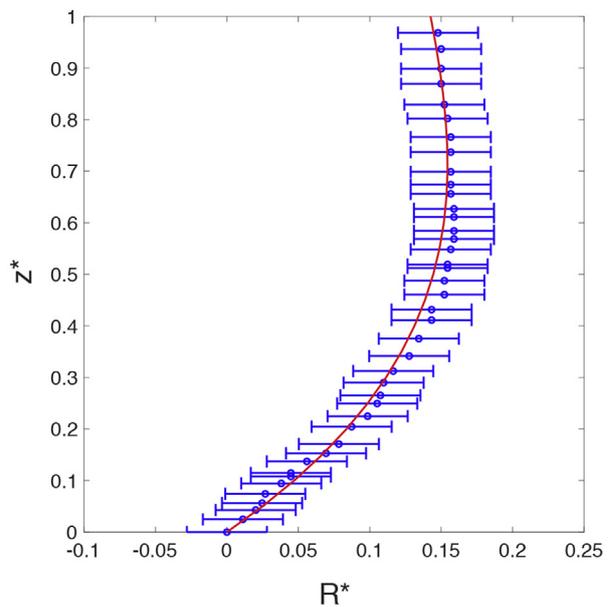


Fig. 4. Experimental (blue circles) and numerical (red line) shapes of a frozen drop. (a) Hexadecane with initial contact angle $\theta_0 = 40^\circ$ and initial radius $R_0 = 1.71$ mm. $\Delta T = 4^\circ\text{C}$ and $Q = 0.83 \mu\text{l/s}$ (b) Water with initial contact angle $\theta_0 = 120^\circ$ and initial radius $R_0 = 2$ mm. $\Delta T = 9^\circ\text{C}$ and $Q = 0.32 \mu\text{l/s}$.

sometimes be overhanging, for large enough Q (here, the blue curve stands for $Q = 0.5 \mu\text{l/s}$).

From a systematic comparison between experiments and numerics, we validate the model over a large range of experimental parameters. Hence, we confidently address the calculation of the frozen shape and its systematic dependence on the different control parameters mentioned above: Q , ΔT and θ_0 . The complexity of the shape makes it difficult to find a relevant quantity to characterise it. We have opted for two choices:

- the radius of the frozen shape at $z = 2 \text{ mm}$. The choice is motivated by (a) that the shape of frozen ice reaches this height for most parameters sets (i.e. before the supplied liquid from the top falls down), and (b) that the influence of control parameters can be more pronounced at relatively high z than in the first stages of the freezing. Furthermore, this value is close to the capillary length of water (equal to $l_c = 2.76 \text{ mm}$ at 273 K).
- the radius of the frozen shape at the highest inflection point z_i of the curve $R(z_i)$, i.e. where $\left(\frac{d^2R}{dz^2}\right)_{z=z_i} = 0$ and the value of z_i itself. This inflection point corresponds to the steepest overhanging slope. This is also the location when the increase of the radius with z slows down.

Figs. 6–8 are plots of R ($z = 2 \text{ mm}$) obtained from the numerical results of the model. In Fig. 6, we addressed the influence of flow-rate on the radius and, as stated above, it turns out that thicker shapes are obtained for increasing Q . The typical radius follows a power law $R \sim Q^\alpha$, with the coefficient α ranging between 0.20 and 0.29. It is also remarkable that the value of α is only slightly dependent on the undercooling ΔT .

Fig. 7 presents the influence of ΔT on the typical radius. A stronger undercooling leads to thinner shapes, which can be understood as that when ΔT increases, the supplied liquid freezes more quickly. It is then less susceptible to spread radially so that the shape is less inflated. This effect is more acute at smaller Q . The following power laws comes out from the results: $R \sim (\Delta T)^{-\beta}$, with β ranges from 0.20 to 0.42 depending on the flow-rate. Under the extreme situation of a very small Q ($= 0.01 \mu\text{l/s}$) and high ΔT (30°C), the radius can be smaller than $200 \mu\text{m}$.

Fig. 8 shows the dependence of the radius versus the angle ($\pi - \theta_0$), for different values of ΔT . Under partial wetting conditions ($\pi - \theta_0 \geq 90^\circ$), the initial angle has almost no influence on R . Conversely, for non-wetting conditions ($\theta_0 \geq 90^\circ$), the shape gets thicker for increasing θ_0 . The higher the undercooling ΔT , the sharper the increase of R with θ_0 .

Now we consider the radius of the frozen drop at $z = z_i$. Although being significant to determine the location of the shape inflection, this height does not keep a fixed value over the described ranges of parameters. First, let us determine the height z_i versus Q and ΔT . These values are plotted in Figs. 9 and 10.

Fig. 9 shows the evolution of z_i with Q , for different ΔT . For very small ΔT , z_i monotonically decreases with Q following a power law $z_i \sim Q^{\alpha'}$. The value of α' roughly equals $-\frac{2}{9}$. For higher ΔT , z_i first increases with Q then decreases for larger values of Q , following a similar power law as the one for small ΔT , with an exponent of $-\frac{2}{9}$. It is striking that whatever the value of ΔT , z_i keeps smaller than 2.6 mm (which is underlined by the dashed-dotted line in the figure), a value roughly equal to the capillary length l_c for water.

Fig. 10 presents the dependence of z_i on ΔT . For low enough flow-rates ($Q \ll 1 \mu\text{l/s}$), the typical height of the inflection point increases monotonically with ΔT . For higher Q ($\geq 1 \mu\text{l/s}$), the trend is different: z_i first increases with ΔT then decreases at higher ΔT (plot at $Q = 1 \mu\text{l/s}$), or even decreases monotonically (plot at $Q = 10 \mu\text{l/s}$).

Obviously, the dependence of z_i on the different experimental parameters, has significant influence on the radius at z_i , $R(z_i)$, giving trends which can be different from those related to the radius at fixed

height. Fig. 11 shows $R(z_i)$ versus Q for different ΔT . Overall, one notices a significant increase of the drop radius, which is sharper for lower Q , and that converges to a plateau value (slightly lower than 2 mm) at higher Q .

In Fig. 12, the evolution of $R(z_i)$ with ΔT is plotted. For high Q , the radius is almost independent on ΔT and roughly equal to 2 mm , while it significantly decreases with ΔT at smaller Q . Again, the competition between the freezing rate and the rate of liquid supply is clearly illustrated here. While under a stronger undercooling, the liquid freezes before accumulating on top, and hence the shape tends to be slender, the increase of Q makes this shape being thicker and almost independent on ΔT .

5. Discussion and limitations of the model

The originality of the frozen shapes resulting from freezing under continuous liquid supply, mainly appears in their ability to take overhanging shapes. The reason lies in eq. (3): in the absence of liquid supply ($Q = 0$), mass conservation would simply lead to $\frac{dV}{dz} < 0$, which corresponds to $R(z)$ decreasing with z . Conversely, in our situation the sign of $\frac{dV}{dz}$ depends on the value of $\frac{v\pi R^2 z}{Q} = \frac{v\pi R^2 k \Delta T}{Q \rho_s L z}$: if the ratio is ≤ 1 , $\frac{dV}{dz} \geq 0$ and conversely if the ratio is ≥ 1 , $\frac{dV}{dz} \leq 0$. During freezing, the thickness of the frozen layer z increases from 0 up to a few mm , while other quantities remain constant. Hence, $\frac{dV}{dz}$ should be negative during the first stages of solidification (as z is very small) and should become positive at large enough z , according to what has been stated just before. Hence, there is an increase of the volume of liquid accumulating on top and it leads to an increase of $R(z)$ with z . To some extent, the increase of $R(z)$ should counterbalance the decrease of the thermal gradient $\Delta T/z$ as the freezing goes on. This explains why overhanging shapes are observed. This is well captured by the model, according to the trends shown in the previous section.

However, the validity of the model is limited and two main situations have been found to show discrepancies between the predicted and measured shapes:

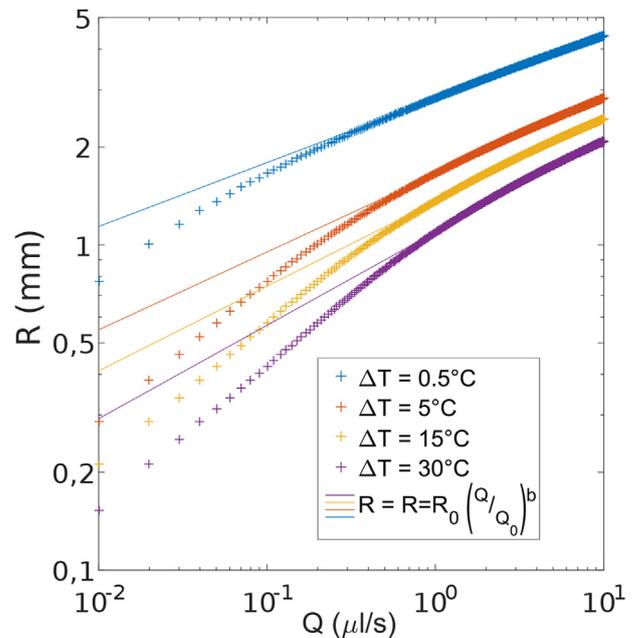


Fig. 6. Calculated radius of the frozen drop (distilled water) at a height of 2 mm versus flow rate for different values of ΔT . Other parameters are: $\theta_0 = \pi/2$, $R_0 = 1 \text{ mm}$; The parameters of the best fit are: $Q_0 = 0.0058 \mu\text{l/s}$ ($\Delta T = 0.5^\circ\text{C}$, blue), $0.11 \mu\text{l/s}$ ($\Delta T = 5^\circ\text{C}$, red), $0.27 \mu\text{l/s}$ ($\Delta T = 15^\circ\text{C}$, yellow) and $1 \mu\text{l/s}$ ($\Delta T = 30^\circ\text{C}$, purple); exponents: $b = 0.20$ (blue), 0.24 (red), 0.26 (yellow) and 0.29 (purple).

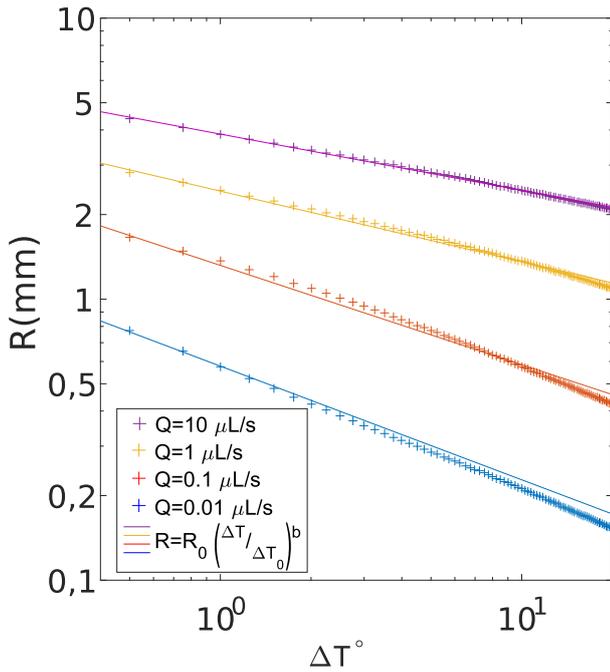


Fig. 7. Calculated radius of the frozen drop (distilled water) at a height of 2 mm versus undercooling ΔT , for different flow-rates Q . Other parameters are: $\theta_0 = \pi/2$, $R_0 = 1$ mm. The parameters of the best fit are: $\Delta T_0 = 792^\circ\text{C}$ ($Q = 10 \mu\text{L/s}$, purple), 33°C ($Q = 1 \mu\text{L/s}$, yellow), 2.11°C ($Q = 0.1 \mu\text{L/s}$, red) and 0.25°C ($Q = 0.01 \mu\text{L/s}$, blue); exponents: $b = -0.2$ (purple), -0.25 (yellow), -0.35 (red) and -0.42 (blue).

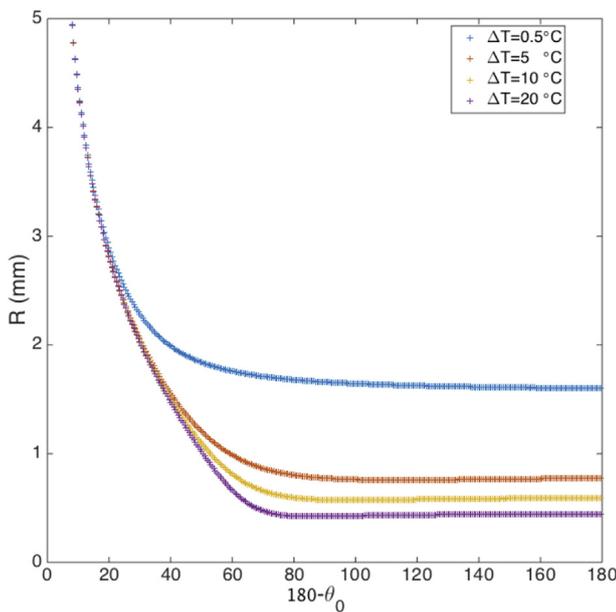


Fig. 8. Calculated radius of the frozen drop (distilled water) at a height of 2 mm versus $(\pi - \theta_0)$ and different values of ΔT . Other parameters are: $Q = 0.1 \mu\text{L/s}$, $R_0 = 1$ mm.

- a) when the supplied liquid does not stay on top of the already frozen shape and simply flows down the foot of ice before it freezes. This is due to the limited power of the cooling element, compared to the rate of liquid supply. Drops with very pronounced overhanging shapes often constitute the first signs of this regime, which is out of the scope of the present study.
- b) with water only, sometimes recalescence occurs prior to the appearance of the ice-water front, as observed in previous studies

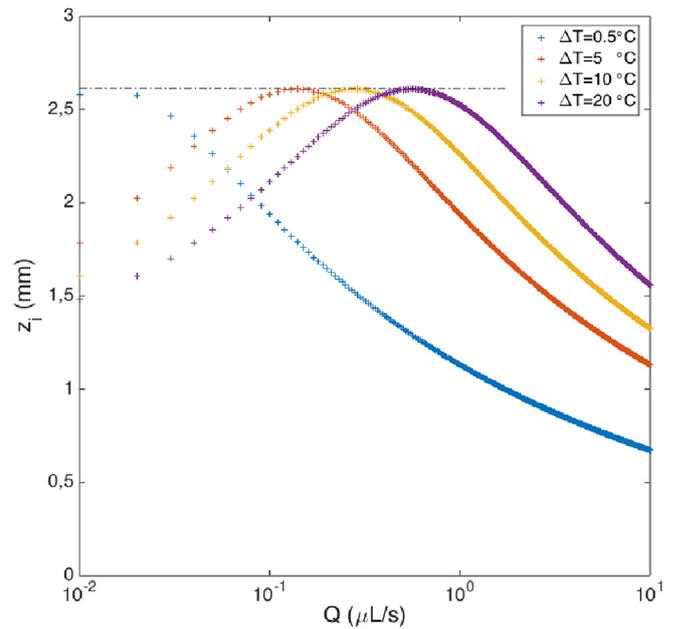


Fig. 9. Calculated height of the highest inflection point z_i , versus flow rate for the case of water and different values of ΔT . Other parameters are: $\theta_0 = \pi/2$, $R_0 = 1$ mm.

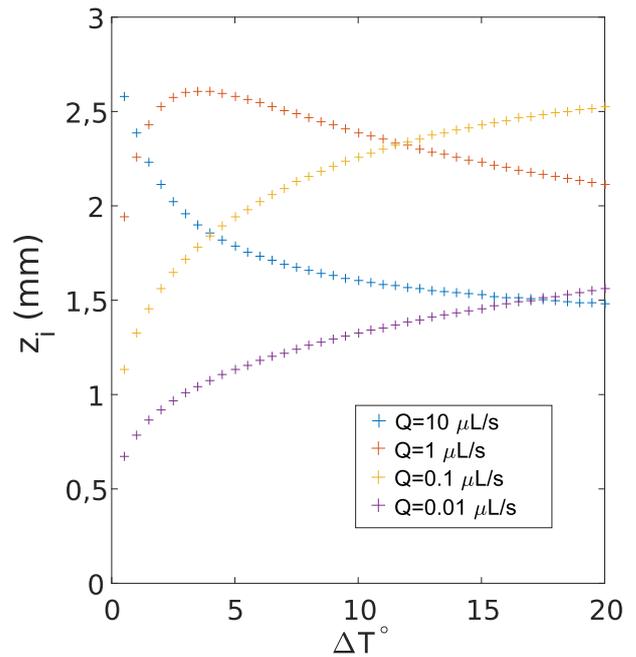


Fig. 10. Calculated height of the highest inflection point z_i , versus undercooling ΔT , for distilled water. Other parameters are: $\theta_0 = \pi/2$, $R_0 = 1$ mm.

[17,21,29,31]. By recalescence, we denote the observation of a sudden nucleation and expansion of frozen solid inside the drop which transforms the initial liquid volume into an ice-water mixture within less than 1 s [28].

Situation (a) occurs in case of either too low undercooling ΔT , either too high flow-rate or either of shapes which become too tall (too large aspect ratio $\frac{z}{R_0}$): the model is then unable to reproduce the observed shapes. We can roughly predict when the supplied liquid will flow down before being frozen. From the rate of liquid poured from the injector during an infinitesimal duration δt at ambient temperature T_i , we evaluate the heat transfer required to cool it down T_m and the heat

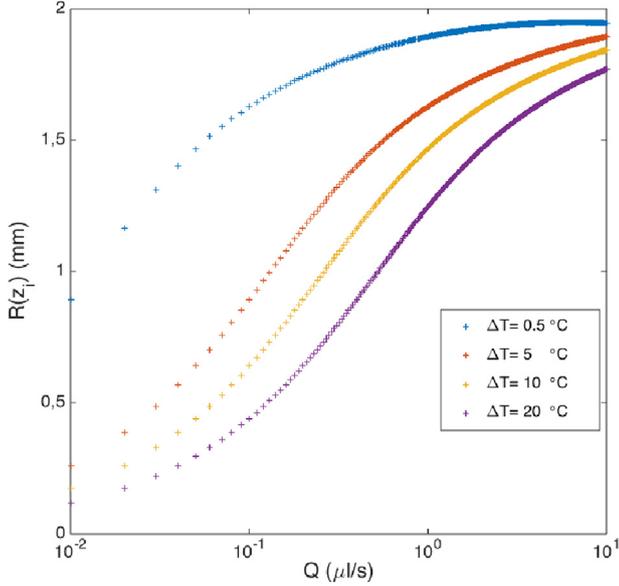


Fig. 11. Calculated radius of the frozen drop (distilled water) at z_i , versus flow rate, for different values of ΔT . Other parameters are: $\theta_0 = \pi/2$, $R_0 = 1$ mm.

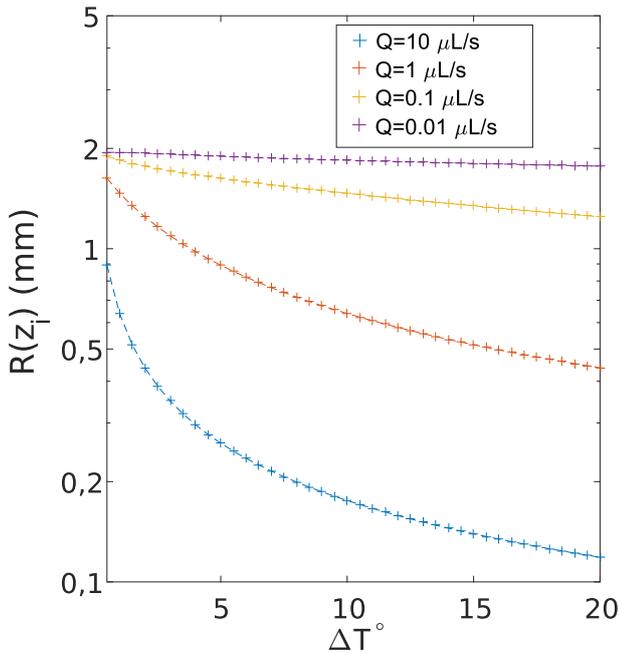


Fig. 12. Calculated radius of the frozen drop (distilled water) at z_i , versus undercooling ΔT . Other parameters are: $\theta_0 = \pi/2$, $R_0 = 1$ mm.

required to freeze it:

$$\delta H_i = (\rho_s L + \rho_l C_{pl} \Delta T_i) Q \delta t \quad (8)$$

where $\Delta T_i = T_i - T_m$. We compare this heat with the flux through the solid across the area πR^2 :

$$\delta H_f = \frac{k \Delta T}{z} \pi R^2 \delta t \quad (9)$$

Let us first remark that in δH_i , the term of latent heat is generally dominant over that of thermal capacity: it requires more heat transfer to freeze a given mass of liquid than to put this liquid from ambient to freezing temperature. Quantitatively, we can evaluate a Stefan number for the heat transfer in the liquid:

$$Ste = \frac{C_{pl} \Delta T_i}{L} \quad (10)$$

which equals 0.15 for water and 0.015 for hexadecane at ambient $T_i = 20^\circ$. Hence, for the rough estimation of z_{max} we intend to make, we only keep the latent heat term in (8).

If we equal δH_i and δH_f , it yields:

$$\rho_s L Q \approx \frac{k \Delta T}{z} \pi R^2$$

which allows to determine a maximal height:

$$z_{max} = \frac{k \Delta T \pi R^2}{\rho_s L Q} \quad (11)$$

For typical values taken in experiments ($\Delta T = 10^\circ$, $Q = 0.3 \mu\text{L}$, $R_0 = 2$ mm) and assuming a rather constant radius (θ remains constant, around 90°), one finds: $z_{max} = 2.7$ mm for ice/water and 0.41 mm for hexadecane. This coarse prediction is consistent with what is observed experimentally: hexadecane drops generally reach a maximal thickness of freezing between 200 microns and about 1 mm (see e.g. Fig. 2). Water drops can freeze to shapes up to 5 mm in height, also depending on Q and ΔT . For both frozen hexadecane and ice drops, the supplied liquid eventually accumulates on top and flows down at some point. For this reason also, it is almost impossible to experimentally obtain shapes with radius larger than roughly 3 mm, as again gravity causes the liquid on top to fall down. Let us finally remark that to neglect the contribution of the cooling of the supplied liquid should lead to slightly overestimate z_{max} , especially for water.

Let us now focus on the latter situation (b), for which a typical sequence is depicted in Fig. 13. Recalescence can appear and an early front of water/ice mixture invades the liquid droplet during a typical time scale of less than half a second, hence much shorter than the duration required for the rise of the later usual ice front. Indeed in the sequence, the ice front starts to appear roughly 5 s after the initial time of recalescence, and reaches the top of the drop in about 100 s. Careful observations of the drop before and after recalescence reveal that, apart that the inner liquid turns blurred, mushy, the shape remains almost unchanged. We explain this by two facts. First, the density of supercooled water at -10°C is 0.9979 [32], hence a value very close to that of liquid water at 0°C (0.99857). Second, the volume fraction of supercooled liquid effectively turned to ice during recalescence is equal to the Stefan number [28] (as far as the later is smaller than 1). In our case then, only 15% of the drop volume is made of ice. Then, given the lower density of ice, one expects a slight expansion of the drop volume after recalescence. A rough evaluation of the variation δR of the drop radius R during recalescence leads to: $\delta R \sim R \nu St \approx 100 \mu\text{m}$. More careful observations before and after recalescence suggest a slight increase of the drop basal radius of the order of 2 pixels size, hence of $\delta R \approx 50 \mu\text{m} \pm 50 \mu\text{m}$. This is then consistent with the relatively small percentage of supercooled water that effectively turned to ice.

Nevertheless, the shapes computed by the model show significant discrepancy with the experimental ones. Fig. 14 shows the shapes in both liquid and frozen states. Also plotted is the computed shape with the usual properties of water (plain green line): the agreement is fine only for $z < 0.6$ mm. The causes for the discrepancy remain unknown. It could be a simple mechanical effect, as the mushy mixture of liquid water and ice is less compliant to deformation.

In this case though, we found out that the profile could be correctly fitted by taking a latent heat L as a stepwise function of z . More precisely, we chose L equal to an arbitrarily small value ($= 1$ J/kg) for $z < z_c$ and L equal to that of water freezing ($= 334$ kJ/kg) for $z > z_c$. The result of the numerical calculation in this case is also plotted in Fig. 14. We do not have any interpretation for this relatively fair agreement. First, it seems unphysical that the transition between water-ice mixture and full ice occurs with such a low latent heat. This could be somehow related to the release of latent heat that occurs during

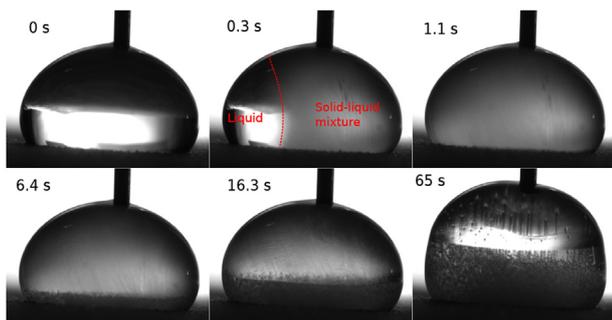


Fig. 13. Sequence of recalescence within a drop (top snapshots 2 and 3), observed before the ice-water front appears at much longer times (bottom snapshots). The initial time corresponds to the first image where recalescence appears. We note that the drop shape remains almost unchanged during recalescence.

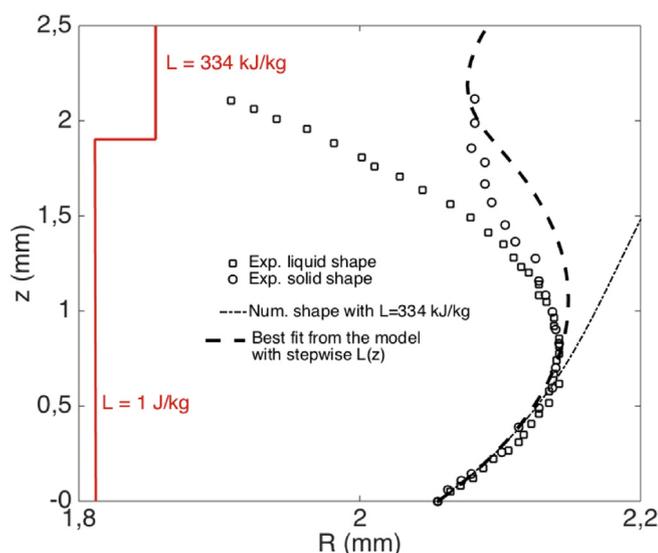


Fig. 14. Drop profile of liquid drop before (square) and after (circle) the solidification. Distilled water with initial contact angle $\theta = 125^\circ$ and initial radius $r = 2.15$ mm. $Q = 1.16 \mu\text{l/s}$.

recalescence [31], which causes the sudden rise of temperature to T_m , something which is not taken into account in our model.

6. Conclusions

The shape of a freezing sessile drop continuously fed from its top can be predicted with a quasi-static model that includes mass conservation and heat transfer via the Stefan relationship. We carried out experiments with both water and hexadecane to validate it. The predicted shapes show very good agreement with experimental ones provided two conditions are fulfilled:

- the supplied liquid remains on top of the freezing solid and does not flow over it.
- there is no recalescence in the early stages of the drop freezing. This phenomenon occurring only for water, is avoided if undercooling is controlled and prevented, for instance by adding tiny amount of salts either on the substrate or in the liquid. The reason why recalescence induces discrepancy between experiments and the model remains ill-understood. It could be purely a mechanical effect due to the stiffness of the mushy water-ice mixture. Without any physical explanation to back up, our experiments and numerical attempts suggest that the experimental shapes are better fitted by taking the

latent heat between mushy water and ice at a value much smaller than the usual one.

Under most situations, the obtained shapes show overhanging geometry, for which we quantified the dependence on the three main important parameters, namely the initial wetting angle θ_0 , the difference between freezing temperature and substrate temperature ΔT and the feeding flow-rate Q .

Finally, besides its fundamental frame, the present study could be of interest for various applied or geophysical situations, for instance in additive manufacturing or to understand the first steps of the formation of stalagmites. We hope that this will motivate further studies with more complex - time dependent - liquid deposition and/or more powerful cooling that could enable the observation of frozen shapes with higher aspect ratio, and possibly with ripples like in some real stalagmites [24–26].

Acknowledgments

We acknowledge the financial support by the Agence Nationale de la Recherche (ICEWET project: ANR-15-CE08-0031). We thank M. Hendel for having proofread the manuscript. We would like to thank E. Ablonet, J. Sébilleau and D. Legendre for fruitful discussions.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2019.02.043>.

References

- [1] S. Davis, Theory of Solidification, C. U. Press (Cambridge University Press, 2001).
- [2] A. Baker, D. Genty, W. Dreybrodt, W.L. Barnes, N. Mockler, J. Grapes, Testing theoretically predicted stalagmite growth rate with Recent annually laminated samples: implications for past stalagmite deposition, *Geochem. Cosmochim. Acta* 62 (1997) 393–404.
- [3] W. Dreybrodt, D. Romanov, Regular stalagmites: the theory behind their shape, *Acta Carsol.* 37 (2008) 2–3.
- [4] Z. Liu, Y. Gou, J. Wang, S. Cheng, Frost formation on a super hydrophobic surface under convection conditions, *J. Heat Mass Transfer* 51 (2008) 5975–5982.
- [5] M. He, J. Wang, H. Li, X. Jin, J. Wang, B. Liu, Y. Song, Superhydrophobic film retards frost formation, *Soft Matter* 6 (2010) 2396–2399.
- [6] M. Vaezi, H. Seitz, S.F. Yang, A review on 3d micro-additive manufacturing technologies, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 67 (2013) 1721.
- [7] D. Attinger, Z. Zhao, D. Poulikakos, An experimental study of molten microdroplet surface deposition and solidification: transient behavior and wetting angle dynamics, *J. Heat Transf.* 122 (2000) 544.
- [8] K. Winkels, J. Weijs, A. Eddi, J. Snoeijer, Initial spreading of low-viscosity drops on partially wetting surfaces, *Phys. Rev. E* 85 (2012) 055301 (R).
- [9] R. de Ruiter, P. Colinet, P. Brunet, J.H. Snoeijer, H. Gerdelblom, Contact line arrest in solidifying spreading drops, *Phys. Rev. Fluids* 2 (2017) 043602.
- [10] A. Sanz, J. Meseguer, L. Mayo, The influence of gravity on the solidification of a drop, *J. Cryst. Growth* 82 (1987) 91–88.
- [11] D. Anderson, M.G. Worster, S.H. Davis, The case for a dynamics contact angle in containerless solidification, *J. Cryst. Growth* 163 (1996) 329–338.
- [12] J.H. Snoeijer, P. Brunet, Pointy ice-drop: how water freezes into a singular shape, *Semiconductors* 66 (2001) 1238.
- [13] A.G. Marin, O.R. Enriquez, P. Brunet, P. Colinet, J.H. Snoeijer, Universality of tip singularity formation in freezing water drops, *Phys. Rev. Lett.* 113 (2014) 054301.
- [14] K.W. Kolasinski, Solid structure formation during the liquid/solid phase transition, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 11 (2007) 76–85.
- [15] S. Schiaffino, A.A. Sonin, Motion and arrest of a molten contact line on a cold surface: an experimental study, *Phys. Fluids* 9 (1997) 2217–2226.
- [16] S. Schiaffino, A.A. Sonin, Molten droplet deposition and solidification at low weber numbers, *Phys. Fluids* 9 (1997) 3172.
- [17] F. Tavakoli, S.H. Davis, H.P. Kavehpour, Freezing of supercooled water drops on cold solid substrates: initiation and mechanism, *J. Coat. Technol. Res.* 12 (2015) 869–875.
- [18] T. Vu, G. Tryggvason, S. Homma, J. Wells, Numerical investigations of drop solidification on a cold plate in the presence of volume change, *Int. J. Multiph. Flow* 76 (2015) 73–85.
- [19] H. Zhang, Y. Zhao, R. Lv, C. Yang, Freezing of sessile water droplet for various contact angles, *Int. J. Therm. Sci.* 101 (2016) 59–67.
- [20] Y. Hagiwara, S. Ishikawa, R. Kimura, K. Toyohara, Ice growth and interface oscillation of water droplets impinging on a cooling surface, *J. Cryst. Growth* 468 (2017) 46–53.

- [21] X. Zhang, X. Wu, J. Min, X. Liu, Modelling of sessile water droplet shape evolution during freezing with consideration of supercooling effect, *Appl. Therm. Eng.* 125 (2017) 644–651.
- [22] T. Vu, Axisymmetric forced convection solidification of a liquid drop on a cold plate, *Int. J. Multiph. Flow* 107 (2018) 104–115.
- [23] Z. Jin, X. Cheng, Z. Yang, Experimental investigation of the successive freezing processes of water droplets on an ice surface, *Int. J. Heat Mass Transf.* 107 (2017) 906–915.
- [24] M.B. Short, J.C. Baygents, R.E. Goldstein, A free-boundary theory for the shape of the ideal dripping icicle, *Phys. Fluids* 18 (2006) 083101.
- [25] A.S.-H. Chen, S.W. Morris, Experiments on the morphology of icicles, *Phys. Rev. E* 83 (2011) 026307.
- [26] A.S.-H. Chen, S.W. Morris, On the origin and evolution of icicle ripples, *New J. Phys.* 15 (2013) 103012.
- [27] P. Claudin, H. Jarry, G. Vignoles, M. Plapp, B. Andreotti, Physical processes causing the formation of penitentes, *Phys. Rev. E* 92 (2015) 033015.
- [28] F. Feuillebois, A. Lasek, P. Creisemeas, F. Pigeonneau, A. Szaniawski, Freezing of a subcooled liquid droplet, *J. Colloid Interface Sci.* 169 (1995) 90–102.
- [29] G. Chaudary, R. Li, Freezing of water droplets on solid surfaces: an experimental and numerical study, *Exp. Therm. Fluid Sci.* 57 (2014) 86–93.
- [30] V. Lunardini, *Heat Transfer with Freezing and Thawing*, Elsevier, 1991.
- [31] F. Aliotta, P.V. Giaquinta, R.C. Ponterio, S. Prestipino, F. Saija, G. Salvato, C. Vasi, Supercooled water escaping from metastability, *Sci. Rep.* 4 (2014) 7230.
- [32] D.E. Hare, C.M. Sorensen, The density of supercooled water. ii. bulk samples cooled to the homogeneous nucleation limit, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 4840.

Annexes C



Diazonium salt chemistry for the design of nano-textured anti-icing surfaces†

 Cite this: *Chem. Commun.*, 2018, 54, 8983

 Received 2nd April 2018,
Accepted 20th June 2018

DOI: 10.1039/c8cc02601g

rsc.li/chemcomm

 Sarra Gam-Derouich,^{*ab} Jean Pinson,^{id a} Philippe Decorse,^a Yun Luo,^b Remy Herbaut,^c Laurent Royon^{*d} and Claire Mangeney^{id *ab}

Aryl diazonium salts have emerged as a new generation of robust surface modifiers for a wide range of applications. However, their use for creating anti-icing surfaces has never been investigated so far. We fill this gap by modifying nano-textured copper surfaces with aryl diazonium salts, bearing low surface energy end groups, leading to efficient anti-icing properties.

Aryl diazonium salts have stimulated wide interest in recent years as a new generation of surface modifiers being able to functionalize a large range of substrates (metals, oxides, carbon, semiconductors, polymers, *etc.*).^{1–5} The interest lies in their ease of preparation, rapid (electro)reduction, large choice of reactive functional groups, and strong aryl–surface covalent bonding. The main mechanism for the grafting reaction is a two-stage process: (i) first, the electrochemical or spontaneous reduction of the diazonium salts generates an aryl radical that binds to the surface, and (ii) in the second step, due to their high reactivity, these radicals react with the first grafted layer to give nanometer to micrometer thick polyaryl layers.¹ In most studies, the diazonium salts have been considered as simple and efficient coupling agents between the surface and functional species. For example, they were used to attach biomolecules,⁶ calixarenes, polymers^{7,8} or nanoparticles.⁹ The grafted aryl layers have also proved to be efficient in designing overlayers for corrosion control of non-noble metals,¹⁰ soluble graphene nanoribbons¹¹ or carbon–aryl–metal¹² and silicon–molecule junctions¹³ for molecular electronics. However, the use of aryl diazonium salt chemistry for designing anti-icing surfaces has never been investigated so far. In this work, we

propose to explore the potentialities of low surface energy aryl layers derived from diazonium salts grafted on nano-textured copper for conferring efficient anti-icing properties to the surface. Anti-icing research has attracted tremendous attention recently, since ice accretion on outdoor surfaces may lead to serious disasters on power lines, pipes, and aircraft wings.¹⁴ Current strategies for ice protection rely on de-icing technologies consisting of melting the ice layer after ice accumulation on the surface. Another method consists of spraying glycol-based chemicals on the iced surface. However, all these approaches require intensive resources over long periods and fall short of expectations. Alternatively, a promising way to tackle this issue is to prevent the formation of ice from the onset by rendering surfaces ice-repellent, under freezing conditions.¹⁵ To this end, extensive research has focused on hydrophobic or super-hydrophobic coatings,¹⁵ able to delay freezing and to reduce ice accumulation. However, superhydrophobic coatings anchored to the surface may undergo delamination if the bonding is not strong enough, desorption, and/or dewetting.¹⁶ Therefore, the robustness of these coatings and their long-term stability remain a major issue for outdoor anti-icing applications.¹⁷ The development of innovative chemical strategies for anti-icing with practical features including robust and stable interfaces, applicability to a wide range of materials, high-throughput fabrication, low-cost equipment, and being environment-friendly is thus highly desirable in order to overcome the limitations of conventional techniques. Surface functionalization of surfaces using aryl diazonium salts could meet this challenge by creating strong metal–C bonds with the surface, promoting stable interfacial links, under mild conditions.^{19a,20} As a proof of concept, we chose a diazonium salt bearing perfluoro groups, 4-(heptadecafluorooctyl)benzenediazonium tetrafluoroborate, to modify the surface of nano-textured copper disks (see Fig. 1). Copper was chosen here as a model substrate, widely used in a multitude of applications,¹⁸ from door handles and electrical circuits to heat exchangers. Nevertheless, it is important to note that the surface treatment described in this paper should be easily transposable to other types of metallic surfaces.

^a University Paris Diderot, ITODYS, UMR 7086, 75013 Paris, France

^b University Paris 05, Lab Chim & Biochim Pharmacolog & Toxicol, UMR 8601, F-75006 Paris, France

^c University Paris Diderot, MSC, UMR 7057, 75013 Paris, France

^d University Paris Diderot, LIED, UMR 8236, 75013 Paris, France

† Electronic supplementary information (ESI) available: Details of the nanostructure and functionalization procedures and the experiments to measure freezing delay times; supporting methods; and Fig. S1–S6. See DOI: 10.1039/c8cc02601g

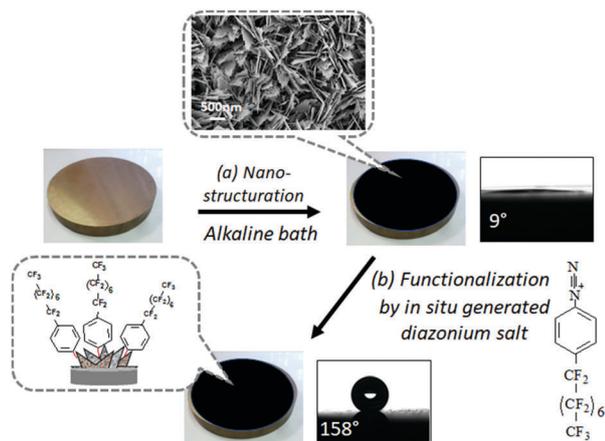


Fig. 1 Schematic representation of the two-step procedure for the preparation of CuO/Cu(OH)₂ hierarchical nanostructures and their functionalization by perfluoroalkylbenzene films derived from diazonium salts.

The grafting reaction was performed at room temperature, without any energy input, providing a simple and readily scalable method to create anti-icing coatings. The modified surfaces were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Their anti-icing properties were then evaluated in a specially designed chamber with controlled temperature and humidity to determine freezing delay times. This diazonium salt-based approach opens promising perspectives for the elaboration of nanostructured surfaces with improved anti-icing properties.

The nano-textured copper disks were prepared *via* chemical-oxidation by immersing the copper disks into a hot alkaline solution composed of NaClO₂, NaOH, Na₃PO₄·12H₂O, and DI water (see the details of the experiments in the ESI†). Typical SEM images of the copper disks recorded before and after the chemical treatment are presented in Fig. 2.

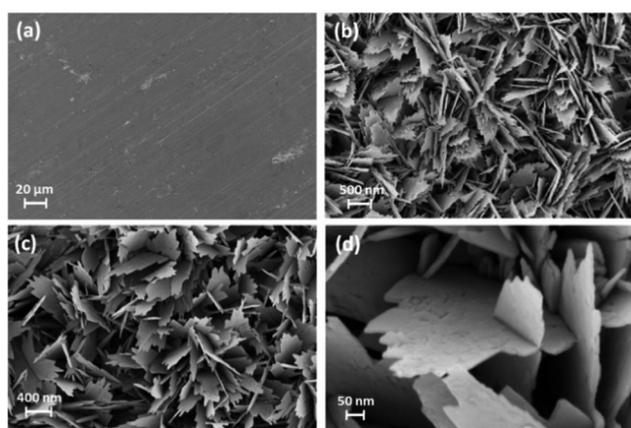


Fig. 2 SEM characterization of the copper disks (a) before nano-structuration; (b) after nano-structuration; (c) after functionalization by the perfluoroalkylbenzenediazonium salt and (d) high magnification image showing the blade structure of the oxide. The sharp, knife-like CuO structures, with characteristic heights, $h \approx 500$ nm are maintained after surface functionalization by the diazonium salt.

During the oxidation process, a thin Cu₂O layer is formed which then reoxidized to form sharp, knife-like CuO oxide structures with heights of $h \approx 500$ nm, as described previously.^{18b} The advantages of this nanostructuring method include: (i) the formation of nanostructures over large areas; (ii) the possibility of performing it on any type of surface shapes; and (iii) the self-limiting character of the oxide growth mechanism, leading to the formation of uniform and thin nanostructure layers.

The spontaneous grafting of the diazonium-derived perfluoro layers at the surface of copper was performed by generating *in situ* the diazonium salt from the corresponding aniline and letting it react in acetonitrile, at room temperature for 24 h. Fig. 2c shows that sharp, knife-like CuO structures are obtained after surface functionalization by the diazonium salt. However, strong modifications in surface chemical composition were observed by XPS after nanostructuring and functionalization of the copper substrates. Indeed, the survey spectra (Fig. 3a) showed strong attenuation of the copper and oxygen signals while the carbon content increases. Interestingly, new peaks assigned to fluorine appeared (see Fig. 3a and c), indicating the covering of the copper surface by the perfluoroalkyl layers. The surface elemental compositions of all the samples are summarized in Table 1.

The C1s spectrum (see Fig. 3b) is strongly modified after functionalization. A main component is observed at 285 eV, corresponding to C–C and C–H carbons from the polyaryl layer. For the bare Cu surface, the presence of this component is probably due to adventitious contamination. Two high-energy peaks centered at 292 and 293.5 eV appear after functionalization. These peaks correspond to CF₂ and CF₃ groups. Note that as XPS is a surface-sensitive technique, the detection of the Cu2p signal in the XPS spectra of the functionalized surface indicates that the perfluoroalkyl film is thin, with a thickness < 5–10 nm. The Cu2p signal is also strongly modified after the treatment, with a shift towards the high binding energies of the

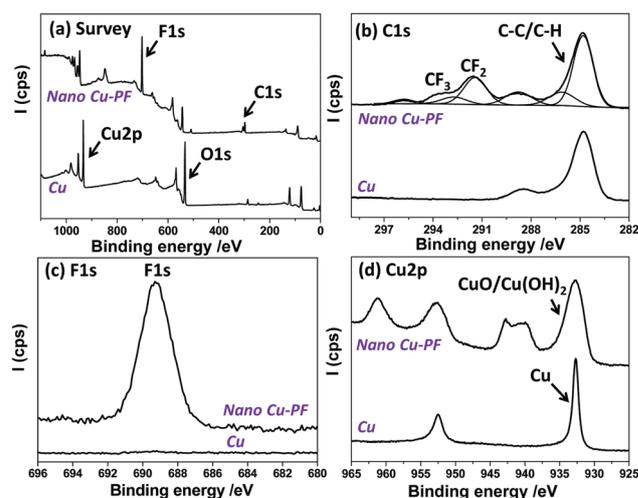


Fig. 3 XPS spectra of bare Cu (Cu) and nanostructured perfluoroalkyl-derived Cu (Nano Cu-PF) surfaces: (a) survey spectra (b) high resolution C1s spectra, (c) F1s spectra and (d) Cu2p spectra.

Table 1 Surface chemical composition (atom%) of Cu before (Cu) and after nanostructuration (nano Cu) and functionalization (nano Cu-PF) by the perfluoroalkyl diazonium salt, determined by XPS analysis

Sample	Cu	O	C	F ^a
Cu	17	68	15	—
Nano Cu	30	43	27	—
Nano Cu-PF	12	24	33	31

^a Note that the fluorine signal results from two different components: one assigned to the CF₂ groups grafted on Cu-PF and one due to the counter-ions BF₄⁻, present in all samples treated by the diazonium salts.

Cu2p_{3/2} (from 932.7 eV to 934 eV) and Cu2p_{1/2} peaks (from 952.5 eV to 953.7 eV). This peak shift of the Cu2p signal is accompanied by the appearance of shake-up satellite peaks, characteristic of Cu²⁺. These modifications of the Cu2p signal and the changes in the O1s high resolution spectra (see Fig. S3, ESI†) indicate the formation of CuO and/or Cu(OH)₂ on the surface of the oxidized sample, as demonstrated previously.¹⁹ The modifications of the Auger Cu LMM high resolution spectra upon surface treatment confirm this assumption, as described in the ESI† (see Fig. S4).

The influence on wettability of the nanostructuration of Cu and its functionalization by the perfluoroalkyl diazonium salt was investigated by measuring the static water contact angles (WCA) (see Fig. 4) and their evolution with time (see Fig. S7, ESI†). The grafting of the perfluoroalkyl layers derived from diazonium salts on the bare Cu surface results in a strong increase of the WCA from 45° to 115°, in agreement with the hydrophobic character of the grafted layers.

It should be noted that this WCA value is much greater than that previously reported for the grafting of trifluoromethylbenzene groups derived from diazonium salts on planar Cu surfaces (WCA = 60°). The larger WCA achieved here can be explained by the higher hydrophobicity of the heptadecafluorooctylbenzene grafted groups compared to trifluoromethylbenzene. Interestingly, the nanostructuration step enhances dramatically the contrast between the superhydrophilic unfunctionalized surface (WCA < 10°) and the perfluoroalkyl-grafted surface (WCA of 158°). The anti-icing properties of the modified copper surfaces were evaluated using an experimental chamber,

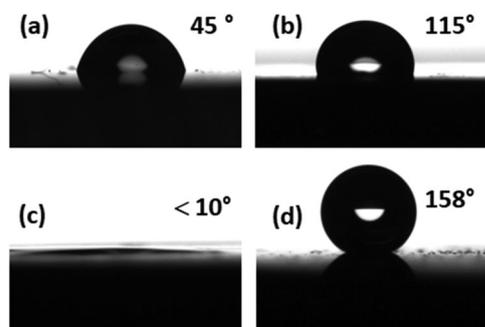


Fig. 4 Goniometer contact angle measurement images and the corresponding water contact angle (WCA) on (a) smooth Cu; (b) smooth Cu-PF; (c) nano Cu and (d) nano Cu-PF. The images represent the advancing contact angles for each case.

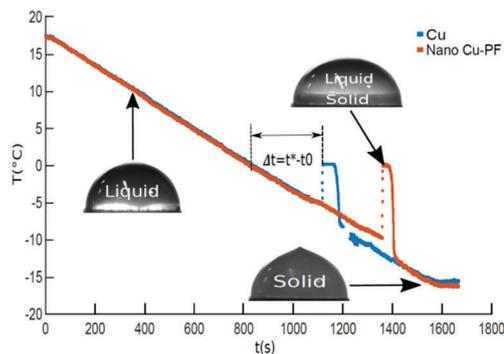


Fig. 5 Temperature of sessile droplets on bare Cu (blue curve) and nano Cu-PF (red curve), monitored using an IR camera as a function of time (after 20 cycles). Typical drop profiles are shown at each step.

maintained at controlled humidity ($H = 30\%$) and temperature. Small water droplets (100 μL) were deposited on the surfaces and cooled down to $-20\text{ }^\circ\text{C}$, starting from an ambient temperature ($18\text{ }^\circ\text{C}$), at a constant cooling rate of $1.2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. The freezing delay times were measured after several cycles of frosting/defrosting events. The same protocol was applied on each sessile droplet simultaneously. The freezing process was recorded by an infrared camera, placed on the top and a CCD camera, placed on the side (see the experimental setup in Fig. S5, ESI†). Fig. 5 shows the typical curves of the temperature decrease of small droplets deposited on bare and modified copper surfaces as a function of time. For all the substrates, the cooling curves are characterized by a linear decrease of the temperature before the freezing occurs, followed by a rapid increase to $0\text{ }^\circ\text{C}$, which can be associated with the phenomenon of recalescence.^{21a} The freezing onset (at time t^*) is determined from the moment that a jump appears in the temperature of water measured using an IR camera, which corresponds to a change in the optical appearance of the droplet observed in the CCD frames. At this special event, a crystal nucleus is born and leads to the beginning of the freezing process. The latent heat of solidification is then released until the droplet becomes completely frozen. The supercooling temperatures, defined as $\Delta T = T_{\text{crystallisation}} - T_{\text{melting}}$, were reached in the range of $-4\text{ }^\circ\text{C}$ to $11.5\text{ }^\circ\text{C}$.

Twenty five measurements were made on each surface. A supercooling delay time defined as $\Delta t = t^* - t_0$, where t_0 is the time when the droplet reaches the melting point $0\text{ }^\circ\text{C}$, is used to compare the freezing delay times on Cu and nano Cu-PF. Fig. 6 shows the delay time Δt as a function of the number of thermal cycles. The error bar corresponds to the standard deviation ($\sim 15\%$). It appears that the nano Cu-PF substrate exhibits higher Δt values than the Cu sample, except for the first cycle. The nano Cu-PF sample thus exhibits improved anti-icing properties on the long term. The high Δt value observed for the bare Cu surface can be explained by the smooth nature of the clean surface, which strongly limits nucleation.^{21b} However, after only one freezing cycle, these properties are lost, due to fouling, and the freezing delay time decreases sharply. In contrast, the nano Cu-PF surface displays high durability of its freezing delay properties, for at least twenty cycles, after

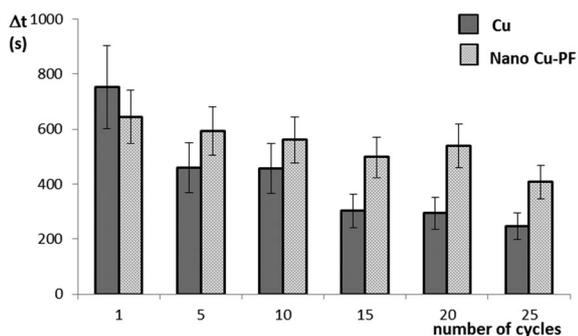


Fig. 6 Delay times of freezing as a function of the number of cycles. The grey columns report the values for bare Cu and the hatched columns represent those for the nano Cu-PF surfaces.

which it begins to decrease. The surface modification of nano-Cu by the perfluoroalkyl diazonium salt thus results in a significant enhancement of the freezing delay time and higher stability with time. In order to distinguish the effect of nano-structuration and surface functionalization, the freezing experiments were also performed on planar Cu-PF (see Fig. S6, ESI†). In the absence of any nanostructuration, it appears that the freezing delay times closely follow those of bare Cu for the first 10 cycles. The enhancement of the freezing delay time observed for nano Cu-PF can thus be attributed to the combination of nanostructuration and surface functionalization. Nevertheless, after 15 cycles of frosting/defrosting, the planar Cu-PF surface demonstrates higher stability of its freezing delay properties than bare Cu, suggesting that the durability of the coating is imparted by the perfluoroalkyl grafted layer.

In summary, we have assessed the potentialities of the diazonium salt chemistry to impart anti-icing properties to nanostructured surfaces. Nano Cu substrates were efficiently functionalized by perfluoroalkylbenzene layers, through the *in situ* generation of the diazonium salt from the corresponding aniline. This approach offers several advantages over conventional methods used for anti-icing: (i) it provides robust and stable interfaces based on covalent bonds between the organic coating and the surface; (ii) it can be applied to a wide range of materials using a simple process (in air, at room temperature), and (iii) it is scalable to the functionalization of large areas. Although this communication focuses on a diazonium salt bearing perfluoroalkyl terminated groups, this approach could be extended to other types of aryl diazonium salts bearing different end groups. This surface functionalization strategy was shown to enhance significantly the freezing delay times of the Cu substrate over long periods of time and under several cycles of frosting/defrosting. Therefore, this aryl diazonium salt-based approach will not only pave a new way for the functionalization of nanostructured copper surfaces but also provide a general strategy to anchor anti-icing coatings on various kinds of surfaces.

This work was supported by French state funds managed by the ANR within the Investissements d'Avenir programme under reference ANR-15-CE08-0031.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Notes and references

- 1 J. Pinson and F. Podvorica, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 429–439.
- 2 M. M. Chehimi, J. Pinson and F. I. Podvorica, in *Electroanalytical Chemistry*, ed. A. J. Bard and C. G. Zoski, CRC Press, Boca Raton, FL, 2016, pp. 115–224.
- 3 R. Ahmad, L. Boubekeur-Lecaque, M. Nguyen, S. Lau-Truong, A. Lamouri, P. Decorse, A. Galtayries, J. Pinson, N. Felidj and C. Mangeney, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 19098–19105.
- 4 V.-Q. Nguyen, Y. Ai, P. Martin and J.-C. Lacroix, *ACS Omega*, 2017, **2**, 1947–1955.
- 5 (a) J. J. Gooding, F. Mearns, W. R. Yang and J. Q. Liu, *Electroanalysis*, 2003, **15**, 81–96; (b) A. Laforgue, T. Addou and D. Belanger, *Langmuir*, 2005, **21**, 6855–6865; (c) F. Mirkhalaf, J. Paprotny and D. J. Schiffrin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 7400–7401.
- 6 (a) F. Zen, M. D. Angione, J. A. Behan, R. J. Cullen, T. Duff, J. M. Vasconcelos, E. M. Scanlan and P. E. Colavita, *Sci. Rep.*, 2016, **6**, 24840; (b) C. Jiang, M. Tanzirul Alam, S. M. Silva, S. Taufik, S. Fan and J. J. Gooding, *ACS Sens.*, 2016, **1**, 1432–1438.
- 7 M. Nguyen, X. Sun, E. Lacaze, P. M. Winkler, A. Hohenau, J. R. Krenn, C. Bourdillon, A. Lamouri, J. Grand, G. Lévi, L. Boubekeur-Lecaque, C. Mangeney and N. Félidj, *ACS Photonics*, 2015, **2**, 1199–1208.
- 8 R. Ahmad, N. Félidj, L. Boubekeur-Lecaque, S. Lau-Truong, S. Gam-Derouich, P. Decorse, A. Lamouri and C. Mangeney, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 9678–9681.
- 9 (a) M. C. R. González, A. G. Orive, R. C. Salvarezza and A. H. Creus, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 1953–1960; (b) A. A. Mohamed, Z. Salmi, S. A. Dahoumane, A. Mekki, B. Carbonnier and M. M. Chehimi, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2015, **225**, 16–36.
- 10 A. Chira, B. Bucur and G.-L. Radu, *Materials*, 2017, **10**, 235.
- 11 Y. Zhu, A. L. Higginbotham and J. M. Tour, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 5284–5291.
- 12 A. J. Bergren, K. D. Harris, F. Deng and R. L. McCreery, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2008, **20**, 374117.
- 13 D. K. Aswal, S. P. Koiry, B. Jousset, S. K. Gupta, S. Palacin and J. V. Yakhmi, *Phys. E*, 2009, **41**, 325.
- 14 M. J. Kreder, J. Alvarenga, P. Kim and J. Aizenberg, *Nat. Rev. Mater.*, 2016, **1**, 15003.
- 15 (a) V. F. Petrenko and S. Peng, *Can. J. Phys.*, 2003, **81**, 387–393; (b) S. Zhang, J. Huang, Y. Cheng, H. Yang, Z. Chen and Y. Lai, *Small*, 2017, **13**, 1701867; (c) J. Lv, Y. Song, L. Jiang and J. Wang, *ACS Nano*, 2014, **8**, 3152–3169.
- 16 X. Deng, L. Mammen, Y. Zhao, P. Lellig, K. Mullen, C. Li, H.-J. Butt and D. Vollmer, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 2962–2965.
- 17 J. Gao, A. Martin, J. Yatvin, E. White and J. Locklin, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 11719–11728.
- 18 (a) J. R. Davis, *Copper and Copper Alloys*, ASM International, 2001, ISBN 0-87170-726-8; (b) N. Miljkovic, R. Enright, Y. Nam, K. Lopez, N. Dou, J. Sack and E. N. Wang, *Nano Lett.*, 2013, **13**, 179–187.
- 19 (a) B. L. Hurley and R. L. McCreery, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**, B252–B259; (b) O. Akhavan, R. Azimirad, S. Safad and E. Hasanie, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 9634–9640.
- 20 G. Shul, R. Parent, H. A. Mosqueda and D. Bélanger, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 1468–1473.
- 21 (a) G. Chaudhary and R. Li, *Exp. Therm. Fluid Sci.*, 2014, **57**, 86–93; (b) B. L. Davis and D. N. Blair, *J. Geophys. Res.*, 1969, **74**, 4571–4580.

Annexes D

Cite this: *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 19353Received 18th July 2018
Accepted 13th September 2018

DOI: 10.1039/c8ta06944a

rsc.li/materials-a

Micro-patterned anti-icing coatings with dual hydrophobic/hydrophilic properties†

Sarra Gam-Derouich,^{a,b} Jean Pinson,^b Aazdine Lamouri,^b Philippe Decorse,^b Sébastien Belynck,^b Remy Herbaut,^c Laurent Royon^{*d} and Claire Mangeney^{id}^{*a}

While anti-icing research has been the focus of much interest, the approaches developed so far suffer from inherent limitations, which restrict their application. Herein, we develop a new generation of coatings coupling hierarchical nano/microstructures and dual hydrophobic/hydrophilic features, leading to efficient anti-icing properties.

Ice formation and accretion on surfaces is a major concern¹ in transport (aircraft and cars) and energy supply (wind turbines, power lines and air conditioners). Conventional solutions to prevent ice accumulation rely on chemical methods (use of deicing fluids), thermal treatments or mechanical scraping. However, these methods are usually inefficient, costly and environmentally harmful. To overcome these limitations, surface engineering using bio-inspired anti-icing strategies have been considered.^{2–4} A common strategy consists of trapping air in surface textures to yield superhydrophobic surfaces^{5,6} inspired by lotus leaves, which are able to promote the timely removal of incoming water before freezing occurs. However, recent studies have shown that frost can build up within the micro/nanostructural features of superhydrophobic surfaces under subzero conditions, leading to the anchoring of ice, which in turn results in the increase of ice adhesion during icing/deicing cycles.^{7,8} An alternative strategy relies on the preparation of slippery liquid-infused porous surfaces (SLIPS), inspired by the slippery peristome surface of *Nepenthes* pitcher plants, trapping liquid as a lubricating layer between solid surfaces and accreted ice to reduce their interaction.^{9,10} Self-sustainable lubricating layers based on hygroscopic polymers

generating aqueous lubricating water were shown to be of particular interest.¹¹ Moreover, the introduction of heat mediators based on magnetic nanoparticles in SLIPS was shown to impart new active thermal deicing properties to the coatings, in addition to their passive anti-icing capacity.¹² However, few studies have focused on anti-icing coatings combining hydrophilic and hydrophobic components. Although this strategy has proven to be efficient,¹³ the elaboration of robust binary coatings offering spatial control of the segregation between the hydrophilic and hydrophobic components at the microscale level remains challenging. We fill this gap in the present paper by designing a new generation of chemically-patterned binary coatings, combining hydrophobic and hydrophilic features. The binary coatings, with micro and nanoscale features, were elaborated using a threefold strategy, combining (i) chemical nanostructuring, to achieve large scale hierarchical nanostructures on metallic surfaces, (ii) diazonium salt chemistry¹⁴ to promote stable interfacial links between the coating and the surface and (iii) controlled/living radical iniferter photopolymerization,¹⁵ enabling the preparation of block copolymers by sequential monomer addition and the generation of controlled high-resolution patterns using a photomask. As a proof of concept, the anti-icing coatings were grafted onto the surface of nano-textured copper disks. A bifunctional linker molecule was chosen, bearing aryl diazonium coupling agents for anchoring on the copper surface and iniferter terminated groups for initiating the growth of polymer chains (see Fig. 1). Highly hydrophilic polymer brushes of acrylic acid (AA) were first grown on the copper surface under UV light. The diethyldithiocarbamic groups remaining at the ends of the growing tethered chains could then be exploited to reinitiate the photopolymerization of perfluoroalkyl methacrylate (PF) on the surface, under a photomask, yielding spatially controlled hydrophobic brush patterns. The modified surfaces were characterized by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Although the elaboration of the binary coating required a multi-step procedure, the grafting reactions were performed at room

^aLab Chim & Biochim Pharmacolog & Toxicol, University Paris Descartes, F-75006 Paris, France. E-mail: claire.mangeney@parisdescartes.fr

^bITODYS, UMR 8601, University Paris Diderot, 75013 Paris, France

^cMSC, University Paris Diderot, 75013 Paris, France

^dLIED, UMR 8236, University Paris Diderot, 75013 Paris, France. E-mail: Laurent.royon@univ-paris-diderot.fr

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c8ta06944a

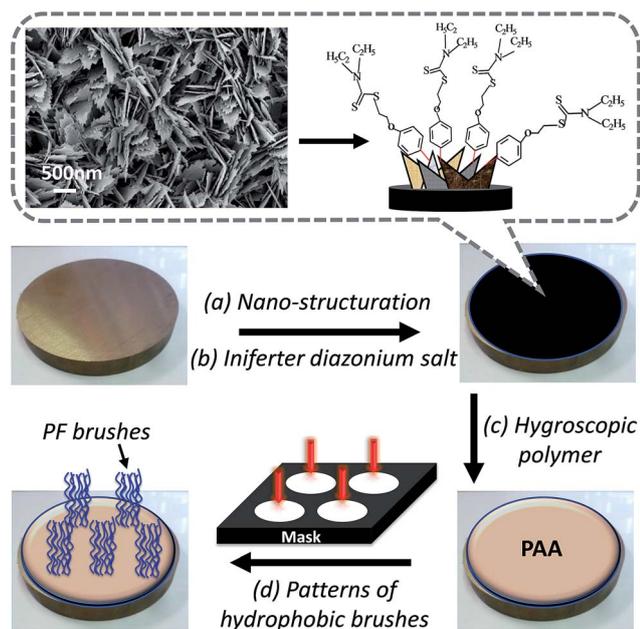


Fig. 1 Schematic representation of the multi-step procedure for (a) the preparation of nano-textured Cu disks, (b) their functionalization using iniferter-based diazonium salts, (c) the grafting of hygroscopic PAA layers and (d) the photodeposition of hydrophobic PF polymer brush patterns.

temperature, without any energy input, providing a simple and readily scalable method to create patterned binary coatings. Moreover, since aryl diazonium salts provide covalent bonds between the grafted aryl layers and copper substrates, as demonstrated previously,¹⁶ the functional coatings should be mechanically robust and durable. Their anti-icing properties were then evaluated in a specifically designed chamber with controlled temperature and humidity to determine freezing delay times and supercooling temperature. The results obtained in the present work highlight the efficiency of diazonium salt chemistry coupled with the iniferter photopolymerization method to design stable and strongly attached patterned binary coatings combining hydrophobic and hydrophilic properties. This strategy opens up new opportunities for the preparation of anti-icing coatings coupling dual surface properties.

The nanostructuring of the copper disks was performed *via* a simple chemical oxidation process consisting in immersing them in a hot alkaline solution (see details of the experiments in the ESI†). As described previously,¹⁷ this procedure leads to the formation of surface nanostructures of CuO/Cu(OH)₂, with typical heights of $h \approx 500$ nm (Fig. 2a). Spontaneous grafting of the iniferter layer derived from diazonium salt on the surface of the nanostructured copper disks was performed by simply incubating the substrates with the corresponding diazonium salt in water at room temperature for 5 h. Fig. 2b shows that this functionalization treatment with diazonium salt does not alter the initial sharp CuO structures. Interestingly, the polymerization steps preserve the nanostructural features but introduce supplementary nanoscale roughness with polymer nodules covering the knife-like CuO structures entirely (see Fig. 2c). The

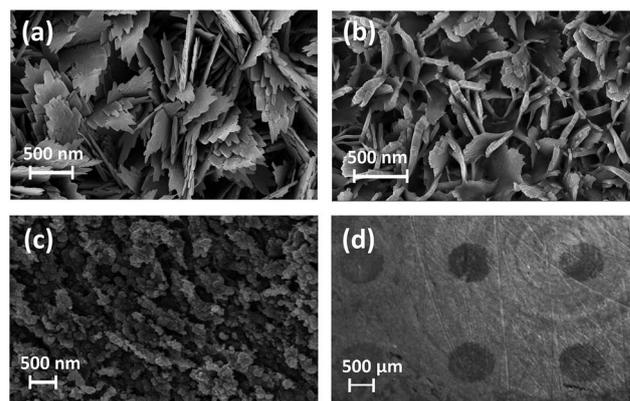


Fig. 2 SEM characterization of the copper disks (a) after nano-structuring, showing the blade structure of the oxide. The sharp, knife-like CuO structures display characteristic heights, $h \approx 500$ nm. (b) After the grafting of the iniferter layer derived from diazonium salt. (c) After the two-step grafting of PAA and PF. (d) The optical image of the binary coating with hydrophobic PF circular micropatterns regularly arranged on top of the hydrophilic PAA layer. The diameter of the micropatterns is ca. $800 \mu\text{m}$, which precisely fits the hole diameter of the photomask.

living character of the iniferter method was exploited to generate controlled patterns of PF blocks from the grafted PAA layer, using a photomask. To reveal the hierarchical structuration of the surface, microscopy images were recorded using optical microscopy, SEM and AFM (see Fig. 2d and S2†). They clearly reveal circular micropatterns regularly arranged on top of the nanostructured copper surface. These features represent the negative image of the photomask reproduced on the substrate. The diameter of the micropatterns is ca. $800 \mu\text{m}$, which precisely fits the hole diameter of the photomask. This confirms the presence of the micropatterns of PF hydrophobic blocks on top of the PAA hydrophilic layer. It is noteworthy that the size and shape of the patterns could be easily tailored by simply changing the characteristic structures of the photomask.

The various structuration and grafting steps were also investigated using XPS. Cu2p high resolution spectra (Fig. S3†) confirm the oxidation of the surface during the chemical process of nanostructuring, with a shift of ~ 2.5 eV of the Cu2p_{3/2} and Cu2p_{1/2} peaks towards the high binding energies and the appearance of two characteristic shake-up satellite peaks. This observation is in line with previous results reporting the formation of CuO and/or Cu(OH)₂ nanostructures during the chemical oxidation process.¹⁸ The grafting of the iniferter-derived diazonium salt layer was evidenced by the appearance of new peaks associated with N (N1s at ca. 400 eV) and S (S2p at ca. 164 eV, shown in Fig. 3a). The XPS analysis of the binary coating reveals the appearance of a high intensity fluorine signal related to the perfluoroalkyl polymer overlayer (see Fig. 3b). Interestingly, the C1s spectra (see Fig. 3c–f) are strongly modified after functionalization. In all the spectra, the main component is observed at 285 eV, related to C–C and C–H carbons. For the unfunctionalized Cu surface, the presence of this component is probably due to adventitious contamination. After iniferter grafting, two new components at 286.4 and 288.2

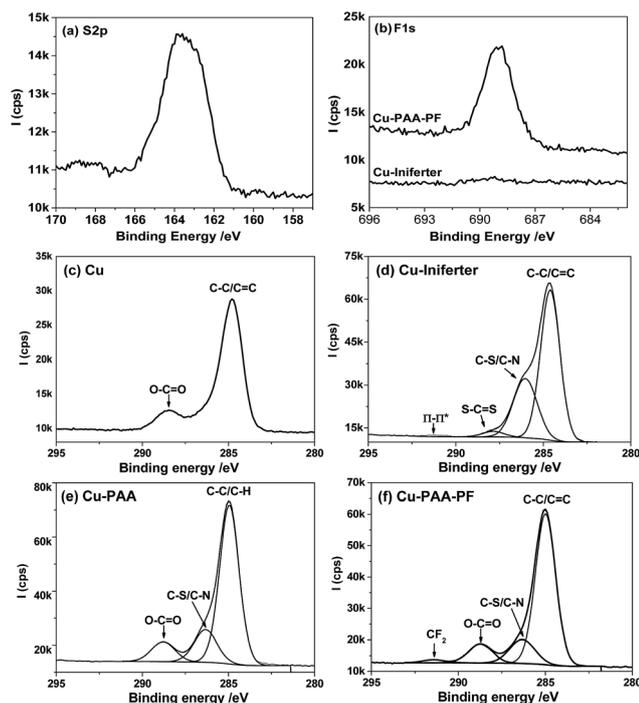


Fig. 3 XPS spectra of the nanostructured copper surfaces. (a) The high resolution S2p spectrum of Cu-iniferter; (b) high resolution F1s spectra of Cu-iniferter and Cu-PAA-PF. High resolution C1s spectra of (c) unfunctionalized Cu; (d) after grafting of the iniferter; (e) after the first polymerization step leading to the grafting of PAA and (f) after the second polymerization step leading to a block copolymer of PAA-PF, with PF on top.

eV appear, related to C-S/C-N and S-C=S, respectively. A shake-up satellite peak ($\pi-\pi^*$ transition) is also detected at *ca.* 291 eV, characteristic of the grafting of aryl layers derived from diazonium salts. The first polymerization step leads to a new peak at 289 eV related to the PAA layer while the second polymerization step generates a high-energy peak centered at 291.5 eV due to the CF₂ groups from the PF overlayer.

The wettability properties of the Cu surfaces after nanostructuring and polymer grafting were investigated by measuring the static water contact angles (WCA) (see Fig. 4). The nanostructuring process makes the surface superhydrophilic with a WCA $< 10^\circ$ while the grafting of PAA increases it to 40° . After the second step of polymerization, the presence of the PF overlayer induces a further increase of the WCA to 110° , in agreement with the hydrophobic character of the grafted layers. The anti-icing properties of the nanostructured Cu-PAA-PF surfaces were investigated in an experimental chamber maintained at controlled humidity ($H = 30\%$) and temperature (see ESI†). Several parameters were studied including the freezing temperature of water droplets, the delay before freezing and the effect of multiple thermal icing/deicing cycles.

The freezing process was recorded using an infrared camera placed on the top and a CCD placed on the side. All samples were simultaneously cooled down to -20°C , at a constant cooling rate of $1.2^\circ\text{C min}^{-1}$, starting from an ambient

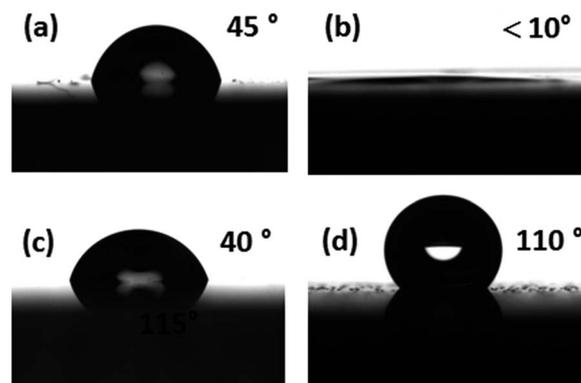


Fig. 4 Goniometer contact angle measurement images and the corresponding water contact angle (WCA) on (a) smooth unmodified Cu; (b) nanostructured Cu; (c) nanostructured Cu-PAA and (d) nanostructured Cu-PAA-PF. The images represent the advancing contact angles for each case.

temperature of 18°C . The aim is to observe the trends induced by the chemistry and morphological surface modification on the delay time. Fig. 5 compares the temperature decrease *vs.* time of the droplets ($100\ \mu\text{L}$) deposited on the reference unmodified copper surface and on Cu-PAA-PF. The cooling curves have a similar shape for all the surfaces: (i) before freezing occurs, the temperature decreases linearly with time; (ii) then, a fast increase of the temperature to 0°C is observed, which can be associated with the phenomenon of recalescence.¹⁹

This jump in the temperature of water measured by the IR camera coincides with a change in the optical appearance of the droplet observed in the CCD frames. This corresponds to the onset of freezing, which occurs at a time denoted as t^* , when a crystal nucleus is born and leads to the beginning of the freezing process. The latent heat of solidification is then released until the droplet becomes completely frozen. The supercooling temperatures, defined as $\Delta T = T_{\text{crystallisation}} - T_{\text{melting}}$, were reached in the range of -5°C to -11°C . The

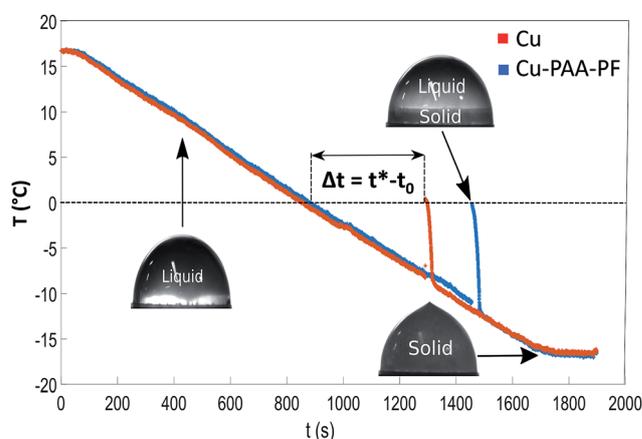


Fig. 5 Temperature of sessile droplets ($100\ \mu\text{L}$) monitored by the IR camera as a function of time (after 10 cycles). The drop profiles, recorded by the CCD camera, are added as a guide.

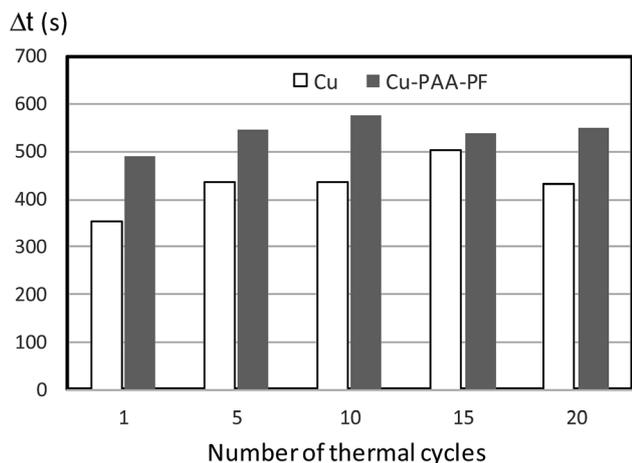


Fig. 6 Delay times of freezing (Δt) as a function of the number of cycles. The white columns report the values obtained for the reference bare Cu and the grey columns report the values recorded on Cu-PAA-PF surfaces.

supercooling delay time was defined as $\Delta t = t^* - t_0$, where t_0 is the time when the droplet reaches the melting point 0°C . Fig. 6 shows the mean delay times Δt , obtained from twenty measurements on bare Cu and Cu-PAA-PF surfaces, as a function of the number of thermal cycles. The freezing delays of water droplets recorded on Cu-PAA-PF were found to be superior to the values recorded on bare Cu, for all cycles. They remained stable over 8 min, even after 20 thermal cycles, confirming the stability of the grafted binary coating. Regarding the supercooling temperature, displayed as a function of the number of cycles in Fig. S5,[†] it appeared to be significantly lower for Cu-PAA-PF compared to the reference Cu surface. It remained at around -10°C even after 20 cycles, preventing ice formation above this temperature. Generally, the comparison of Cu-PAA-PF with more conventional surfaces, such as bare Cu, planar Cu-PF, nanostructured Cu-PF and nanostructured Cu-PAA (see Fig. S6[†]), indicated that the micro/nano-structuration of Cu and its functionalization with patterned binary PAA-PF coatings sustainably improved the freezing delay times, over multiple freezing/defreezing cycles. The combination of micro/nano-structuration and dual hydrophobic/hydrophilic features is thus a key element to improve anti-icing properties compared to untreated Cu, with increased freezing delays, a lower supercooling temperature and high stability with time.

Conclusions

In summary, we have developed a new generation of anti-icing coatings based on hydrophobic polymer brush patterns grafted on top of hydrophilic layers. The binary coatings were grafted on the surface of nano-textured copper disks and patterned at the micro scale using the controlled living radical photopolymerization of iniferter layers derived from diazonium salts. The advantages of this strategy include the formation of stable interfacial links between the coating and the surface and the possibility of preparing high-resolution patterns of block

copolymers using a photomask. Moreover, it can be applied to a wide range of materials and it is scalable to the functionalization of a large area. The potentialities of this strategy to impart anti-icing properties were evaluated in a specifically designed chamber with controlled temperature and humidity. The binary coatings were shown to enhance the freezing delays and decrease the supercooling temperature of the nanostructured copper surface over extended periods of time and several cycles of frosting/defrosting. This strategy thus offers promising prospects for the functionalization of surfaces and provides a new way to attach anti-icing coatings coupling hierarchical nano/microstructures and dual surface properties on various kinds of surfaces.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

This work was supported by French state funds managed by the ANR within the Investissements d'Avenir programme under reference ANR-15-CE08-0031. Authors acknowledge Dr Jérôme Médard for the AFM images.

References

- 1 T. Bartels-Rausch, *Nature*, 2013, **494**, 27–29.
- 2 M. J. Kreder, J. Alvarenga, P. Kim and J. Aizenberg, *Nat. Rev. Mater.*, 2016, **1**, 15003.
- 3 J. Lv, Y. Song, L. Jiang and J. Wang, *ACS Nano*, 2014, **8**, 3152–3169.
- 4 S. Zhang, J. Huang, Y. Cheng, H. Yang, Z. Chen and Y. Lai, *Small*, 2017, **13**, 1701867.
- 5 H. X. Wang, Y. H. Xue, J. Ding, L. F. Feng, X. G. Wang and T. Lin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 11433–11436.
- 6 (a) A. Checco, A. Rahman and C. T. Black, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 886–891; (b) Y. Tang, Q. Zhang, X. Zhan and F. Chen, *Soft Matter*, 2015, **11**, 4540–4550; (c) T. Cheng, R. He, Q. Zhang, X. Zhan and F. Chen, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 21637–21646.
- 7 J. Chen, J. Liu, M. He, K. Li, D. Cui, Q. Zhang, X. Zeng, Y. Zhang, J. Wang and Y. Song, *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **101**, 111603.
- 8 T. Maitra, S. Jung, M. E. Giger, V. Kandrical, T. Ruesch and D. Poulikakos, *Adv. Mater. Interfaces*, 2015, **2**, 1500330.
- 9 (a) T. S. Wong, S. H. Kang, S. K. Y. Tang, E. J. Smythe, B. D. Hatton, A. Grinthal and J. Aizenberg, *Nature*, 2011, **477**, 443–447; (b) C. Wei, B. Jin, Q. Zhang, X. Zhan and F. Chen, *J. Alloys Compd.*, 2018, **765**, 721e730.
- 10 P. Kim, T. S. Wong, J. Alvarenga, M. J. Kreder, W. E. Adorno-Martinez and J. Aizenberg, *ACS Nano*, 2012, **6**, 6569–6577.
- 11 (a) J. Chen, R. Dou, D. Cui, Q. Zhang, Y. Zhang, F. Xu, X. Zhou, J. Wang, Y. Song and L. Jiang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 4026–4030; (b) J. Chen, K. Li, S. Wu, J. Liu, K. Liu and Q. Fan, *ACS Omega*, 2017, **2**, 2047–2054.
- 12 G. Zhang, Q. Zhang, T. Cheng, X. Zhan and F. Chen, *Langmuir*, 2018, **34**, 4052–4058.

- 13 C. Li, X. Li, C. Tao, L. Ren, Y. Zhao, S. Bai and X. Yuan, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 22959–22969.
- 14 (a) J. Pinson and F. Podvorica, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 429–439; (b) M. M. Chehimi, J. Pinson and F. Podvorica, in *Electroanalytical Chemistry*, ed. A. J. Bard and C. G. Gzowski, CRC Press, Boca Raton, FL, 2016, pp. 115–224; (c) R. Ahmad, L. Boubekeur-Lecaque, M. Nguyen, S. Lau-Truong, A. Lamouri, P. Decorse, A. Galtayries, J. Pinson, N. Felidj and C. Mangeney, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 19098–19105; (d) J. J. Gooding, F. Mearns, W. R. Yang and J. Q. Liu, *Electroanalysis*, 2003, **15**, 81–96; (e) A. Laforgue, T. Addou and D. Belanger, *Langmuir*, 2005, **21**, 6855–6865; (f) F. Zen, M. D. Angione, J. A. Behan, R. J. Cullen, T. Duff, J. M. Vasconcelos, E. M. Scanlan and P. E. Colavita, *Sci. Rep.*, 2016, **6**, 24840; (g) C. Jiang, M. Tanzirul Alam, S. M. Silva, S. Taufik, S. Fan and J. J. Gooding, *ACS Sens.*, 2016, **1**, 1432–1438.
- 15 (a) T. Otsu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2000, **38**, 2121e36; (b) E. M. Benetti, S. Zapotoczny and G. J. Vancso, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 268e71; (c) R. Ahmad, N. Félidj, L. Boubekeur-Lecaque, S. Lau-Truong, S. Gam-Derouich, P. Decorse, A. Lamouri and C. Mangeney, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 9678–9681; (d) R. Ahmad, A. Mocaer, S. Gam-Derouich, A. Lamouri, H. Lecoq, P. Decorse, P. Brunet and C. Mangeney, *Polymer*, 2015, **57**, 12–20.
- 16 (a) B. L. Hurley and R. L. McCreery, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**, B252–B259; (b) M.-C. Bernard, A. Chaussé, E. Cabet-Deliry, M. M. Chehimi, J. Pinson, F. Podvorica and C. Vautrin-UI, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 3450–3462; (c) P. Doppelt, G. Hallais, J. Pinson, F. Podvorica and S. Verneyre, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 4570–4575.
- 17 N. Miljkovic, R. Enright, Y. Nam, K. Lopez, N. Dou, J. Sack and E. N. Wang, *Nano Lett.*, 2013, **13**, 179–187.
- 18 O. Akhavan, R. Azimirad, S. Safad and E. Hasanie, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 9634–9640.
- 19 G. Chaudhary and R. Li, *Exp. Therm. Fluid Sci.*, 2014, **57**, 86–93.