



HAL
open science

Hydrodynamique des films liquides hétérogènes

Quentin Magdelaine-Guillot de Suduiraut

► **To cite this version:**

Quentin Magdelaine-Guillot de Suduiraut. Hydrodynamique des films liquides hétérogènes. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. Sorbonne Université, 2019. Français. NNT : 2019SORUS531 . tel-03139815

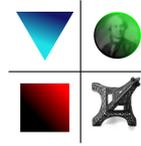
HAL Id: tel-03139815

<https://theses.hal.science/tel-03139815>

Submitted on 12 Feb 2021

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 SORBONNE UNIVERSITÉ

Spécialité

Hydrodynamique

École doctorale des sciences mécaniques, acoustique, électronique et robotique

réalisée aux laboratoires

Surface du Verre et Interfaces, UMR 125 CNRS – Saint-Gobain
Institut Jean-le-Rond d'Alembert, UMR 7190 CNRS – Sorbonne Université

présentée par

Quentin Magdelaine

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE SORBONNE UNIVERSITÉ

Sujet de la thèse

Hydrodynamique des films liquides hétérogènes

soutenue publiquement le 20 décembre 2019

devant le jury composé de :

M^{me} Élise LORENCEAU
M. Frédéric RESTAGNO
M^{me} Isabelle CANTAT
M. Stéphane POPINET
M. Étienne REYSSAT
M. Arnaud ANTKOWIAK
M. Alban SAURET
M. Jérémie TEISSEIRE

Directrice de recherche, LiPhy
Directeur de recherche, LPS
Professeur, IPR
Directeur de recherche, d'Alembert
Chargé de recherche, PMMH
Professeur, d'Alembert
Assistant professor, UCSB
Ingénieur R&D, SGR Paris

Rapporteuse
Rapporteur
Examinatrice
Examinateur
Examinateur
Directeur
Co-directeur
Invité

Remerciements

Je remercie Élise Lorenceau, Frédéric Restagno, Isabelle Cantat, Étienne Reyssat et Stéphane Popinet d'avoir accepté être membres de mon jury de thèse, de vous être intéressés à mon travail et pour les discussions lors de ma soutenance. Stéphane, je te remercie également pour Basilisk : d'avoir écrit ce code, de le faire vivre et pour l'aide que tu m'as apporté au cours de la thèse.

Je remercie chaleureusement tous mes encadrants pour leur soutien tout au long de la thèse. Merci Frédéric d'avoir enrichi nos discussions de ton bagage scientifique, notamment sur les aspects tenant à la physico-chimie. Merci Jérémie pour tous tes conseils, d'avoir nourri régulièrement nos réflexions avec des exemples venant de ton équipe. J'en profite d'ailleurs pour remercier l'ensemble de cette dernière, notamment Marine Brunet, Lucie Devys et Laurent Maillaud pour toutes nos discussions qui ajoutaient du concret à mon travail. Merci Alban pour le soutien et l'aide, notamment sur la littérature, la rédaction et les présentations ; et merci d'avoir su continuer depuis Santa Barbara. Un très grand merci Arnaud, de m'avoir proposé ce sujet de thèse, riche, passionnant et intrigant ; de m'avoir mis le pied à l'étrier sur les simulations, outil qui m'était alors complètement nouveau ; pour l'indépendance que tu m'as permis d'avoir ; et ton invariable enthousiasme.

Merci à tous les membres du laboratoire Surface du verre et interfaces (SVI) et de l'institut Jean-le-Rond d'Alembert de m'avoir accueilli. À SVI, je voudrais remercier Emmanuelle d'avoir encouragé, par ta direction, une atmosphère accueillante et bienveillante au laboratoire. Merci à Pierre, d'avoir repris les deux flambeaux de la direction du laboratoire et d'une partie de mon encadrement après le départ d'Alban. Merci également pour les discussions dans la salle café de problèmes physiques originaux, de photographie et de jeux de société. Merci Valérie de nous simplifier la vie lors toutes nos démarches, nos achats et nos déplacements : avec toi, tout est simple ! Merci à Emmanuel pour toutes tes idées, le partage de tes contacts et tes précieux coups de main pour les différents montages expérimentaux. Merci bien sûr à l'ensemble des doctorants, des plus anciens aux plus jeunes pour maintenir une atmosphère aussi joyeuse et gourmande dans la salle café ! Merci spécial à Anaëlle d'avoir subi mon encadrement avec le sourire et pour toutes les expériences que tu as menées. Grands mercis à Clément, pour les discussions politiques, les conseils vélos, ta pro-activité dans la quête de l'origine des trous, mais surtout d'avoir relu l'ensemble du manuscrit et pour toutes les remarques constructives qui en ont découlé. Je te souhaite te bien t'éclater avec ce sujet.

ii | Remerciements

À *d'Alembert*, je voudrais avant tout remercier Olivier et Simona : vous êtes géniaux, vous allez aux devant de nos besoins. Merci aux Antoine et à Alvarède d'avoir géré la vidéoconférence et le *streaming* sur *YouTube* lors de ma soutenance, c'était nickel. Je remercie également José-Maria et Abdenour de m'avoir donné l'occasion de faire des vacances. Plus généralement, je remercie l'ensemble du laboratoire pour les discussions scientifiques et l'accueil toujours chaleureux, malgré ma présence en pointillés.

Je remercie également l'agence nationale de la recherche et de la technologie et Saint-Gobain Recherche Paris d'avoir financé cette thèse.

Merci à mes amis de l'ESPCI d'avoir supporté mes discours sur les gouttes et les bulles durant ces sept dernières années sans broncher. Je remercie particulièrement les membres du Cortho de Belmar de m'avoir accueilli pendant deux ans, c'était une chouette coloc'!

Je remercie mes parents de m'avoir toujours soutenu dans mes choix qui m'ont mené là où je suis aujourd'hui et merci également pour vos contributions au pot. Merci à mes frères pour tout ce que vous m'avez appris. Merci à Maurice d'avoir traversé tout Paris à pied pour venir à ma soutenance. Félicitations à Olivier pour ses deux filles dont les naissances encadrent ce doctorat — que la première agrémenta de nombreux rires et bêtises.

Merci à Bertille pour ces bientôt six belles années de vie commune. Merci pour ton soutien attentionné, doux et inflexible. Et merci de faire démarrer chaque journée sur le bon pied avec les brioches de ta mamie.

Introduction

Les revêtements permettent de conférer à un substrat de nouvelles propriétés optiques, chimiques, thermiques ou mécaniques [1]. En ce qui concerne l'industrie verrière, la majorité des revêtements fonctionnels est déposée par pulvérisation cathodique. Cette méthode consiste à condenser une vapeur métallique après avoir arraché les atomes à un bloc du métal à déposer. Elle est notamment utilisée pour revêtir les vitrages de couches nanométriques d'argent qui améliorent leurs propriétés d'isolation thermique.

Le dépôt par *voie liquide* regroupe un autre ensemble de méthodes qui consistent à couvrir la surface avec un matériau liquide puis à le solidifier dans un second temps. Cette seconde étape dépend de la nature du liquide déposé. Pour certaines méthodes sans solvant, l'étape de solidification se fait par polymérisation des molécules déposées. Cependant, le plus souvent le matériau d'intérêt est dispersé dans un solvant qu'il s'agit d'évaporer pour *sécher* la couche.

Le revêtement par voie liquide permet de fonctionnaliser efficacement et rapidement de grandes surfaces. Cette voie représente donc un enjeu stratégique pour l'industrie verrière. Mais bien qu'attrayante, la perspective d'une fonctionnalisation par voie liquide se heurte actuellement à l'apparition de défauts dans le film lors de son séchage, notamment des variations d'épaisseurs sur des distances grandes devant l'épaisseur du film. Lorsque le revêtement est épais et opaque, comme une couche de peinture, ces défauts sont imperceptibles. En revanche, sur des couches fines et transparentes, ces imperfections détériorent l'esthétique et les propriétés optiques du verre. Ces défauts constituent donc un verrou pour l'utilisation de la voie liquide lorsqu'une qualité optique est exigée.

Pour empêcher l'apparition de ces défauts, une meilleure compréhension de l'hydrodynamique de ces films durant leur séchage est requise. Un film présente une grande surface, les effets interfaciaux y jouent donc un rôle décisif. Notamment, l'évaporation du solvant peut induire des variations de composition qui génèrent en retour des gradients de tension à la surface du film qui le déstabilisent [2, 3]. L'objet de cette thèse est d'explorer les écoulements déclenchés par ces variations de tension de surface dans le but d'apporter un éclairage sur l'apparition des défauts. Pour cela, elle s'appuie sur une combinaison d'expériences modèles, de modélisations théoriques et de simulations numériques.

Ce doctorat a été réalisé au laboratoire Surface du verre et interface à Saint-Gobain Recherche Paris et à l'institut Jean-le-Rond d'Alembert à Sorbonne Université. Il a été financé par Saint-Gobain, entreprise de l'industrie verrière, dans le cadre d'une convention industrielle de formation par la recherche.

Structure du manuscrit

Le premier chapitre commence par décrire le contexte industriel du revêtement par voie liquide. La notion de **tension de surface** et les contraintes que cette dernière induit à l'interface entre deux fluides sont ensuite introduites. La littérature sur la déstabilisation de films par ces contraintes peut alors être présentée. Bien qu'elle soit fournie, des questions ouvertes subsistent et appellent un nouvel effort pour modéliser les écoulements générés lors de l'évaporation de films composés de plusieurs espèces.

Dans le deuxième chapitre, l'apparition de défauts à grandes longueurs d'onde est reproduite et caractérisée à l'aide d'**expériences modèles**. Ces expériences sont ensuite rationalisées grâce à un modèle analytique basé sur l'hypothèse d'une **diffusion immédiate** des composés sur l'épaisseur du film. Le modèle est confronté aux expériences.

Dans le but d'étendre le modèle et d'étudier le profil de composition dans l'épaisseur du film, des simulations numériques sont envisagées. L'objet du troisième chapitre est de décrire des **implémentations numériques** des deux ingrédients physiques principaux du phénomène étudié, l'évaporation et les contraintes Marangoni, au sein de Basilisk, un solveur de l'équation de Navier-Stokes.

Dans le quatrième chapitre, l'instabilité mise en évidence par les expériences modèles du deuxième chapitre est reproduite numériquement. Les simulations numériques permettent d'explorer d'autres régimes et notamment d'élucider la **stratification en composition** pouvant se mettre en place dans le film. Le modèle du deuxième chapitre est complété pour prendre en compte la diffusion sur l'épaisseur du film.

Dans le cinquième chapitre, les **tensioactifs** sont introduits pour étudier leur impact sur la stabilité des films liquides pendant leur séchage. Ce chapitre exploratoire est à la fois un premier pas vers des solutions plus complexes, plus proches des solutions utilisées industriellement, mais également un exemple d'extension du modèle développé au cours des chapitres précédents.

Le couplage de l'évaporation et des contraintes induites par des gradients de tension de surface peut également stabiliser les films liquides. Cet effet cicatrisant est adressé expérimentalement dans le sixième chapitre par l'étude du **temps de vie de bulles** au sommet d'un bain composé d'eau et d'éthanol.

L'étude expérimentale des temps de vie de bulle nécessite de générer des bulles uniques. La difficulté d'obtenir une bulle seule a motivé une étude indépendante sur la génération de **trains de bulles**. Le septième chapitre s'appuie sur des expériences et des simulations numériques pour proposer une modélisation du phénomène en mêlant thermodynamique et hydrodynamique.

Sommaire

Remerciements	i
Introduction	iii
Notations	ix
1 Écoulements aux interfaces, évaporation et stabilité de films	1
1.1 Revêtements par voie liquide	2
1.1.1 Dépôts	2
1.1.2 Séchage	2
1.2 Écoulements Marangoni induits par l'évaporation	4
1.2.1 À la surface des liquides	4
1.2.2 Surfaces en évaporation	7
1.3 Des films épais mais pas trop	11
I Désagrégation de films liquides en évaporation	13
2 Expériences et modèle de lubrification	15
2.1 Expériences modèles	16
2.1.1 Montage expérimental	16
2.1.2 Observations et mesures	20
2.2 Modèle de lubrification	24
2.2.1 Hypothèses et équations	24
2.2.2 Analyse de stabilité linéaire	31
2.2.3 Discussion des hypothèses	39
2.2.4 Comparaison avec les expériences	44
3 Implémentations numériques	47
3.1 Simulations numériques avec Basilisk	48
3.1.1 Motivation : stratification et mélange	48
3.1.2 Les équations	48
3.1.3 Basilisk	52
3.2 Évaporation	54
3.2.1 Liquides purs	55
3.2.2 Mélanges binaires	62
3.2.3 Perspectives d'amélioration	68

3.3	Contraintes Marangoni	70
3.3.1	Formulation intégrale : stratégie pour l'implémentation	70
3.3.2	Tenseur des contraintes de tension de surface	72
3.3.3	Évaluation numérique des différentes composantes	75
3.3.4	Cas test 1 : ondes capillaires stationnaires	80
3.3.5	Cas test 2 : ménisque statique	81
3.3.6	Couplage de la contrainte Marangoni avec l'évaporation	84
3.3.7	Perspectives d'amélioration	85
4	Régime limité par la diffusion : étude numérique	91
4.1	Expériences numériques	92
4.1.1	Simplifications et équations résolues	92
4.1.2	Conditions aux limites, conditions initiales et dimensionnement	93
4.1.3	Paramétrisations des simulations	96
4.1.4	Mesures	99
4.2	Régime limité par la diffusion transverse	102
4.2.1	Comparaison des simulations au modèle de lubrification	102
4.2.2	Profil en épaisseur : modèle en une dimension	105
4.2.3	Modèle de lubrification avec diffusion transverse	110
5	Extension aux solutions de tensioactifs	117
5.1	Des tensioactifs pour stabiliser ?	118
5.2	Tension de surface dynamique	119
5.2.1	Méthode de la goutte pendante	119
5.2.2	Mécanisme qualitatif de déstabilisation	122
5.3	Extension du modèle de lubrification	123
5.3.1	Établissement de l'équation de surface	123
5.3.2	Régimes limités par l'adsorption et les écoulements de surface	128
II	Genèse et vie des bulles	133
6	Temps de vie des bulles	135
6.1	Cicatrisation des films liquides en évaporation	136
6.2	Montage expérimental automatisé	137
6.3	Résultats et discussion	140
7	Bullage en série	143
7.1	Un geyser capillaire	144
7.2	Thermodynamique d'une bulle liée à un réservoir	146
7.2.1	Détermination du potentiel thermodynamique	146
7.2.2	Application à une bulle liée à un réservoir	148
7.3	Contribution hydrodynamique	152
7.4	Prédiction du nombre de bulles libérées	155
7.5	Perspectives : dynamique du détachement	156
	Conclusion générale	159

Annexes	163
A Précisions sur le modèle de lubrification	163
A.1 Fractions, concentrations et transport	164
A.2 Courants de Stefan & pression de recul	166
A.2.1 Courants de Stefan & vitesse d'évaporation	166
A.2.2 Pression de recul	169
B Diffusion et interfaces mobiles	171
B.1 Goutte suspendue dans l'atmosphère	172
B.1.1 Une goutte dans l'univers	172
B.1.2 L'infini à distance finie	174
B.1.3 Une goutte bien mélangée	174
B.2 Évaporation d'un film liquide pur	176
B.3 Profil de concentration dans un film en évaporation	178
B.3.1 Problème minimal : interface fixe	178
B.3.2 Problème simplifié : interface mobile	180
C Parallélisation de l'état initial	183
D Modèle de lubrification avec diffusion transverse	187
D.1 Établissement des équations : stratification en épaisseur	188
D.1.1 Expression de l'écart à la moyenne	188
D.1.2 Nouvelle équation sur la fraction moyenne	191
D.2 Analyse de stabilité	195
D.2.1 Rappel et adimensionnement des équations	195
D.2.2 État de référence	195
D.2.3 Équations sur les perturbations	196
D.2.4 Relation de dispersion	198
D.2.5 Comparaison avec les simulations	198
D.3 Discussion des nouveaux termes et bilan	199
D.3.1 Équation sur les perturbations d'épaisseur	199
D.3.2 Équation sur les perturbations de composition moyenne	200
E Schéma d'automatisation du montage de bullage	203
F Compléments sur le bullage en série	205
F.1 Expériences numériques de bullage	206
F.2 Impact de la pesanteur sur le potentiel thermodynamique	207
Liste des références	209

Notations

Ce glossaire précise la majorité des notations utilisées dans ce manuscrit. Comme le dernier chapitre ne fait pas intervenir les mêmes ingrédients physiques que les six premiers, il a ses propres notations. Le glossaire est donc divisé en deux sections, une première pour les six premiers chapitres et une seconde pour le dernier. Chacune des deux sections contient trois tableaux : un pour les symboles, un pour l'alphabet grec et un pour l'alphabet latin. Avant cela, les utilisations du gras et l'italique sont précisées.

Utilisations du gras et de l'italique

Dans le texte. Le gras est utilisé dans le corps du texte comme ici, pour donner un titre à un paragraphe. L'italique y est utilisée pour signaler les emprunts aux langues étrangères ou mettre l'emphase sur un mot, notamment lors de l'introduction d'une nouvelle grandeur ou un nouveau paramètre.

Dans les expressions et équations. L'ensemble des variables est en italique, à l'exception des nombres sans dimension comme le nombre de Bond Bo ou de Péclet Pe . Les vecteurs et les matrices sont de plus en gras. Les indices ne sont en italique que s'ils correspondent à une variable, comme l'abscisse x , autrement ils droits, comme a pour l'air ou ℓ pour le liquide. Les opérateurs mathématiques sont droits, notamment l'opérateur différentiel d .

Pour tous les chapitres exceptés celui sur le bullage en série

Symboles

\perp	en indice, grandeur associée au profil de concentration transverse, sur l'épaisseur du film
$//$	en indice, grandeur associée à un effet latéral dans le film, notamment la diffusion latérale en opposition à la diffusion transverse
∞	en indice, deux utilisations : (i) pour une condition à l'infini, ou du moins au bord du domaine (numérique) ; (ii) pour une solution asymptotique à temps long
\sim	indique qu'une grandeur est adimensionnée
$\hat{}$	deux utilisations : (i) signale que la grandeur a été rapportée à une solution analytique ; (ii) ou qu'elle a subi une décomposition modale
\equiv	est égal, <i>par définition</i> , à

Symboles (suite)

\star	trois utilisations : (i) grandeur associée à un corps pur, par exemple γ^* est la tension de surface de l'eau, (ii) intermédiaire de calcul, (iii) grandeur caractéristique extraite d'un ajustement, notamment τ_b^* est le temps de vie caractéristique d'une population de bulles
∇	opérateur gradient
$\nabla \cdot$	opérateur divergence
$\partial_b a$	dérivée partielle de a par rapport à b

Alphabet grec

α	variation relative de la tension de surface : sans indice, il s'agit par défaut de la variation relative par rapport à la concentration en soluté dans le liquide ; α_T est la variation relative par rapport à la <i>température</i> et α_I la variation relative par rapport à la <i>concentration surfacique</i> de tensioactifs adsorbés à l'interface
β	variation relative de la vitesse d'évaporation avec la concentration en soluté
γ	tension de surface, aussi utilisé en indice pour indiquer que la grandeur est associée à la tension de surface
Γ	concentration surfacique molaire en tensioactifs adsorbés à une interface
δ	deux utilisations : (i) devant une variable, petit écart ou perturbation ; (ii) distribution de Dirac, notamment $\delta_S(\mathbf{x}_I)$ est un Dirac <i>surfacique</i> correspondant à la position de l' <i>interface</i> \mathbf{x}_I
Δ	taille de la maille dans les simulations numériques
ε	petite erreur ou écart par rapport à une solution analytique
η	viscosité, l'indice indique s'il s'agit de celle de l'air ou du liquide
θ	angle de contact ou angle des coordonnées sphériques
κ	courbure, définie comme la divergence de la normale à l'interface \mathbf{n} , orientée du liquide vers le gaz : $\kappa = \nabla \cdot \mathbf{n}$
λ	longueur d'onde, λ_I est la longueur d'onde <i>la plus instable</i> d'une instabilité
μ	rapport des masses molaires du solvant et du soluté
ν	amplitude des perturbations en épaisseur adimensionnée par l'épaisseur initiale du film h_0
ξ	amplitude des perturbations du débit q adimensionnée par le produit $v_\gamma h_0$
ρ	masse volumique, l'indice indique s'il s'agit de celle de l'air ou du liquide
σ	deux utilisations : (i) tenseur des contraintes ; (ii) constante d'équilibre entre la concentration surfacique de tensioactifs Γ et leur concentration dans le liquide c_n : $\Gamma_{\text{éq}} = \sigma c_{n,\text{éq}}$
Σ	somme ou surface de contrôle
τ	représente toujours un <i>temps</i> : τ_γ est l'échelle de temps visco- <i>capillaire</i> , τ_D un temps de <i>diffusion</i> , $\tau_{D,a}$ un temps de diffusion dans l' <i>air</i> , $\tau_{D\perp}$ le temps de <i>diffusion transverse</i> sur l'épaisseur du film, $\tau_{D\parallel}$ le temps de <i>diffusion latérale</i> sur une longueur d'onde, τ_c un temps de <i>commande</i> , τ_I temps caractéristique de l' <i>instabilité</i> , inverse du taux de croissance ω_I , $\tau_{I,\text{th}}$ idem mais <i>théorique</i> selon le modèle du chapitre 2, τ_a temps caractéristique d' <i>adsorption</i> des tensioactifs, τ_b temps de vie des <i>bulles</i> , τ_b^* temps de vie <i>caractéristique</i> des bulles

Alphabet grec (suite)

φ	fraction massique, par défaut du soluté, les indices a,s indiquent qu'il s'agit de celle du <i>solvant</i> dans l' <i>air</i> , c'est-à-dire de la vapeur de solvant ; $\bar{\varphi}$ est la fraction du soluté moyennée sur l'épaisseur du film, φ_{\perp} est l'écart à cette moyenne, φ_S est la fraction en <i>surface</i> , φ_I est la fraction <i>effective</i> à l' <i>interface</i> (numérique) et φ_q est la fraction <i>quantité</i> c'est-à-dire intégrée sur une cellule et rapportée à la taille de la cellule (numérique)
χ	champ indicateur (numérique) : correspond à la fraction volumique de liquide dans une cellule, χ_f est la fraction que le liquide occupe sur la face d'une cellule
ψ	amplitude des perturbations de fraction massique
ω	taux, par défaut le taux de croissance de l'instabilité, $\omega_{\mathcal{I}}$ est le taux de croissance correspondant à la longueur d'onde <i>la plus instable</i> , $\omega_{\mathcal{I},th}$ idem mais <i>théorique</i> selon le modèle du chapitre 2, ω_a taux d' <i>adsorption</i> des tensioactifs à l'interface
Ω	volume de contrôle

Alphabet latin

a	en indice, relatif à l' <i>air</i> ou à l' <i>adsorption</i> des tensioactifs à l'interface
<i>a</i>	amplitudes diverses
Bo	nombre de Bond
<i>c</i>	concentrations : sans indice, massique ; avec l'indice n, molaire
c	en indice, trois utilisations mineures : indique un terme (i) correctif, (ii) de commande ou (iii) associé à la convection
\mathcal{C}	cellule du maillage (numérique)
d_I	distance à l' <i>interface</i> (numérique)
<i>D</i>	coefficient de diffusion d'espèces, D_{ℓ} pour celui du soluté dans le <i>liquide</i> et $D_{a,s}$ pour celui de la vapeur de <i>solvant</i> dans l' <i>air</i>
D	en indice, grandeur associée à la diffusion
éq	en indice, grandeur associée à l'équilibre thermodynamique
\mathcal{E}	en indice, grandeur associée à l'évaporation
f	face d'une cellule (numérique)
<i>f</i>	deux utilisations : (i) fonctions diverses ; (ii) force volumique ou, avec l'indice S, f_S , force <i>surfactive</i> , comme celle induite par la tension de surface $f_{\gamma,S}$
<i>F</i>	force ou, avec l'indice ℓ , force linéique
<i>g</i>	accélération de pesanteur
<i>h</i>	deux utilisations : (i) épaisseur du film, h_0 celle initiale, h_R celle de l'état de <i>référence</i> , δh les perturbations par rapport à cette épaisseur de référence ; (ii) fonctions hauteur (numérique)
\mathcal{H}	humidité relative
i	en indice, grandeur associée à un état initial
I	en indice, grandeur associée à l'interface
<i>j</i>	flux d'espèces, par défaut du soluté, les indices D et c indiquent respectivement les contributions diffusives et convectives

Alphabet latin (suite)

k	vecteur d'onde, $k_{\mathcal{I}}$ est le vecteur d'onde <i>le plus instable</i> d'une instabilité
ℓ	en indice, grandeur associée au liquide
l	deux utilisations : (i) $d\ell$ est un élément de longueur ; (ii) en indice, indique une grandeur linéique
L_{∞}	taille du domaine (numérique)
\mathcal{L}_A	longueur <i>aérodynamique</i> sur laquelle le profil de vapeur s'établit
\mathcal{L}_H	chaleur latente
M	masse molaire, par défaut celle du soluté, avec l'indice s, celle du <i>solvant</i>
Ma	nombre de Marangoni
\mathbf{n}	normale à l'interface orientée du liquide vers l'air
n	en indice, grandeur molaire
\mathcal{N}_b	nombre de bulles
p	pressions : p_0 est la pression atmosphérique, p_{γ} est l'échelle de pression capillaire, p_R est la pression de recul de vapeur
Pe	nombre de Péclet comparant un temps diffusif à un temps convectif, au choix : Pe_a compare l'évaporation à la diffusion de la vapeur, $Pe_{\mathcal{E}}$ compare le temps de diffusion du soluté sur l'épaisseur du film au temps d'évaporation, $Pe_{\mathcal{E}_R}$ idem avec la vitesse d'évaporation de l'état de <i>référence</i> , $Pe_{\mathcal{E}_0}$ idem avec la vitesse d'évaporation de l'état <i>initial</i> , $Pe_{\mathcal{I}}$ compare le temps de diffusion du soluté sur l'épaisseur du film au temps caractéristique de <i>l'instabilité</i>
q	débit volumique par unité de longueur, c'est-à-dire l'intégration de la vitesse du liquide sur l'épaisseur du film
r	deux utilisations : (i) coordonnée radiale ; (ii) ratio de densité r_{ρ} ou viscosité r_{η}
R	en indice, grandeur associée à l'état de référence
R	rayon d'une goutte ou d'une bulle ; ou, avec l'indice ∞ , R_{∞} est la taille du domaine (numérique)
s	en indice, grandeur associée au solvant
s	coordonnée curviligne le long de l'interface
S	en indice, grandeur surfacique ou associée à la surface
t	temps ou vecteur tangent à l'interface
T	température
\mathbf{u}	champ de vitesse de l'écoulement, de composantes horizontale u et verticale v
v	vitesse, seul v indique la composante verticale du champ de vitesse de l'écoulement \mathbf{u} ; avec des indices : v_{γ} est l'échelle de vitesse visco-capillaire γ/η_{ℓ} , $v_{\mathcal{E}}$ la vitesse d'évaporation, $v_{\mathcal{E}_R}$ idem mais dans l'état de <i>référence</i> , $v_{\mathcal{E}_0}$ idem mais dans l'état <i>initial</i> , \mathbf{v}_I est la vitesse de l' <i>interface</i> , somme de la vitesse de l'écoulement et celle d'évaporation
x	abscisse
y	ordonnée

Pour le chapitre sur bullage en série

Symboles

\sim	indique qu'une grandeur est adimensionnée
\equiv	est égal, <i>par définition</i> , à

Alphabet grec

α	angle définissant la position de la bulle sur l'aiguille, voire figure 7.3
γ	tension de surface
δ	petite variation
Δ	grande variation
η_a	viscosité de l'air
θ	angle des coordonnées sphériques
μ	potentiel chimique
ν	quantité de matière adimensionnée $\nu = N R T / (p_{\gamma_0} V_0)$
ρ_l	masse volumique du liquide environnant la bulle
τ_γ	échelle de temps inertio- <i>capillaire</i>
ω	paramètre correspondant à la perte de surpression dans le réservoir, adimensionnée par l'échelle de pression capillaire p_{γ_0} ; ω_c est la valeur <i>critique</i> de ce paramètre pour laquelle le bullage s'arrête

Alphabet latin

a	en indice, deux utilisations : (i) grandeur associée à l'aiguille ; (ii) grandeur associée à l'air
a	aire de la bulle attachée à l'aiguille réduite et adimensionnée
A	aire de la surface du système soumise à la tension de surface ; A_b est l'aire de la surface de la <i>bulle</i> attachée à l'aiguille
b	en indice, grandeur associée à la bulle attachée à l'aiguille
Bo	nombre de Bond
E	énergies : E_c énergie cinétique de masse ajoutée de la bulle et E_G énergie potentielle de pesanteur
ext	en indice, grandeur associée au système <i>extérieur</i> en contact avec le système étudié
f	fonctions diverses
g	accélération de pesanteur
G	potentiel thermodynamique : G_b celui de la <i>bulle</i> , $G_0 = p_{\gamma_0} V_0$ échelle d'énergie
i	en indice, grandeur associée à l'état initial
ℓ	en indice, grandeur associée au liquide
L_a	longueur de l' <i>aiguille</i>
n	densité molaire
n	en indice, grandeur molaire
N	quantité de matière

Alphabet latin (suite)

\mathcal{N}_b	nombre de bulles relâchées lors d'un événement de bullage
p	pressions : p_γ est le saut de pression de <i>Laplace</i> , $p_{\gamma_0} = 2\gamma/r_a$ idem mais pour une bulle hémisphérique assise sur l'aiguille, p_0 est la pression extérieure, c'est-à-dire la pression atmosphérique corrigée par la pression hydrostatique du bain, p_R est la pression du <i>réservoir</i> , Δp est la <i>différence</i> de pression entre l'entrée et la sortie de l'aiguille
perte	en indice, grandeur associée aux bulles qui ont déjà quitté le système
Q	deux utilisations : (i) flux de chaleur, lors de l'établissement du modèle thermodynamique ; (ii) débit volumique ensuite : $Q_b \equiv \partial_t V_b$ est le débit de croissance de la bulle attachée à l'aiguille, $Q_0 \equiv V_0/\tau_\gamma$ est l'échelle de débit
r	sans indice : coordonnée radiale
r_a	rayon intérieur de l' <i>aiguille</i>
R	en indice, grandeur associée au réservoir
R	sans indice : constante des gaz parfait
R_b	rayon de courbure de la <i>bulle</i> attachée à l'aiguille
S	entropie
t	en indice, grandeur associée au système total, composé du système étudié, la bulle et le réservoir, et de l'extérieur, le liquide environnant
t	temps
T	température
\mathbf{u}	champ de vitesse de l'écoulement
u_b	vitesse du centre de courbure de la <i>bulle</i> alors qu'elle croît sur l'aiguille
v	volume de la bulle réduit et adimensionné
V	volumes : V_R est le volume du <i>réservoir</i> , V_b le volume de la <i>bulle</i> attachée à l'aiguille, V_0 le volume d'une bulle hémisphérique de rayon r_a , V_d le volume de la bulle lorsqu'elle se <i>détache</i> de l'aiguille

Chapitre 1

Écoulements aux interfaces, évaporation et stabilité de films

Le dépôt d'un revêtement par voie liquide passe par l'étalement d'une fine nappe liquide sur une grande surface. Les forces de surface jouent donc un rôle prédominant lors de l'application et le maintien de cette couche. Après avoir détaillé la problématique industrielle, ce chapitre introduit ces forces et discute leur impact sur les films liquides en s'appuyant sur la littérature. Cette discussion permettra de mettre en avant plusieurs points qu'il reste à élucider pour comprendre l'apparition des défauts observés sur les revêtements industriels.

Sommaire du chapitre

1.1	Revêtements par voie liquide	2
1.1.1	Dépôts	2
1.1.2	Séchage	2
1.2	Écoulements Marangoni induits par l'évaporation	4
1.2.1	À la surface des liquides	4
1.2.2	Surfaces en évaporation	7
1.3	Des films épais mais pas trop	11

1.1 Revêtements par voie liquide

Le revêtement par voie liquide, qui consiste à déposer un film sur un substrat puis à le sécher, permet de fonctionnaliser efficacement et rapidement de grandes surfaces afin de leur conférer des propriétés optiques, chimiques, thermiques ou mécaniques [1]. La figure 1.1 illustre l'utilisation de la voie liquide sur différents substrats et pour différentes fonctions.

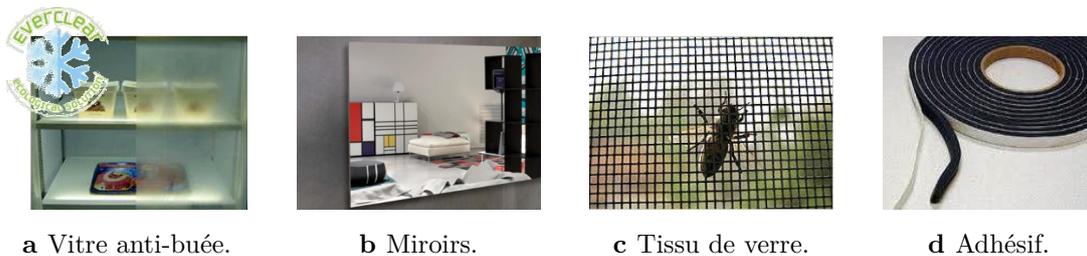


Figure 1.1 Exemples d'application du revêtement par voie liquide. **a** Une vitre avec une revêtement anti-buée pour les réfrigérateurs. **b** La couche d'argent à l'arrière des miroirs est protégés par une couche de peinture. **c** Tissu de verre enduit d'un produit anti-moustique pour une moustiquaire. **d** Les adhésifs et les abrasifs sont également fabriqués par voie liquide.

1.1.1 Dépôts

De nombreuses techniques ont été développées pour déposer un film liquide sur une surface : rideau, couteau, rouleau, enduction centrifuge, trempage-retrait, enduction laminaire et pulvérisation liquide en sont des exemples. Quatre de ces méthodes sont schématisées sur la figure 1.2. Quelle que soit la méthode utilisée, le film déposé n'est jamais rigoureusement plat. Par exemple, le dépôt par rouleau, qui a été intensément étudié [4], mène à l'*instabilité de l'imprimeur* : des plissures se forment dans la direction du dépôt [5]. Ces instabilités ne sont pas toujours un problème, notamment pour les couches sacrificielles, comme celle présentée sur la figure 1.3a. Les plissures permettent de rendre visible le revêtement et ainsi de s'assurer de sa présence, tant qu'elle est souhaitée, et qu'il a été correctement retiré, quand elle ne l'est plus. Cependant, en dehors des couches sacrificielles, ces variations d'épaisseurs sont perçues comme des défauts car elles dégradent les propriétés optiques de la surface.

1.1.2 Séchage

La pesanteur et la capillarité tendent à aplanir le film, tant que ce dernier est liquide [6]. Cependant, pendant son séchage, le film peut aussi se déstabiliser, conduisant à des défauts de surface illustrés sur la figure 1.3b. Les irisations visibles sur cette photographie sont dues à de petites variations d'épaisseurs qui apparaissent pendant le séchage. La rugosité du film est de l'ordre de 150 nm pour une épaisseur moyenne d'une dizaine de microns. Bien que faibles, ces variations d'épaisseurs rendent la voie liquide

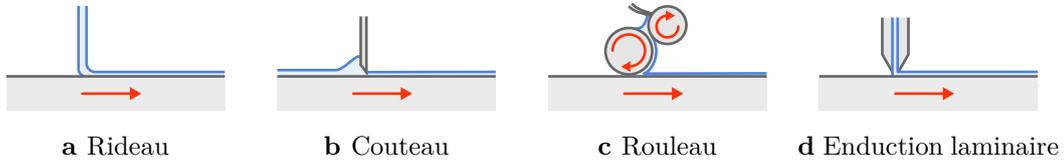
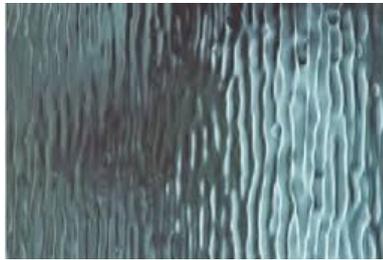
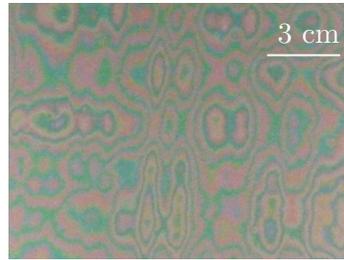


Figure 1.2 Exemples de techniques de dépôt. **a** La méthode du rideau consiste à faire tomber une nappe liquide sur une plaque en mouvement. Le rapport du débit du rideau par la vitesse de la plaque fixe l'épaisseur du film déposé. **b** La méthode du couteau consiste à étaler un réservoir de liquide avec une lame qui laisse un léger espace au dessus du substrat. **c** La méthode du rouleau consiste à verser un liquide sur deux rouleaux successifs avant d'atteindre le substrat. Le premier rouleau sert à choisir la quantité de liquide et le second à déposer le liquide. **d** L'enduction laminaire consiste à faire s'écouler le liquide dans une fente dont les deux parois sont parfaitement alignées et de former un rideau liquide quelques centaines de microns au-dessus du substrat. Comme pour le rideau, l'épaisseur est fixée par le rapport entre le débit et la vitesse de défilement du substrat ou de la filière.

impraticable pour des couches à qualité optique et freinent l'élaboration de nouveaux produits.



a *Easypro*®, couche sacrificielle polymérique sans solvant, produit commercialisé.



b Couche de protection polymérique avec solvant.
Crédit : Lucie Devys.

Figure 1.3 Déstabilisation de films sur des exemples de produits Saint-Gobain ou de ses projets R&D.

Ces revêtements étant minces, les forces se développant à la surface du liquide prennent une place tout particulière. Dans la suite du chapitre, ces forces sont donc introduites et illustrées par des exemples de la littérature. Ces derniers nous montreront que les forces de surface peuvent perturber la surface d'un film liquide ou même le rompre.

1.2 Écoulements Marangoni induits par l'évaporation

1.2.1 À la surface des liquides

Des surfaces sous tension

Les molécules des phases condensées ont de fortes interactions attractives entre elles. Les molécules proches d'une interface ont moins de voisines et connaissent donc un déficit d'interactions, qui correspond à un coût énergétique, comme illustré sur la figure 1.4. Afin de diminuer ce déficit d'énergie, une force tire tangentiellement sur l'interface pour en réduire l'aire. Les interfaces des phases condensées sont donc soumises à une tension, appelée *tension de surface* [7].

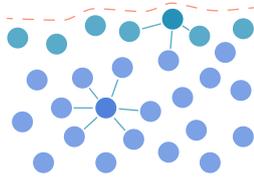


Figure 1.4 Les molécules situées à l'interface ont moins de voisines et forment donc moins d'interactions. Ce déficit énergétique se traduit par une tension à la surface des liquides.

Nous notons γ la valeur de cette tension, qui s'exprime en newtons par mètre. Elle correspond également au déficit d'énergie par unité de surface et peut donc aussi s'exprimer en joules par mètre carré. Dans un liquide, les molécules changent de voisins constamment sous l'effet de l'agitation thermique. L'énergie d'interaction entre molécules est donc de l'ordre de l'énergie thermique $k_B T$, où k_B est la constante de Boltzmann et T la température. L'ordre de grandeur de l'énergie de surface d'un liquide peut être estimé en rapportant cette énergie thermique à la surface moyenne occupée par une molécule a^2 [7] :

$$\gamma \sim \frac{k_B T}{a^2} \approx 25 \text{ mN/m}$$

où a est la distance moyenne entre les molécules, environ 4 \AA . Ce calcul donne une valeur de 25 mN/m , ce qui est le bon ordre de grandeur pour l'éthanol, les huiles silicones ou les alcanes. De par leur forte polarité, les molécules d'eau se lient les unes aux autres par des interactions plus fortes que celles de van der Waals, appelées liaisons hydrogènes. L'énergie de surface de l'eau s'en retrouve plus élevée et vaut environ 73 mN/m à 20°C .

Surfaces courbes

En décrivant le bilan de tension de surface qui s'exerce sur les bords d'un élément d'interface courbe, schématisé sur la figure 1.5a, Young déduit qu'il en résultait un saut de pression de part et d'autre de l'interface [8]. Ce saut de pression porte le nom de *pression de Laplace* en l'honneur d'un scientifique contemporain d'Young, Pierre-Simon de Laplace, qui apporta un formalisme plus précis.

Écrivons ce bilan sur un élément d'interface entre les abscisses curvilignes s et $s + ds$, en deux dimensions et en supposant la tension de surface γ homogène :

$$d\mathbf{F}_\ell = (\gamma \mathbf{t})(s + ds) - (\gamma \mathbf{t})(s) = \gamma \partial_s \mathbf{t} ds$$

où $d\mathbf{F}_\ell$ est la force linéique résultante et \mathbf{t} la tangente à l'interface.

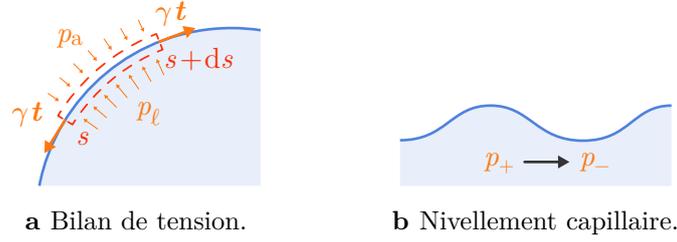


Figure 1.5 Interfaces courbes et pression de Laplace. **a** La tension de surface exercée sur élément de surface courbe est compensée par un saut de pression de part et d'autre de l'interface. Ce saut est appelé pression de Laplace. **b** Dans un film dont la surface est ondulée, les variations de pression induites par la tension de surface conduisent le film à s'aplanir.

Ce bilan fait apparaître la dérivée spatiale de la tangente à l'interface. Or les relations de Frenet-Serret stipulent que la dérivée spatiale de la tangente d'une courbe est égale à l'opposé du produit de sa courbure par sa normale :

$$\partial_s \mathbf{t} = -\kappa \mathbf{n} \quad \text{donc} \quad \mathbf{f}_S \equiv \partial_s \mathbf{F}_\ell = \gamma \partial_s \mathbf{t} = -\gamma \kappa \mathbf{n} \quad (1.1)$$

où \mathbf{f}_S est la force résultante surfacique, \mathbf{n} la normale à l'interface et κ sa courbure. Ainsi, sur une interface courbe, la tension de surface, qui tire *tangentielllement* sur l'interface, résulte en une *contrainte normale*. Selon le signe de la courbure, le saut de pression de Laplace peut être positif comme négatif : un renflement de liquide induit une surpression, un creux induit une dépression, comme illustré sur la figure 1.5b. Dans les deux cas, la pression de Laplace tend à aplanir les nappes liquides [6].

Surfaces hétérogènes

La courbure d'une interface plane est nulle, donc la pression de Laplace l'est également. Cependant, le bilan de tension de surface ne l'est pas nécessairement. L'énergie de surface d'un liquide dépend de sa composition et de sa température. Ainsi des variations de composition ou de température le long de la surface d'un liquide impliquent des variations de tension de surface. Les zones de plus fortes tensions tirent plus fort, ce qui se traduit par une *contrainte tangentielle à l'interface*, appelée *contrainte Marangoni*, illustrée figure 1.6 :

$$d\mathbf{F}_\ell = (\gamma \mathbf{t})(s + ds) - (\gamma \mathbf{t})(s), \quad \mathbf{f}_S = (\partial_s \gamma) \mathbf{t} \quad (1.2)$$

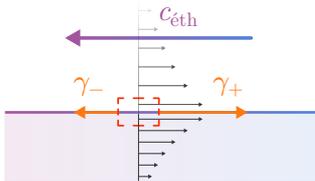


Figure 1.6 Contrainte Marangoni. La tension de surface d'un liquide dépend de sa composition et sa température. Un gradient de l'une de ces deux propriétés induit donc un gradient de tension à la surface du film. Le fluide est alors mis en mouvement dans la direction où la tension tire le plus fort.

Cette contrainte introduit un saut de contrainte tangentielle à l'interface. Ce saut ne peut être compensé que par les contraintes visqueuses $\boldsymbol{\sigma}_\eta$ des deux fluides :

$$[[\mathbf{t} \boldsymbol{\sigma}_\eta \mathbf{n}]] = \partial_s \gamma$$

où $[[A]]$ note la différence de la quantité de A d'une phase à l'autre. Les deux fluides de part et d'autre de l'interface sont donc emportés par viscosité, générant des *écoulements Marangoni* [9].

Ainsi, dans le cas général d'une interface courbe et hétérogène, le bilan de la tension de surface sur une surface élémentaire peut se décomposer en deux termes, une contrainte normale, la pression de Laplace, et une contrainte tangentielle, la contrainte Marangoni :

$$\mathbf{f}_S = \partial_s(\gamma \mathbf{t}) = -\gamma \kappa \mathbf{n} + (\partial_s \gamma) \mathbf{t} \quad (1.3)$$

Ce bilan se généralise en trois dimensions :

$$\mathbf{f}_S = -\gamma \kappa \mathbf{n} + \nabla_S \gamma \quad (1.4)$$

où ∇_S est l'opérateur *gradient surfacique* [10].

Les écoulements Marangoni sont omniprésents mais souvent invisibles. Une illustration à la fois visuelle et facile à reproduire chez soi est l'expérience des *grains de poivre*. Remplissez d'eau une assiette ou un bol, poivrez la surface libre et déposez en son milieu une goutte de liquide vaisselle ou de savon : les grains de poivre sont immédiatement expulsés vers la périphérie. Le savon est riche en *tensioactifs*, des molécules qui diminuent efficacement la tension de surface de l'eau. Ces molécules induisent donc un gradient de tension de surface : un écoulement est généré et *pousse* les grains de poivre. Cependant, pour se faire une image correcte du phénomène, il est important de noter que ce ne sont pas les tensioactifs qui poussent le poivre, mais plutôt la surface libre sans tensioactif, de tension de surface supérieure, qui *tire* sur la zone centrale, de tension de surface inférieure.

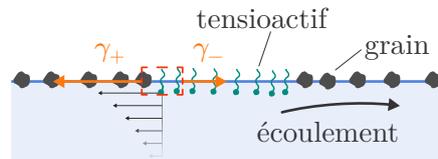


Figure 1.7 Représentation de l'expérience des grains de poivre. La goutte de savon peuple localement la surface en tensioactifs. La tension de surface en périphérie est supérieure à celle de la zone impactée par le savon. Elle tire donc plus fort et entraîne un écoulement.

1.2.2 Surfaces en évaporation

À la surface du vin

Les écoulements Marangoni portent le nom du physicien italien Carlo Marangoni (1840 – 1925), qui étudia ces effets pendant sa thèse. Cependant, la première compréhension de ces effets serait plutôt due à James Thomson, notamment pour son explication des *larmes de vin* [9,11]. Lors de la dégustation d'un verre de vin ou de toute autre boisson suffisamment alcoolisée, un œil attentif peut voir des petites gouttes glisser le long du verre et se fondre au ménisque, comme illustré sur la figure 1.8a.



a Dans un verre d'alcool suffisamment alcoolisé, des gouttes apparaissent et glissent le long du verre.

b L'appauvrissement rapide du ménisque en éthanol génère une contrainte Marangoni qui tire le vin le long du verre, vers le haut.

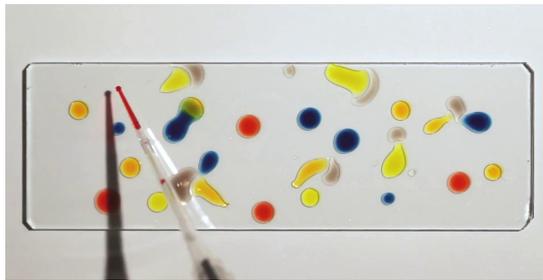
Figure 1.8 Larmes de vin.

Ces gouttes sont sans doute la manifestation la plus populaire des contraintes Marangoni. Cependant, elles n'en sont pas la plus simple car le gradient de tension de surface n'est pas imposé mais induit par l'évaporation. La formation de ces larmes résulte donc d'un couplage entre évaporation et écoulement : en remontant le ménisque, l'épaisseur de liquide diminue donc l'évaporation appauvrit ce dernier d'autant plus vite en éthanol, qui s'évapore plus vite que l'eau, instaurant ainsi un gradient de tension de surface.⁽¹⁾ Ce mécanisme est schématisé sur la figure 1.8b. La tension de surface de l'eau étant plus forte que celle de l'éthanol, les contraintes Marangoni tirent le liquide vers la pointe du ménisque et mènent à la formation d'un film qui grimpe jusqu'à un centimètre au-dessus de la surface libre, où il se déstabilise et tombe en larmes.

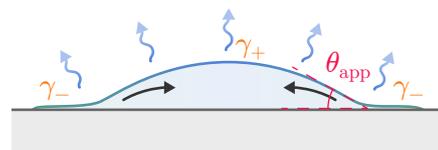
⁽¹⁾Il est généralement admis que lorsque les deux effets Marangoni, thermique et solutal, sont présents, la contribution des gradients de température est négligeable. Dans cet exemple des larmes de vin, d'après Venerus *et al.* [12], il serait possible qu'exceptionnellement, de par les propriétés thermodynamiques particulières du mélange eau – éthanol, le refroidissement de la surface induit par l'évaporation génère des contraintes du même ordre de grandeur que celles générées par les gradients de composition. Cependant, les auteurs supposent une condition d'isolation parfaite entre le verre et le liquide, alors que la diffusivité thermique du verre est légèrement supérieure à celle de l'eau. Avec cette hypothèse, le film constituerait sa propre réserve de chaleur : les zones plus minces se refroidiraient donc plus vite et la tension de surface y serait plus élevée, ce qui induirait au contraire une contrainte Marangoni tirant du ménisque vers le film. Au contraire, en considérant un bon transfert thermique entre le liquide et le verre, le verre jouerait le rôle de réservoir thermique. Comme l'évaporation refroidit l'ensemble de la surface liquide, nous nous attendrions à ce que les

Un effet au goût du jour

Les écoulements Marangoni induits par l'évaporation connaissent un regain d'intérêt depuis quelques années. Déterminer un élément déclencheur est subjectif, mais il peut être associé aux travaux de Cira *et al.* qui ouvrèrent le bal avec des gouttes qui dansent [13]. Indépendamment, l'eau et le propylène glycol mouillent complètement un substrat de verre bien propre. Ainsi une goutte de l'un ou de l'autre s'étale et tentent de recouvrir l'ensemble du substrat. Pourtant, et contre toute attente, une goutte de leur mélange présente un angle de contact non nul, comme illustré sur la figure 1.9a. Plus étonnant encore cette goutte est extrêmement mobile, peut sentir à distance les autres gouttent et se mettre à danser avec elles. Comme à la surface du verre de vin, l'évaporation induit un gradient de composition au niveau de la ligne de contact. Cette fois, c'est le composé de tension de surface la plus élevée, l'eau, qui s'évapore. La tension diminue au niveau de la ligne de contact générant un écoulement Marangoni qui empêche la goutte de s'étaler, comme schématisé sur la figure 1.9b. Le liquide présente donc un angle de contact effectif, qui varie avec l'humidité de l'air. La mobilité extrême de la goutte sur le substrat indique qu'un film mince s'étale autour de la goutte, tiré par les forces moléculaires. Cette étude a été reprise de manière plus quantitative [14, 15] et avec d'autres liquides [16].



a Source : université de Stanford, www.youtube.com/watch?v=ZMsaH6SY4CY.



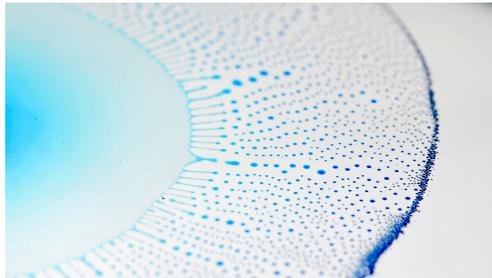
b L'évaporation appauvrit plus rapidement le bord de la goutte en eau que le centre. Ce gradient génère un écoulement Marangoni de la périphérie vers le centre et contracte le liquide en goutte.

Figure 1.9 Gouttes dansantes : des gouttes de mélanges eau – propylène glycol déposées sur un verre propre se mettent à se poursuivre les unes les autres [13].

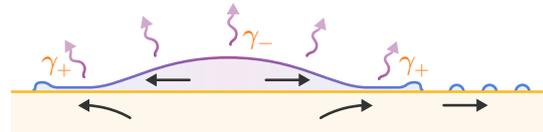
Un autre exemple est le spectacle offert par une goutte d'un mélange eau – alcool posée sur un bain d'huile : la goutte tente de s'étaler mais éclate en une myriade de petites gouttes éjectées à la surface de l'huile [17], comme illustré sur la figure 1.10a. À l'instar des larmes de vin, l'enrichissement en eau à la ligne de contact induit un écoulement

zones les plus minces soient au contraire les moins froides, à cause du flux de chaleur du verre vers le liquide. Le gradient de tension de surface et les contraintes Marangoni induites s'en retrouveraient inversés. Les auteurs utilisent de l'imagerie thermique pour mesurer les gradients de température. Bien que ces mesures montrent que la température est globalement plus basse en haut du film que dans le bain, le profil n'est pas monotone. Notamment, juste au-dessus du ménisque, le gradient est inversé. Ainsi il semblerait que la direction même des contraintes Marangoni dues à la température ne soit pas claire. La quantification faite par les auteurs leur permettant de montrer l'importance des effets thermiques me semble donc peu convaincante.

du cœur vers la périphérie de la goutte. Cependant, l'eau ne mouille pas l'huile donc le front, devenu riche en eau, arrête son avancée. Le liquide s'accumule à la périphérie de la goutte et forme un bourrelet qui se déstabilise et éjecte des gouttelettes, comme schématisé sur la figure 1.10b.



a Source : Le Projet Lutétium, www.youtube.com/leprojetlutetium

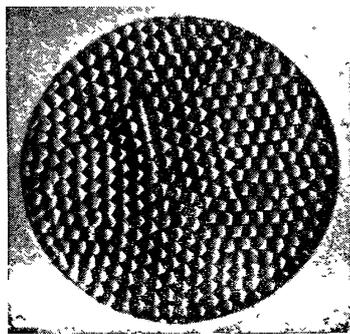


b L'évaporation appauvrit plus rapidement le bord de la goutte en éthanol que le centre. Ce gradient génère un écoulement Marangoni vers la périphérie et mène à la formation d'un bourrelet qui se déstabilise en gouttelettes.

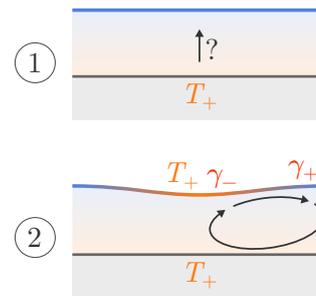
Figure 1.10 Éclatement de Marangoni : une goutte d'un mélange eau – isopropanol déposée à la surface d'un bain d'huile explose en une myriade de petites gouttes [17].

Rouleaux de convection capillaires dans les films

Henri Bénard rapportait au début du XX^e siècle la formation de cellules de convection au sein d'un film mince, de 400 μm à 1 mm, chauffé par dessous [18]. La figure 1.11a présente un des clichés originaux d'Henri Bénard.



a Cliché de la publication historique d'Henri Bénard [18]. Les infimes ondulations de la surface libre sont révélées avec un fort contraste en ne récupérant que les rayons lumineux rasants la surface. Taille réelle.



b Un petit mouvement du fluide du bas vers le haut apporte du liquide chaud en surface, y abaisse la tension de surface, ce qui génère un écoulement Marangoni qui amplifie la perturbation initiale.

Figure 1.11 Convection de Bénard-Marangoni.

Une première explication est proposée en 1916 par Lord Rayleigh [19] grâce à la flottabilité supérieure du liquide chaud. L'instabilité décrite par Lord Rayleigh fut donc nommée Rayleigh-Bénard. Cependant, un demi-siècle plus tard, Pearson [20] met en avant une autre interprétation basée sur les écoulements Marangoni dus aux variations

de température. Il explique qu'aux épaisseurs de films étudiées par Henri Bénard, les effets Marangoni dominent ceux de la flottabilité. Un léger mouvement de fluide de la plaque chauffante vers la surface libre apporte du liquide plus chaud, affaiblissant ainsi la tension de surface et générant une contrainte Marangoni qui tire le fluide radialement vers l'extérieur, comme schématisé sur la figure 1.11b. Si ces contraintes vainquent les contraintes visqueuses, le mouvement initial est amplifié et engendre des rouleaux de convection. Ces deux contraintes se comparent quantitativement grâce au *nombre de Marangoni* Ma :

$$Ma = \frac{\alpha G h^2}{\eta_\ell D} \quad (1.5)$$

où α est la dérivée de la tension de surface avec la température ou la composition, G le gradient vertical de température ou de concentration, h l'épaisseur du film, η_ℓ la viscosité dynamique du liquide et D sa diffusivité thermique ou le coefficient de diffusion du soluté. La condition de développement de l'instabilité se résume à la supériorité du nombre de Marangoni Ma à un nombre critique seuil Ma_c [20].

En rapportant des observations de Cousens, Pearson [20] explique que cette même instabilité serait à l'œuvre lors du séchage de films de peinture, pendant lequel les variations de composition dues à l'évaporation joueraient le rôle du chauffage par dessous. Notons que les expériences de Bénard portent aujourd'hui le nom de Bénard-Marangoni, passant sous silence la paternité de l'explication due à Pearson et non à Marangoni. La description de l'instabilité de Bénard-Marangoni induite par évaporation a été décrite plus en détail par la suite [21–23]. Sobac *et al.* [24] ont très récemment montré que l'organisation spatiale des rouleaux dans l'instabilité de Bénard-Marangoni lors du séchage d'un film contenant des particules se reflète dans les motifs de craquelure une fois le film sec.

Désagrégation de films

Dans les articles sur la décomposition de films par les forces de van der Waals, les auteurs soulignent souvent que la portée de ces forces est limitée à 100 nm [2, 25–27]. La rupture des films de liquides purs non volatils est bien déterminée par les forces de van der Waals, et a lieu lorsque les films atteignent une épaisseur comparable à la portée de ces dernières. Par exemple, Champougny *et al.* expliquent quantitativement la rupture de films tirés verticalement d'un bain d'huile silicone [28].

Au contraire, l'épaisseur à laquelle un film d'un mélange éclate est souvent mesurée d'un micron à quelques centaines de microns. Les interactions de van der Waals ne peuvent pas expliquer la déstabilisation de ces films épais. Kheshgi et Scriven [2] évoquent plusieurs mécanismes pouvant amener un film épais à localement s'affiner jusqu'aux épaisseurs où les forces de van der Waals prendraient le relais, comme représenté sur la figure 1.12. Ils précisent que les gradients de tension de surface pourraient être un des plus communs dans les procédés de revêtement.

Bien plus récemment, Néel et Villiermaux ont décrit la déstabilisation d'une nappe liquide auto-suspendue, sans substrat, sous l'effet d'une perturbation extérieure [29]. L'éthanol s'évaporant d'une goutte à proximité d'une cloche de Savart d'eau vient s'absorber à la surface du film. Le gradient de tension de surface qui en résulte perturbe

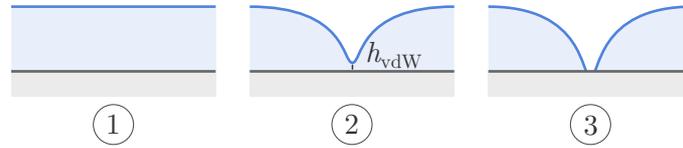


Figure 1.12 Rupture de films épais. Les forces de van der Waals ne peuvent expliquer seules la rupture de films épais ①. Cependant, si d'autres mécanismes amène un film à localement s'affiner suffisamment ②, autour de 100 nm, les forces moléculaires peuvent prendre le relais et rompre le film ③. Schéma reproduit de l'article de Khesghi et Scriven [2]

le film et peut être suffisamment important pour le percer. Champouigny *et al.* ont poursuivi leur étude sur la rupture de films avec des solutions de tensioactifs. Ils ont mis en évidence l'importance de l'évaporation, non sur l'évolution globale du film, mais sur l'épaisseur à la rupture [30]. Ainsi, l'évaporation et la condensation peuvent amener un film à éclater.

1.3 Des films épais mais pas trop

Les films liquides déposés industriellement pour obtenir les revêtements présentés au début du chapitre mesurent typiquement de 1 à 20 μm . Ils sont donc bien trop épais pour subir une instabilité liée aux interactions de van der Waals. La littérature présentée précédemment montre que des écoulements Marangoni, induits par l'évaporation, peuvent perturber la surface d'un film. Cependant, plusieurs questions restent ouvertes.

Longueurs d'onde. La longueur d'onde de l'instabilité de Bénard-Marangoni correspond à la taille des cellules de convection, qui est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur du film [18, 20]. Or les longueurs d'onde observées dans les systèmes tel que celui présenté sur la figure 1.3b sont deux à trois ordres de grandeurs plus grandes que l'épaisseur du film. Il est donc peu probable que l'instabilité de Bénard-Marangoni en soit l'origine. Lorsque le confinement augmente, la longueur d'onde de certaines instabilités s'allonge [31]. Cette transition a déjà été étudiée dans le cas d'instabilités thermo-capillaires [32], mais ne semble pas comprise dans le cas de films se déstabilisant à cause de variations de compositions induites par l'évaporation d'un solvant.

Concentration dans l'épaisseur. Les films étant très minces, l'hypothèse d'une diffusion instantanée sur l'épaisseur du film est tentante. Au contraire, ces variations de concentration sur la hauteur du film sont à l'origine de l'instabilité de Bénard-Marangoni. Élucider le mélange à l'intérieur de ces films minces est l'un des objectifs de cette thèse.

Rupture. Nous pensons que l'instabilité à l'œuvre dans ces films peut mener à la rupture et expliquer l'épaisseur à laquelle un film liquide se rompt. Si l'épaisseur de rupture des films purs non volatils est bien déterminée par les forces de van der Waals, autour de 100 nm, les mécanismes menant à la rupture d'un film épais restent à élucider. Les travaux de Néel ont montré comment une rupture peut être déclenchée sous

l'effet d'une pollution localisée [29]. Cependant, les ruptures spontanées et l'apparition de motifs de désagrégation restent incomprises.

Cicatrisation. Wilson a montré que les écoulements Marangoni induits par l'évaporation pouvaient promouvoir le nivellement de films déposés sur substrat [3]. Une bulle au sommet d'un bain d'eau pure ou d'éthanol pur éclate immédiatement. En revanche, une bulle peut rester plusieurs dizaines de minutes au sommet d'un bain d'un mélange des deux liquides. Pourquoi l'évaporation et les écoulements Marangoni induits tantôt déstabilisent et tantôt cicatrisent les films ?

Un problème original

L'apparition d'instabilités de grandes longueurs d'onde durant le séchage de films liquides de quelques microns ne semble pas pouvoir être expliquée par les forces de van der Waals ou par la convection de Bénard-Marangoni. Le problème industriel de Saint-Gobain appelle donc un nouvel effort de modélisation sur ces phénomènes et offre une piste pour expliquer la rupture des films épais.

Première partie

Désagrégation de films liquides
en évaporation :
trois étapes de modélisation

Chapitre 2

Diffusion transverse rapide : expériences et modèle de lubrification

Dans ce chapitre, une instabilité à grandes longueurs d'ondes de films en évaporation est présentée. Elle est d'abord mise en évidence et caractérisée expérimentalement *via* un système modèle. Un modèle analytique est ensuite développé pour rationaliser les résultats expérimentaux.

Sommaire du chapitre

2.1	Expériences modèles	16
2.1.1	Montage expérimental	16
2.1.2	Observations et mesures	20
2.2	Modèle de lubrification	24
2.2.1	Hypothèses et équations	24
2.2.2	Analyse de stabilité linéaire	31
2.2.3	Discussion des hypothèses	39
2.2.4	Comparaison avec les expériences	44

2.1 Expériences modèles

Les liquides utilisés industriellement présentent une grande variété et complexité de compositions avec notamment des particules, des tensioactifs ou des polymères. La complexité de ces solutions se reflète dans la physique de leur mise en forme et de leur séchage. Par exemple, la présence de particules ou de polymères peut mener à la formation d'une *peau* à la surface des films [33]. Nous simplifions ici le problème en nous focalisant sur des mélanges binaires de liquides simples comme l'eau, l'éthanol ou le propylène glycol. Ces systèmes modèles permettront d'isoler les phénomènes physiques clés que sont l'évaporation et les écoulements Marangoni.

2.1.1 Montage expérimental

Le substrat

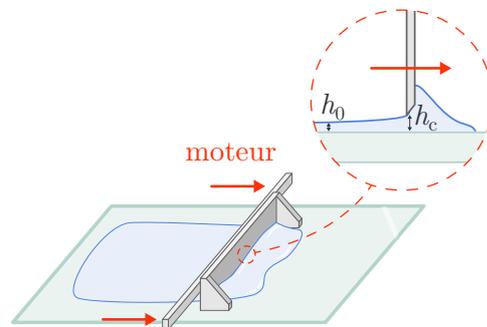
Toutes les expériences ont été effectuées sur du verre propre pour assurer un mouillage total au sens des forces de van der Waals. Le protocole suivi pour laver le verre est l'un de ceux utilisés par les équipes de recherche et développement de Saint-Gobain. Il comporte trois étapes. Le verre est d'abord abrasé avec une poudre d'oxyde de cérium (Cerox) dispersée à 20 % en masse dans l'eau distillée. Le verre est ensuite abondamment rincé à l'eau du robinet pour retirer toute trace de Cerox, puis à l'eau distillée. Le verre est enfin séché à l'azote. Après ce lavage, l'eau distillée mouille complètement le verre, ou du moins présente un angle de contact inférieur à 10° .

Le dépôt

Les films sont étalés au couteau : une lame rigide laissant une petite fente au-dessus du substrat est poussée d'un bout à l'autre de la surface. La lame est fixée sur un support doté de vis micrométriques permettant de régler la hauteur de la fente h_c et donc l'épaisseur h_0 du film étalé. L'ensemble de l'applicateur est présenté sur la figure 2.1. Le modèle utilisé, applicateur micrométrique BYK-Gardner PA-2328, est doté d'une lame de 20,3 cm de large et permet de faire varier la hauteur de la fente de 10 à 3 800 μm , par cran de 10 μm .



a Photographie de l'applicateur.



b Schéma de l'applicateur en utilisation.

Figure 2.1 Les films liquides sont étalés au couteau. Le réglage de la fente entre la lame et le substrat fixe l'épaisseur de liquide déposé h_0 .

L'épaisseur du film n'est cependant pas égale à la hauteur de la fente mais environ à sa moitié, pour les liquides newtoniens, à cause des contraintes visqueuses développées à l'arrière du couteau [34]. Les épaisseurs des films déposés sont reportées en fonction de la hauteur de la fente sur la figure 2.2. Conformément au modèle de Greener *et al.* [34], l'épaisseur ne dépend pas de la vitesse de dépôt. En revanche, le facteur de proportionnalité obtenu entre la hauteur de la fente et l'épaisseur du film est de 0,64, un peu au-dessus de la prédiction théorique de 0,5. C'est pourquoi l'épaisseur sera systématiquement mesurée après dépôt.

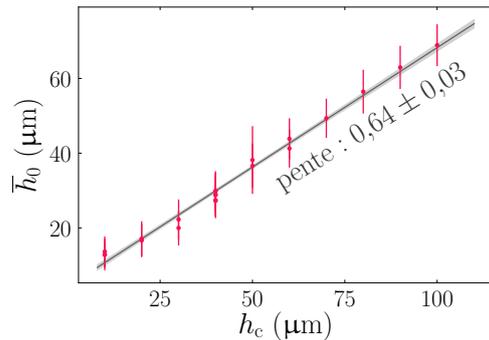
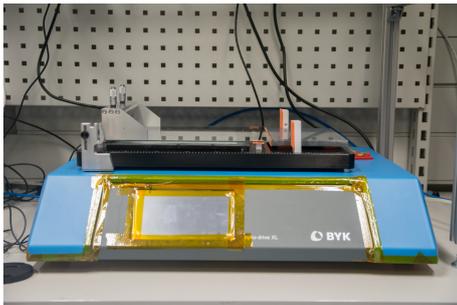


Figure 2.2 Épaisseurs moyennes initiales des films déposés \bar{h}_0 en fonction de la hauteur de la fente du couteau h_c . L'épaisseur est mesurée par *absorbance*, la méthode est présentée au paragraphe suivant. La vitesse des dépôts varie entre 10 et 500 mm/s : les éventuelles différences sont inférieures aux erreurs de mesures.

Ce couteau est poussé par un *tire-film* : un moteur tire un chariot à la vitesse demandée. Sur le modèle utilisé, Byko-drive XL, la vitesse est réglable de 5 à 500 mm/s par cran de 1 mm/s, avec une précision constructeur de 1%. Ce tire-film est présenté sur la figure 2.3a.



a Tire-film.



b Enceinte à contrôle d'humidité.

Figure 2.3 Montage d'étalement de film. **a** Le couteau est poussé à vitesse contrôlée par un tire-film. **b** Le tire-film est placé dans une enceinte à humidité contrôlée.

Les expériences sont réalisées dans une boîte à gants, présentée sur la figure 2.3b. L'humidité y est contrôlée grâce à deux arrivées d'azote, l'une sèche et l'autre saturée en humidité. Un contrôleur ajuste le débit de chacune des deux arrivées d'air pour maintenir l'humidité à la valeur de commande.

Mesurer l'épaisseur

Nous mettons à profit la transparence du verre et des solutions eau – propylène glycol pour mesurer l'épaisseur des films liquides par absorbance en transmission. Cette méthode permet d'accéder à l'épaisseur en temps réel et dans l'ensemble du film, comme représenté sur la figure 2.4.

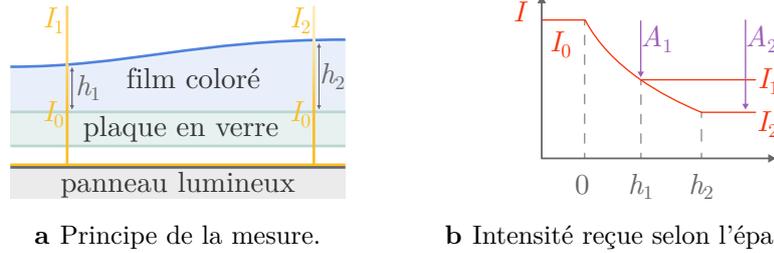


Figure 2.4 Schémas de principe de la mesure d'épaisseur par absorbance. **a** Un panneau lumineux éclaire le film par en dessous. L'intensité émise traverse le verre puis le film liquide. Un colorant est ajouté dans les solutions de sorte à ce que ces dernières absorbent partiellement la lumière. **b** L'absorbance augmentant avec le produit de la concentration par l'épaisseur, l'intensité reçue par la caméra est plus importante là où le film est le plus mince : $I_1 > I_2$.

La loi de Beer-Lambert stipule que l'absorbance à une longueur d'onde donnée A_λ évolue linéairement avec l'épaisseur h et la concentration c d'un soluté absorbant, dans une certaine gamme de concentration :

$$A_\lambda \equiv \log_{10} \frac{I_{0,\lambda}}{I_\lambda} = \varepsilon_\lambda c h$$

où I_λ est l'intensité lumineuse reçue après avoir traversé l'échantillon et $I_{0,\lambda}$ l'intensité émise, c'est-à-dire celle reçue sans l'échantillon. Le pré-facteur ε_λ est l'absorptivité du colorant. Un colorant est donc ajouté dans les solutions. Comme l'absorptivité dépend de la longueur d'onde, la loi de Beer-Lambert ne peut *a priori* pas être appliquée sur l'intensité globale émise par une source de lumière blanche. En pratique, au moins trois solutions sont possibles. La première est d'ajouter sur l'objectif un filtre resserré autour d'une longueur d'onde, mais cela réduit la luminosité et le contraste. La seconde est de déterminer une loi empirique à partir de l'intensité globale. En effet, cette dernière décroît tout de même avec le produit de l'épaisseur par la concentration de manière monotone [35]. Une calibration permet d'établir une relation empirique, non linéaire, mais fonctionnelle. La troisième solution est d'utiliser un colorant dont l'absorptivité dépend peu de la longueur d'onde, c'est-à-dire un colorant noir [36].

Cette dernière option a été choisie : le colorant ajouté est la *nigrosine*, un mélange de molécules solubles dans l'eau qui colore la solution en violet foncé, quasiment noir, et dont l'absorption globale dans le visible est bien linéaire avec l'épaisseur. La calibration de l'absorbance en fonction de l'épaisseur, présentée sur la figure 2.5, donne une absorptivité de 2,24 L/g/nm. Cette valeur relativement proche de celle de Wang *et al.*

qui mesurent 1,96 L/g/nm. Le nom nigrosine étant un nom générique qui regroupe une classe de molécules, il est possible que nous n'utilisons pas le même produit qu'eux.

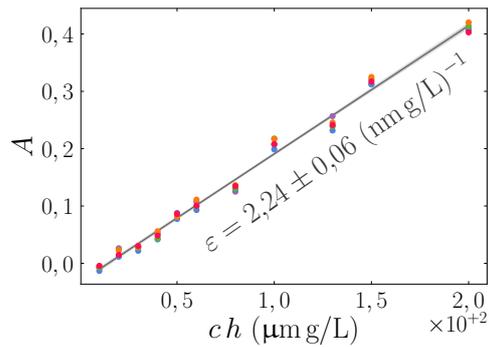


Figure 2.5 Calibration des mesures d'épaisseur. L'absorbance A est tracée en fonction du produit de la concentration c par l'épaisseur h . L'absorptivité ε du colorant est déduite par une régression linéaire. Ces mesures sont effectuées sur des cellules formées de deux lamelles de microscope intercalées de lamelles métalliques d'épaisseurs connues et remplies de la solution. L'erreur sur l'absorbance est inférieure à l'épaisseur des points. En revanche l'erreur du produit ch , qui dépend entre autre de la planéité des lamelles, est difficile à évaluer. Mesures effectuées par Clément Robert.

Wang *et al.* [36] montrent qu'utiliser un colorant noir et ainsi conserver la loi linéaire de Beer-Lambert permet des mesures d'épaisseur plus précises que d'utiliser une loi empirique avec un colorant non noir. Le deuxième avantage de la nigrosine est son faible effet sur la tension de surface : conformément aux résultats de Wang *et al.*, nos mesures effectuées à la goutte pendante⁽¹⁾ n'ont pas permis de différencier la tension de surface de l'eau distillée avec le colorant de celle de l'eau seule. Cependant, des observations qualitatives mettent en évidence le caractère tensioactif du colorant, comme l'aptitude à mousser facilement ou la coalescence non immédiate d'une goutte sur un bain. Nous supposons que l'effet de la nigrosine est négligeable devant celui du propylène glycol. Toutes nos solutions sont préparées à 1 g/L \pm 1 % en nigrosine.

Cette méthode permet d'accéder au produit de la concentration par l'épaisseur en tout point du film. À l'instant initial, la concentration en colorant est connue, donc la mesure de l'absorbance donne l'épaisseur absolue du film. Au fil de l'évaporation, le colorant est conservé, donc il se concentre et la mesure par absorbance ne permet plus de mesurer une épaisseur absolue. Cependant, l'épaisseur absolue initiale puis les variations spatiales relatives au cours de l'expérience sont les deux éléments dont nous avons besoin. Par ailleurs, nous verrons que l'instabilité est rapide devant le temps de séchage du film. La concentration moyenne de colorant évolue donc peu au cours de l'expérience.

Une dalle lumineuse Phlox, modèle LEDW-BL-200/200-SLLUB-Q-1R24, de 20 par 20 cm² est placée sous les plaques en verre. Nous utilisons le panneau lumineux au maximum de sa puissance pour écraser toute autre source de lumière, notamment les néons dont la puissance peut varier lentement dans le temps, en plus de leur fréquence de battement autour de 50 Hz. Des vidéos sont enregistrées avec une caméra IDS, modèle UI-3160CP-C-HQ Rev.2, en 1 200 par 1 200 pixels à 25 images par seconde.

⁽¹⁾Cette méthode est décrite au chapitre 4.

2.1.2 Observations et mesures

Déstabilisation et démoillage

La figure 2.6 regroupe une séquence d’images d’un film d’épaisseur initiale $h_0 = 40 \mu\text{m}$. Un motif de déstabilisation apparaît : des zones plus fines se différencient de zones plus épaisses en quelques dizaines de secondes. En parallèle, le film se rétracte sur les bords et à la périphérie des trous formés au fil de la déstabilisation du film. Ce démoillage est conforme aux études de Cira *et al.* [13] : il n’est pas dû aux forces de Van der Waals — l’eau et le propylène glycol mouillent indépendamment le verre — mais aux gradients de tension de surface induits par l’évaporation. Notre étude se focalise sur la *déstabilisation* du film et non son démoillage. Dans la suite de cette section, une interprétation qualitative de l’instabilité est proposée. Ensuite, les mesures effectuées sur les vidéos pour caractériser l’instabilité sont présentées.

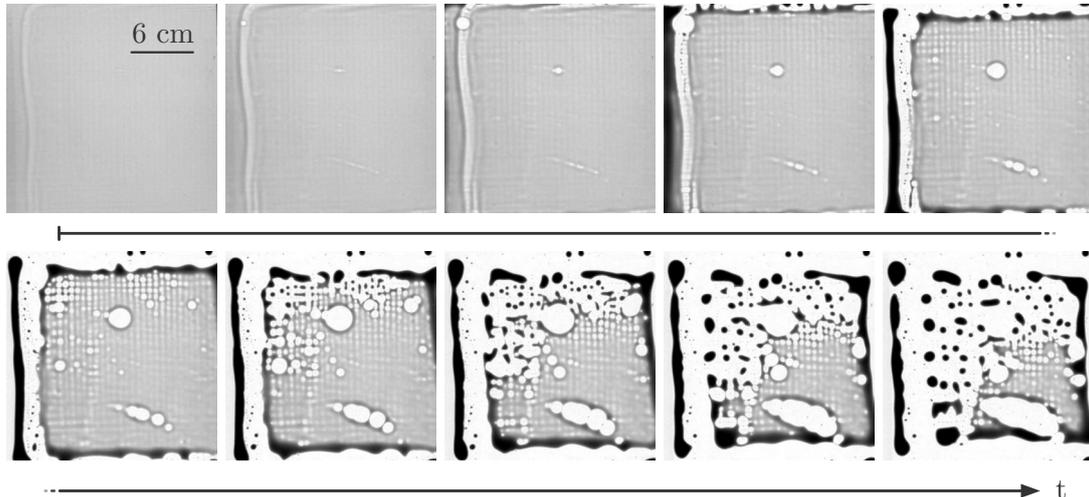


Figure 2.6 Désagrégation d’un film d’un mélange 50 % en masse d’eau et de propylène glycol, d’épaisseur initiale $40 \mu\text{m}$ dans une atmosphère à environ 45 % d’humidité relative. Ces images sont espacées d’un intervalle régulier de 7 s.

Explication qualitative du mécanisme de déstabilisation

Une première explication de la désagrégation du film peut être avancée en se demandant comment une faible fluctuation locale de l’épaisseur peut être *amplifiée* ou au contraire *atténuée*. Dans une zone plus fine, à taux d’évaporation égal, l’évaporation concentre plus *efficacement* le propylène glycol, car le réservoir de liquide est plus petit, comme illustré sur la figure 2.7.

En conséquence, la tension de surface diminue plus vite dans cette zone plus fine et une contrainte Marangoni tire le liquide vers l’extérieur, affinant à nouveau localement le film. Ainsi la perturbation initiale s’est amplifiée, le système est instable : la diminution de l’épaisseur amplifie à nouveau l’*efficacité* de l’évaporation, entretenant les contraintes Marangoni vers l’extérieur. Ce mécanisme est schématisé sur la figure 2.8.

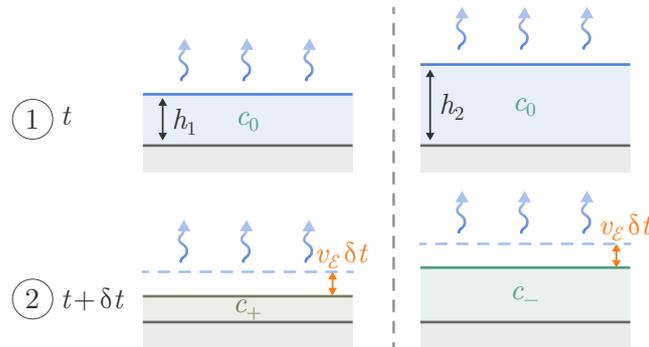


Figure 2.7 Représentation schématique de l'augmentation de l'efficacité de l'évaporation avec la finesse du film. Deux zones initialement à la même concentration c_0 , mais d'épaisseurs différentes h_1 et h_2 , étape ①, et perdant la même quantité de solvant par évaporation, finissent avec des concentrations différentes, étape ② : la proportion de solvant évaporée par rapport à la quantité totale de solvant est plus importante pour le film fin, tandis que le soluté se conserve : il en résulte deux concentrations différentes $c_+ > c_-$.

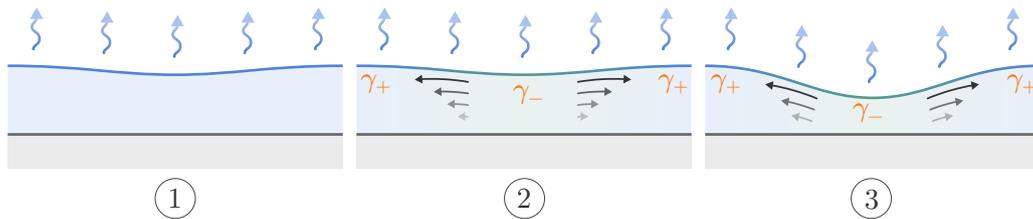


Figure 2.8 Représentation schématique de l'instabilité. Une petite perturbation de l'interface, étape ①, mène l'évaporation à concentrer plus rapidement le film en propylène glycol là où il est le plus mince, étape ②. Le gradient de composition génère une contrainte Marangoni qui emporte le fluide par viscosité vers les zones plus épaisses. La perturbation initiale s'est donc amplifiée, étape ③. Le mécanisme peut se poursuivre jusqu'à la désagrégation du film.

D'autres effets s'opposent à cette instabilité : la diffusion du propylène glycol dans le film l'homogénéise, ce qui atténue les contraintes Marangoni ; la gravité et la pression de Laplace induisent un contre-écoulement dans le film pour l'aplanir. La compétition entre ces différents effets détermine la longueur d'onde du motif de déstabilisation et la vitesse à laquelle il se développe. Les influences de ces différents effets seront quantifiées grâce à un modèle analytique développé dans la section suivante. Dans un premier temps, nous caractérisons l'instabilité par des mesures expérimentales.

Mesures

Grâce aux mesures par absorbance, les vidéos enregistrées sont traduites en cartographie d'épaisseur. Pour obtenir une mesure globale des variations spatiales de l'épaisseur, une transformée de Fourier discrète est opérée sur ces cartographies. Les spectres

ainsi calculés sont intégrés selon l'azimutale pour obtenir des spectres en une dimension, comme ceux présentés sur la figure 2.9.

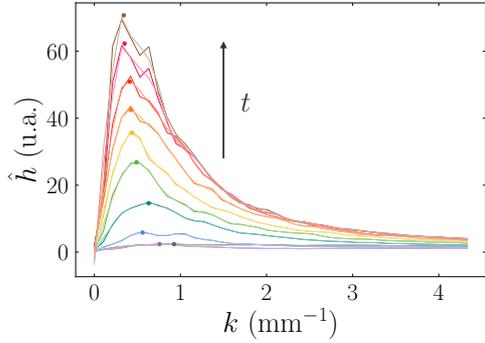
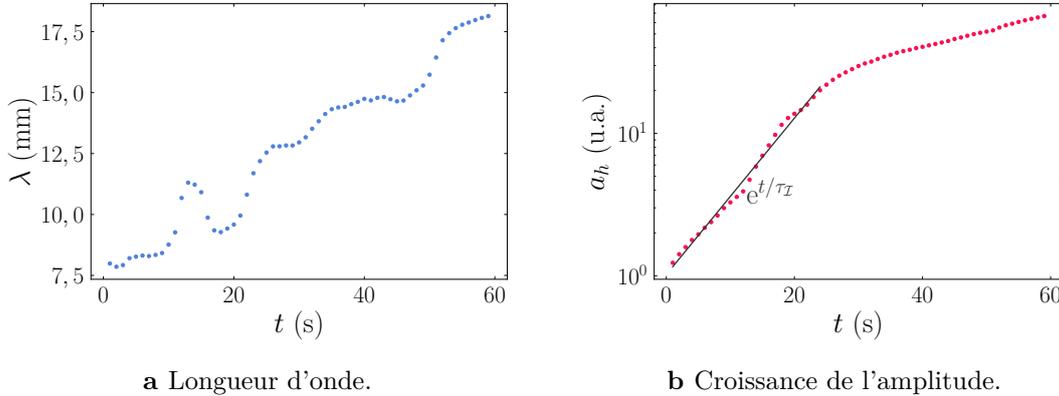


Figure 2.9 Évolution du spectre des variations d'épaisseur au cours de l'instabilité, du violet au marron. Les dix spectres correspondent aux images de la figure 2.6. Les points correspondent à la détection du maximum grâce au filtre de Savitzky-Golay. Donnée pour un film de 40 μm à 45 % d'humidité.

Les spectres obtenus sont parfois trop bruités pour qu'un maximum soit facilement déterminé. Le filtre de Savitzky-Golay [37] est donc appliqué à ces spectres pour les lisser. Le maximum est alors extrait donnant ainsi une mesure de la longueur d'onde et de l'amplitude des variations d'épaisseur. Un exemple de ces mesures est présenté sur la figure 2.10.



a Longueur d'onde.

b Croissance de l'amplitude.

Figure 2.10 Évolution temporelle de **a** la longueur d'onde et **b** l'amplitude des variations d'épaisseur.

L'évolution temporelle de la longueur d'onde reportée sur la figure 2.10a est caractéristique des mesures obtenues : elle croît dans le temps. Cela nous empêche de définir une longueur fixe d'instabilité. Nous pensons que cette croissance est due au percement du film au cours de l'expérience. En effet, l'instabilité ne se développe pas de manière simultanée sur l'ensemble du film. La transformée de Fourier alors calculée à la fois sur des zones en déstabilisation et d'autres où l'instabilité a déjà mené à la formation de gouttes qui s'éloignent les unes des autres. ⁽²⁾ En revanche, l'amplitude des variations

⁽²⁾Réduire la taille de la zone où la transformée de Fourier est calculée de sorte à ne considérer qu'une zone où l'instabilité est simultanée réduit la résolution spectrale de la mesure, qui est déjà limitée. Une alternative à la transformée de Fourier, pour mieux mesurer les longueurs d'onde, serait d'extraire les profils d'épaisseur sur des lignes et leur ajuster des cosinus. Cependant, l'avantage de la transformée de Fourier de sonder toutes les directions à la fois serait perdu.

obtenues par transformée de Fourier évolue bien selon une exponentielle pratiquement jusqu'à la fin de l'instabilité, ce qui nous permet d'extraire un temps caractéristique de croissance τ_I , comme illustré sur la figure 2.10b. Les temps caractéristiques mesurés pour des films d'épaisseur de 10 à 70 μm sont reportés sur la figure 2.11.

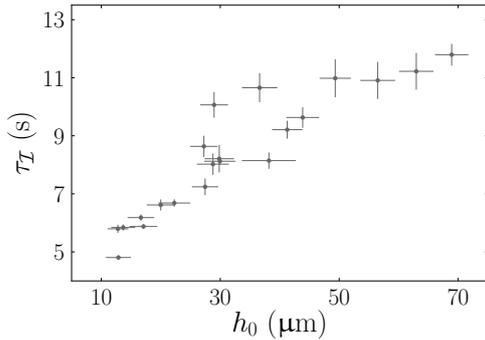


Figure 2.11 Évolution du temps caractéristique de l'instabilité avec l'épaisseur initiale du film. L'erreur sur l'épaisseur est l'écart type obtenu sur l'épaisseur initiale du film. En effet les films ne sont initialement pas parfaitement plans, ce qui amène l'instabilité à se développer à des vitesses différentes en différents points du film. L'erreur sur le temps caractéristique est l'écart quadratique moyen entre les points et l'exponentielle. Mesures réalisées à $45 \pm 5\%$ d'humidité.

Dispersion des mesures. Les mesures des temps caractéristiques sont dispersées. Nous affectons cette dispersion à trois facteurs. Le premier facteur a déjà été évoqué : les films ne sont initialement pas parfaitement plans, ce qui conduit l'instabilité à se développer à des vitesses différentes en différents points du films. Le second facteur est dû à l'adhésion du couteau sur le verre qui induit un effet de *coller-glisser* : le couteau avance alors par à coups, conduisant à la formation de stries et injectant ainsi de l'énergie à des longueurs d'onde qui ne correspondent pas nécessairement à la longueur d'onde la plus instable. L'instabilité se développe alors sur ces longueurs d'onde et le temps caractéristique mesuré est plus lent que celui d'autres expériences qui croissent sur leur longueur d'onde la plus instable. Le troisième facteur est l'apparition de trous dans la seconde après l'étalement du film, bien avant que l'instabilité ne se développe. Ces trous perturbent d'autant plus la mesure que le film est épais. En effet, plus le film est épais, plus l'instabilité est lente donc plus les trous initiaux ont le temps de croître avant que l'instabilité puisse significativement se développer. ⁽³⁾

Cependant, malgré leur dispersion, les mesures indiquent un net ralentissement de l'instabilité avec l'épaisseur du film. Dans la suite du chapitre, un modèle est présenté pour rationaliser cette tendance.

⁽³⁾**Tentatives pour éliminer les défauts.** Les mesures sont perturbées par deux biais expérimentaux : la formation de stries par *coller-glisser* du couteau et la formation de trous dès l'étalement du film. Bien qu'absents lors de tests préliminaires, ces défauts n'ont pas pu être éliminés malgré de nombreuses tentatives. Une première catégorie de tentatives consiste à changer de méthode de dépôt : remplacer le couteau lisse par une barre spiralée, déposer le film par atomisation liquide ou par enduction laminaire. Avec les deux dernières méthodes, il n'y a pas de *coller-glisser* puisqu'il n'y a pas de contact entre l'appareil de dépôt et le substrat. Cependant, d'autres défauts s'ajoutaient. Une deuxième catégorie consiste à travailler dans des conditions plus propres : réaliser les expériences en salle blanche, filtrer les solutions à 5 μm , utiliser d'autres protocoles pour laver et sécher le verre, ou en faisant des expériences sur du polyester, dont l'énergie de surface est plus faible que le verre. Aucune de ces tentatives n'a été fructueuse, mais les résultats expérimentaux obtenus illustrent tout de même bien l'instabilité.

2.2 Modèle de lubrification

Dans cette section, un modèle est développé pour rationaliser quantitativement les observations expérimentales. Les hypothèses sous-tendant le modèle sont exposées. Certaines sont directement soutenues par les observations expérimentales, mais la plupart sont justifiées *a posteriori*. Ces hypothèses permettent d'établir des équations simples traduisant les principes de conservation de matière et de quantité de mouvement. Ensuite la stabilité du système d'équations obtenu est étudiée. Enfin les hypothèses sont discutées.

Par convention, nous nommons *solvant* le composé le plus volatil, l'eau dans les expériences, et *soluté* le moins volatil, le propylène glycol dans les expériences, que nous supposons non volatil.

2.2.1 Hypothèses et équations

Le modèle est développé uniquement en *deux dimensions* alors que l'instabilité réelle est tridimensionnelle. Cependant, les instabilités de films en trois dimensions peuvent souvent se décrire comme la superposition de modes en deux dimensions [38, 39]. Nous espérons donc capturer l'essentiel de la physique de l'instabilité malgré cette simplification.

Les films étant très minces, nous pouvons utiliser une approximation de type *lubrification*. Guidés par les observations expérimentales, nous supposons que la longueur d'onde λ , qui correspond à l'échelle horizontale sur laquelle varient les différents champs, est grande devant l'épaisseur du film h : $\lambda \gg h$. La première conséquence est que les pentes à la surface du film sont faibles, c'est-à-dire que la dérivée spatiale de l'épaisseur est petite devant l'unité : $\partial_x h \sim h/\lambda \ll 1$, où x est l'axe horizontal. Plus généralement, pour un champ c qui varie sur la même amplitude δc horizontalement, sur une longueur d'onde λ , et verticalement, sur l'épaisseur du film h , le gradient horizontal $\partial_x c \sim \delta c/\lambda$ est petit devant le gradient vertical $\partial_y c \sim \delta c/h$. Comme l'expliquent Oron *et al.* [40], cette hypothèse de *grandes longueurs d'onde* permet de nombreuses simplifications.

L'état du film se décrit avec la position de l'interface $h(x, t)$ et les champs de concentration $c(x, y, t)$ et de vitesse $\mathbf{u}(x, y, t)$. Pour obtenir un système complet d'équations, nous établissons trois bilans : quantité de mouvement, masse de liquide et masse de soluté. Ces trois bilans sont schématisés sur la figure 2.12.

Quantité de mouvement

Le film étant mince et l'écoulement lent, nous supposons que l'inertie est négligeable devant les contraintes visqueuses. Cette hypothèse sera quantifiée *a posteriori*. Nous partons donc des équations de Stokes pour un écoulement incompressible :

$$\nabla p = \eta_\ell \Delta \mathbf{u} + \rho_\ell \mathbf{g} \quad \text{et} \quad \nabla \cdot \mathbf{u} = 0$$

où p est la pression, \mathbf{u} le champ de vitesse, ρ_ℓ la masse volumique du liquide, η_ℓ sa viscosité et \mathbf{g} l'accélération de pesanteur. Cette écriture des équations de Stokes suppose un liquide de viscosité et de masse volumique uniformes, ce qui n'est pas exact

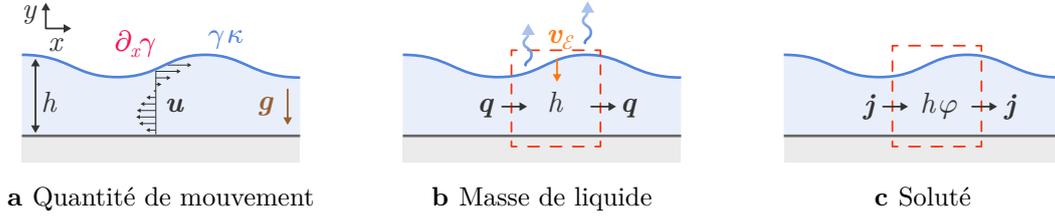


Figure 2.12 Représentation des trois bilans à la base du modèle.

Notations. x et y sont les axes horizontal et vertical, orienté vers le haut, h l'épaisseur du film, \mathbf{u} le champ de vitesse, γ la tension de surface, κ la courbure de l'interface, \mathbf{g} l'accélération de pesanteur, q le débit volumique de liquide, v_ε la vitesse d'évaporation, φ la fraction massique de soluté et \mathbf{j} le flux massique de soluté. L'encadré rouge représente le volume de contrôle sur lequel les bilans de matière sont effectués.

pour notre mélange binaire. Nous validerons cette hypothèse en évaluant les gradients de composition.

Un bilan de quantité de mouvement sur un élément de surface permet d'établir la continuité du tenseur des contraintes $\boldsymbol{\sigma}$ (A.12), comme le montre l'annexe A.2.2, page 169 :

$$[[\boldsymbol{\sigma}]] \mathbf{n} = -\gamma \kappa \mathbf{n} + \nabla_S \gamma - p_R \mathbf{n} \quad (2.1)$$

où $[[\boldsymbol{\sigma}]]$ est le saut de contrainte de part et d'autre de l'interface, ∇_S le gradient surfacique, \mathbf{n} le vecteur normal à cette dernière et κ la courbure, avec $\kappa = \nabla \cdot \mathbf{n}$. Cet équilibre fait apparaître trois contraintes actives à l'interface : la *pression de Laplace*, la *contrainte Marangoni* et la *pression de recul de vapeur* p_R . En s'évaporant, le solvant se dilate, ce qui génère un écoulement dans la vapeur, appelé *courant de Stefan*, qui en retour exerce une pression à la surface du liquide [41].

Nous supposons que l'équilibre de la contrainte (2.1) se réduit à un saut de pression, égal à la pression de Laplace, et à l'équilibre de la contrainte Marangoni avec la contrainte visqueuse tangentielle dans le liquide. Cela revient à négliger le saut de contrainte visqueuse normale, la contrainte visqueuse tangentielle dans l'air et la pression de recul. De plus, nous supposons une absence de glissement au substrat. Les trois conditions aux limites, représentées sur la figure 2.12a, s'écrivent donc :

$$\mathbf{u}(x, 0, t) = \mathbf{0}, \quad p(x, h, t) \approx p_0 + \gamma \kappa \quad \text{et} \quad \eta_\ell \partial_y u \Big|_h \approx \partial_x \gamma$$

où h est l'épaisseur du film et p_0 la pression atmosphérique : tous les effets aérodynamiques sont négligés. La courbure s'écrit en fonction de l'épaisseur de film : $\kappa = -\partial_x^2 h (1 + \partial_x h)^{-3/2}$.

Grâce à ces conditions aux limites, les équations de Stokes sont intégrées. Nous notons u et v les composantes du champ de vitesse selon les axes horizontal x et vertical y , orienté vers le haut. L'hypothèse des grandes longueurs d'onde nous amène à négliger les gradients horizontaux devant les gradients verticaux pour le champ de vitesse :

$$\eta_\ell \partial_y^2 u = \partial_x p^* \quad \text{et} \quad \eta_\ell \partial_y^2 v = \partial_y p^* \quad \text{avec} \quad p^* \equiv p + \rho_\ell g y$$

où p^* est une pression réduite qui inclut la pression hydrostatique. L'équation sur v s'intègre directement selon y :

$$\eta_\ell \left(\partial_y v \Big|_h - \partial_y v \right) = p^*(h) - p^* \quad \text{donc} \quad p^* = p^*(h) + \eta_\ell \left(\partial_y v - \partial_y v \Big|_h \right)$$

L'expression de la pression réduite p^* est injectée dans l'équation sur u :

$$\eta_\ell \left[\partial_y^2 u + \partial_x \left(\partial_y v \Big|_h - \partial_y v \right) \right] = \partial_x [p^*(h)] \quad (2.2)$$

L'équation d'incompressibilité, $\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$, donne $\partial_x u = -\partial_y v$. Ainsi, dans l'équation (2.2), les termes en $\partial_{xy}^2 v = -\partial_x^2 u \sim u/\lambda^2$ sont négligeables devant celui en $\partial_y^2 u \sim u/h_0^2$, par hypothèse de grandes longueurs d'onde. L'équation (2.2) peut alors être intégrée deux fois successivement selon l'axe y en utilisant les deux conditions aux limites sur le champ de vitesse u :

$$u(x, y, t) = \frac{y}{\eta_\ell} \left[\partial_x \gamma - \left(h - \frac{1}{2} y \right) \partial_x [p^*(h)] \right] \quad \text{avec} \quad p^*(h) = p_0 + \gamma \kappa + \rho_\ell g h \quad (2.3)$$

Le débit volumique par unité de longueur q ⁽⁴⁾ est obtenu en intégrant une troisième fois selon y :

$$q(x, t) = \int_0^h u \, dy = \frac{h^2}{\eta_\ell} \left[\frac{1}{2} \partial_x \gamma - \frac{h}{3} \partial_x (\rho_\ell g h + \gamma \kappa) \right] \quad (2.4)$$

Conservation de la masse

Nous obtenons une équation de conservation de la masse en établissant un bilan sur toute la hauteur du film, comme schématisé sur la figure 2.12b. Comme précédemment, nous supposons la masse volumique constante et uniforme, le bilan de masse revient donc à un bilan de volume. Sur une tranche du film de largeur dx pendant un temps dt , ce bilan fait apparaître le débit volumique $q(x, t)$ à gauche et $q(x + dx, t)$ à droite de la tranche, ainsi que la perte de solvant par **évaporation** :

$$h(t + dt) dx = h(t) dx + q(x) dt - q(x + dx) dt - v_\mathcal{E} ds dt$$

où $v_\mathcal{E}$ est la vitesse d'évaporation et ds la longueur curviligne du petit élément d'interface sur la tranche. Au premier ordre en $\partial_x h$, le bilan s'écrit :

$$\partial_t h = -\partial_x q - v_\mathcal{E} \quad \text{puisque} \quad ds = \sqrt{1 + (\partial_x h)^2} dx \approx dx \quad (2.5)$$

Vitesse d'évaporation

Maxwell puis Langmuir [42, 43] ont montré que l'évaporation était essentiellement déterminée par la diffusion de la vapeur de solvant dans l'air. La vitesse d'évaporation

⁽⁴⁾Le modèle étant en deux dimensions, le problème est supposé invarient dans la troisième dimension et les débits dont il est question dans les chapitres 2 à 5 sont par unité de longueur dans cette troisième dimension.

est donnée par un bilan de masse à l'interface et correspond à la quantité de solvant qui diffuse au loin :

$$\rho_l \mathbf{v}_\mathcal{E} = D_{a,s} \nabla c_{a,s}$$

où les indices s et a indiquent respectivement qu'il s'agit du solvant dans l'air, $D_{a,s}$ est le coefficient de diffusion de la vapeur de solvant dans l'air et $c_{a,s}$ sa concentration massique. Dans ce bilan, nous avons négligé les *courants de Stefan* : ces écoulements emportent par convection les vapeurs de solvant et participent à l'évaporation. La vitesse d'évaporation est donc le résultat de deux contributions : celle de la diffusion de la vapeur au loin de l'interface et celle des courants de Stefan. L'annexe A.2 montre que la contribution relative de ces derniers est directement *égale* à la fraction massique de solvant dans l'air. Ainsi, proche de l'ébullition, lorsque que la vapeur est constituée essentiellement du solvant, ces écoulements prédominent sur le transport diffusif. À l'inverse, à température ambiante, pour l'eau, ils sont largement négligeables. Ce bilan peut être écrit en terme d'humidité relative \mathcal{H} :

$$\mathbf{v}_\mathcal{E} \approx \text{Pe}_a D_{a,s} \nabla \mathcal{H} \quad \text{avec} \quad \mathcal{H} \equiv \frac{c_{a,s}}{c_{\text{sat}}^*} \quad \text{et} \quad \text{Pe}_a \equiv \frac{c_{\text{sat}}^*}{\rho_l} \quad (2.6)$$

où Pe_a est le rapport de la *concentration massique en vapeur à saturation* du solvant pur c_{sat}^* et de sa masse volumique *liquide* ρ_l . Ce ratio est noté Pe_a , car il correspond aussi au nombre de Péclet qui compare le recul de l'interface et la diffusion dans la vapeur, comme le montre l'équation ci-dessus.

La vapeur est supposée être à l'équilibre thermodynamique avec son liquide juste à l'interface. Poulard *et al.* [44] discute cette hypothèse en remarquant que pendant le temps d'échange des molécules à l'interface, de l'ordre de 10^{-10} s, les molécules diffusent sur une centaine de nanomètres. Ainsi tant que les gradients de vapeur s'établissent sur des distances grandes devant ces 100 nm, l'équilibre de la vapeur avec son liquide peut être considéré comme immédiat.

La concentration d'équilibre, ou de *saturation*, de la vapeur c_{sat} dépend de la composition du liquide et de la température. Nous négligeons la dépendance avec la température, tout comme pour la tension de surface, et supposons que la dépendance avec la composition suit la *loi de Raoult* [45] : la concentration de saturation varie linéairement avec la fraction molaire du solvant dans le liquide φ_s^n :

$$c_{\text{sat}} = c_{\text{sat}}^* \varphi_s^n \quad \text{ou} \quad \mathcal{H}_{\text{sat}} = \varphi_s^n \quad (2.7)$$

où c_{sat}^* est la concentration de vapeur saturante du solvant pur. Cette loi découle de l'équilibre des potentiels chimiques du solvant en phase liquide et vapeur, en supposant des mélanges idéaux, hypothèse faible pour les gaz, mais forte pour les liquides. Comme la composition du liquide est quantifiée dans le modèle par la fraction *massique* du *soluté* φ , la fraction *molaire* de *solvant* φ_s^n est exprimée en fonction de φ

$$\varphi_s^n \equiv \frac{c_s^n}{c_s^n + c^n} = \frac{c_s/M_s}{c_s/M_s + c/M} = \frac{c_s}{c_s + \mu c} = \frac{1 - \varphi}{1 - \varphi + \mu \varphi} \quad \text{avec} \quad \mu \equiv \frac{M_s}{M}$$

où c_s^n et c^n sont les concentrations *molaires*, c_s et c les concentrations *massiques* du solvant et du soluté et μ le ratio des masses molaires du solvant M_s et du soluté M .

Cette relation permet d'exprimer la loi de Raoult (2.7) en terme de la fraction massique du soluté φ :

$$\mathcal{H}_{\text{sat}} = \varphi_s^n = \frac{1 - \varphi}{1 + (\mu - 1)\varphi} \quad \text{avec} \quad \mu \equiv \frac{M_s}{M} \quad (2.8)$$

Dans ce modèle de lubrification, nous ne voulons pas résoudre le transport de la vapeur dans l'air. Nous le modélisons donc par une loi simple pour l'évaporation, qui ne conserve que la dépendance avec la composition. En loi d'échelle, la vitesse d'évaporation (2.6) s'écrit :

$$v_{\mathcal{E}} \sim \text{Pe}_a D_a \frac{\mathcal{H}_{\text{sat}} - \mathcal{H}_{\infty}}{\mathcal{L}_A} = v_{\mathcal{E}}^* (\mathcal{H}_{\text{sat}} - \mathcal{H}_{\infty}) \quad \text{avec} \quad v_{\mathcal{E}}^* \equiv \frac{\text{Pe}_a D_a}{\mathcal{L}_A}$$

où \mathcal{L}_A est une longueur aérodynamique entre l'interface, qui est à saturation, et l'atmosphère ambiante, dont l'humidité est supposée constante et égale à \mathcal{H}_{∞} . Cette longueur de couche limite cache différents écoulements : une circulation d'air imposée par l'expérimentateur ; les *écoulements de Grashof* [46], dus à la densité inférieure de la vapeur d'eau ; ou par les écoulements Marangoni eux-mêmes, également générés dans la vapeur. Elle cache donc une physique riche que nous ne tentons pas d'explicitier. Nous supposons simplement qu'elle ne varie pas significativement au cours d'une expérience donnée. Nous notons $v_{\mathcal{E}}^*$ la vitesse d'évaporation du solvant pur dans une atmosphère complètement sèche.

En utilisant la loi de Raoult (2.8), la vitesse d'évaporation s'écrit donc :

$$v_{\mathcal{E}}(\varphi) \approx v_{\mathcal{E}}^* \left[\frac{1 - \varphi}{1 + (\mu - 1)\varphi} - \mathcal{H}_{\infty} \right] \quad (2.9)$$

Transport du soluté et hypothèse de diffusion transverse immédiate

La tension de surface dépend de la composition du liquide, c'est cette dépendance qui induit des gradients de tension de surface et la contrainte Marangoni dans l'équation (2.4). Le transport des espèces et l'écoulement sont donc couplés.

La composition est quantifiée par la fraction massique⁽⁵⁾ de soluté φ . La contrainte Marangoni σ_{Ma} est réécrite comme une dérivée de la composition :

$$\sigma_{\text{Ma}} = \partial_x \gamma = \partial_{\varphi} \gamma \partial_x \varphi|_h$$

Nous négligeons par ailleurs la dépendance de la tension de surface avec la température. La contribution des gradients de température sera évaluée à posteriori. Cependant, nous pouvons déjà motiver cette approximation par le fait que les films d'eau pure ne se déstabilisent pas.

D'autre part, nous supposons que la diffusion *transverse* du soluté, à travers la section de la couche liquide, est *immédiate*, c'est-à-dire rapide devant l'instabilité. De toutes les approximations faites dans le développement de ce modèle, cette hypothèse est sans doute la plus en limite de validité et sera discutée par la suite. Elle permet de considérer la concentration uniforme sur l'épaisseur du film.

⁽⁵⁾La fraction massique présente l'avantage d'être à la fois une *fraction* et d'être directement liée à la concentration massique. L'annexe A.1 explique pourquoi ce choix est judicieux.

Le bilan de soluté sur une tranche du film équilibre l'évolution de la quantité de soluté avec les flux de convection et de diffusion latérale :

$$[\varphi h](t + dt) dx = [\varphi h](t) dx + [\varphi q - D_\ell h \partial_x \varphi](x) dt - [\varphi q - D_\ell h \partial_x \varphi](x + dx) dt$$

ainsi $\partial_t(h\varphi) = -\partial_x(\varphi q - D_\ell h \partial_x \varphi)$ (2.10)

où D_ℓ est le coefficient de diffusion du soluté dans le film, que nous supposons uniforme.

Équations sans dimension

Les bilans de quantité de mouvement (2.4), de masse globale de liquide (2.5) et de soluté (2.10) ont mené à trois équations :

$$q = \frac{h^2}{\eta_\ell} \left[\frac{1}{2} \partial_\varphi \gamma \partial_x \varphi - \frac{h}{3} \partial_x (\rho_\ell g h + \gamma \kappa) \right] \quad (2.11a)$$

$$\partial_t h = -\partial_x q - v_\mathcal{E} \quad (2.11b)$$

$$\partial_t(h\varphi) = -\partial_x(\varphi q - D_\ell h \partial_x \varphi) \quad (2.11c)$$

Nous faisons le choix d'adimensionner les longueurs par l'épaisseur initiale h_0 , les vitesses par la vitesse capillaire v_γ . L'échelle de temps s'en déduit :

$$\ell_0 \equiv h_0, \quad v_\gamma \equiv \frac{\gamma_0}{\eta_\ell}, \quad \tau_0 \equiv \frac{h_0 \eta_\ell}{\gamma_0}$$

où γ_0 est la tension de surface initiale.

Avec ce choix d'adimensionnement, le système d'équation (2.11) s'écrit :

$$\tilde{q} = -\tilde{h}^2 \left[\frac{1}{2} \alpha \varphi' + \frac{1}{3} \tilde{h} (\text{Bo} \tilde{h} + \tilde{\gamma} \tilde{\kappa})' \right] \quad (2.12a)$$

$$\dot{\tilde{h}} = -\tilde{q}' - \tilde{v}_\mathcal{E} \quad (2.12b)$$

$$(\dot{\tilde{h}} \varphi) = -(\varphi \tilde{q} - \tilde{D}_\ell \tilde{h} \varphi')' \quad (2.12c)$$

Les points et les apostrophes notent les dérivées temporelles et spatiales par rapport aux variables adimensionnées \tilde{t} et \tilde{x} . Les paramètres qui découlent directement d'une grandeur dimensionnée sont ornés d'un tilde. Deux paramètres adimensionnés reçoivent une notation propre : l'*assouplissement* α , qui quantifie la variation relative de la tension de surface avec la composition, et le nombre de Bond Bo.

$$\alpha \equiv -\frac{1}{\gamma_0} \partial_\varphi \gamma \quad \text{et} \quad \text{Bo} \equiv \frac{\rho_\ell g h_0^2}{\gamma_0}$$

Nous choisissons de définir l'assouplissement α avec le signe moins de sorte à ce qu'il soit positif pour le mélange eau – propylène glycol.

Moteur de l'instabilité : lecture physique du système d'équations

Avant d'analyser mathématiquement la stabilité de ce système d'équations, je propose d'en faire une lecture physique en analysant tour à tour chacune de ces équations.

La première équation (2.12a) traduit l'équilibre des contraintes au sein du film. La tension de surface diminue avec la concentration de propylène glycol. La contrainte Marangoni génère donc un écoulement dans le sens inverse du gradient de sa concentration. C'est le premier élément du moteur de l'instabilité. La gravité et la pression de Laplace entraînent des écoulements contre les gradients de hauteur et de courbure et tendent donc à contrer l'instabilité.

La deuxième équation (2.12b) traduit principalement l'incompressibilité du fluide : les écoulements dans le film induisent des variations de hauteur, pouvant amener le film à se déstabiliser ou à se cicatrifier en fonction de la direction de ces écoulements. De plus, la hauteur diminue à mesure que le liquide s'évapore. La dépendance de la vitesse d'évaporation avec la composition ajoute un petit effet stabilisant : la diminution de l'épaisseur due à l'évaporation est plus faible dans les zones les plus concentrées. Cependant, les expériences montrent que la déstabilisation du film est rapide devant son séchage. Il est donc vraisemblable que l'effet des variations de vitesse d'évaporation sur les variations d'épaisseur soit négligeable.

La troisième équation est difficile à lire telle qu'écrite en (2.12c). En distribuant les dérivées et en injectant l'équation (2.12b) pour éliminer la dérivée du débit, nous obtenons une équation d'évolution pour la composition φ :

$$\tilde{h} \dot{\varphi} = \varphi \tilde{v}_E - q \varphi' + (\tilde{D} \tilde{h} \varphi')' \quad (2.13)$$

La diffusion latérale du soluté homogénéise sa concentration et donc tend à stabiliser le film. En considérant un écoulement Marangoni allant à l'inverse des gradients de concentration du soluté, le terme d'advection $-q \varphi'$ homogénéise également le film.⁽⁶⁾ Cependant, dans le cadre de l'analyse linéaire développée ci-après, ce terme est du deuxième ordre car il est le produit de deux perturbations. Il est donc négligé. Le terme lié à l'évaporation $\varphi \tilde{v}_E$ concentre le soluté d'autant plus que le film est déjà concentré ou que le film est mince : c'est le deuxième élément du moteur de l'instabilité.

Pour résumer, une zone plus mince ou plus concentrée se concentre plus vite par évaporation, ce qui génère des écoulements Marangoni qui partent de cette zone, l'aminçant en retour, ce qui entretient à nouveau l'augmentation de la concentration du soluté par l'évaporation. Au contraire la diffusion latérale, la pression de Laplace et la gravité stabilisent le film en homogénéisant la composition ou l'épaisseur.

⁽⁶⁾Contre-intuitivement, ce terme est toujours positif, puisque l'écoulement va à l'opposé des gradients de composition. Physiquement, ce terme traduit le transport du soluté depuis les creux, où il est concentré, vers le reste du film. Partout dans le film, il s'agit d'un apport de liquide plus concentré, qui se traduit par un terme *source* d'augmentation de la concentration. Bien qu'il soit toujours positif, ce terme ne remet pas en cause de la conservation globale du soluté et correspond bien à un terme de mélange. En effet, ce terme compense la diminution du volume des zones les plus concentrées, les creux, en transportant du soluté vers le reste du film.

Dans la suite de ce chapitre, nous omettrons les tildes, tout en faisant référence aux grandeurs sans dimension.

2.2.2 Analyse de stabilité linéaire

Le système d'équations qui décrit l'évolution du film liquide (2.12) est constitué de trois équations aux dérivées partielles, du premier ordre en temps et du troisième ordre en espace, couplées et non-linéaires. Comme l'objectif de ce modèle est de déterminer si des petites perturbations dans le film croissent ou s'atténuent, nous en tirons parti en linéarisant les équations autour d'un état de référence homogène. Cette opération mènera à un système d'équations linéaires portant directement sur les perturbations. L'étude de l'évolution temporelle de ces perturbations permettra alors de prédire la longueur d'onde et le taux de croissance de l'instabilité.

État de référence

La première étape consiste à déterminer l'état de référence, c'est-à-dire l'évolution temporelle du système homogène sans perturbation. Les grandeurs associées à cet état sont indicées de la lettre R. Sans variation spatiale, le système d'équations se réduit à une diminution d'épaisseur, indépendante de l'abscisse x :

$$q_R = 0, \quad \dot{h}_R = -v_{\mathcal{E}}(\varphi = \varphi_R) \quad \text{et} \quad \varphi_R(t) h_R(t) = (\varphi_R h_R)(0) = \varphi_0$$

donc
$$\dot{h}_R = -v_{\mathcal{E}}\left(\varphi = \frac{\varphi_0}{h_R(t)}\right) = v_{\mathcal{E}}^* \left[\frac{1 - \frac{\varphi_0}{h_R}}{1 + (\mu - 1) \frac{\varphi_0}{h_R}} - \mathcal{H}_{\infty} \right]$$

où nous avons utilisé l'expression (2.9) qui lie la vitesse d'évaporation à la composition. Cette équation différentielle s'intègre entre $t = 0$ et t pour donner une expression implicite de l'épaisseur de référence h_R :

$$h_R + \frac{\varphi_0 \mu}{1 - \mathcal{H}_{\infty}} \ln \left[\frac{h_R - \Phi}{1 - \Phi} \right] = 1 - v_{\mathcal{E}}^* (1 - \mathcal{H}_{\infty}) t \quad (2.14)$$

avec
$$\Phi = \varphi_0 \left(1 + \mu \frac{\mathcal{H}_{\infty}}{1 - \mathcal{H}_{\infty}} \right)$$

Pour un liquide pur, la fraction de soluté est nulle $\varphi_0 = 0$: l'expression (2.14) devient explicite et nous retrouvons directement l'évolution linéaire attendue avec une vitesse d'évaporation constante.

Perturbations

Les variables du système d'équations sont décomposées en une composante de référence et une fluctuation autour de cette référence :

$$h(t, x) = h_R(t) + \delta h(t, x) \quad \text{et} \quad \varphi(t, x) = \varphi_R(t) + \delta \varphi(t, x)$$

Le débit q a une référence nulle, c'est donc déjà une perturbation. Nous faisons une décomposition modale des trois perturbations :

$$\delta h(t, x) = \nu(t) e^{ikx}, \quad \delta \varphi(t, x) = \psi(t) e^{ikx}, \quad q(t, x) = \xi(t) e^{ikx}$$

où k est le vecteur d'onde de la perturbation, et ν , ψ et ξ les *amplitudes des perturbations*. En injectant ces décompositions dans le jeu d'équations (2.12), nous obtenons des équations sur ces perturbations. ⁽⁷⁾

Les équations sont linéarisées en supposant que les perturbations en épaisseur et en composition sont petites devant les valeurs de références. Cette approximation n'est plus valide à la fin de l'expérience où les variations d'épaisseur atteignent l'épaisseur du film puisque le film se perce. Faire cette hypothèse revient donc à se placer aux *temps courts*. Une fois le système d'équation écrit au premier ordre pour chaque perturbation, le débit est remplacé dans les première et troisième équations en utilisant la deuxième :

$$\begin{aligned} \dot{\nu} &= \beta(\varphi_{\text{R}}) v_{\mathcal{E}}(\varphi_{\text{R}}) \psi - h_{\text{R}}^2 k^2 \left[\frac{1}{2} \alpha \psi + \frac{1}{3} h_{\text{R}} \left(\text{Bo} + \gamma_{\text{R}} k^2 \right) \nu \right] \\ h_{\text{R}} \dot{\psi} &= - \left[(\beta(\varphi_{\text{R}}) \varphi_{\text{R}} - 1) v_{\mathcal{E}}(\varphi_{\text{R}}) + D_{\ell} h_{\text{R}} k^2 \right] \psi - \frac{\varphi_{\text{R}}}{h_{\text{R}}} v_{\mathcal{E}}(\varphi_{\text{R}}) \nu \\ \text{avec } \beta(\varphi) &= - \frac{1}{v_{\mathcal{E}}(\varphi)} \partial_{\varphi} v_{\mathcal{E}} \Big|_{\varphi} = \frac{\mu}{[1 + (\mu - 1) \varphi] [1 - \varphi - \mathcal{H} (1 + (\mu - 1) \varphi)]} \end{aligned}$$

β quantifie la variation relative de la vitesse d'évaporation avec la fraction du soluté, tout comme α quantifie la variation relative de la tension de surface.

Le système s'est réduit à deux équations différentielles du premier ordre couplées, avec des coefficients variables, puisque l'état de référence dépend du temps.

Séparation des échelles de temps

À temps courts devant le temps d'évaporation $\tau_{\mathcal{E}} = v_{\mathcal{E}}(\varphi_0)^{-1}$, l'évolution temporelle de l'état de référence s'écrit :

$$\begin{aligned} h_{\text{R}}(t \ll \tau_{\mathcal{E}}) &\approx 1 + \dot{h}_{\text{R}} \Big|_{t=0} t = 1 - v_{\mathcal{E}}(\varphi_0) t \approx 1 \\ \varphi_{\text{R}}(t \ll \tau_{\mathcal{E}}) &\approx \varphi_0 + \dot{\varphi}_{\text{R}} \Big|_{t=0} t = \varphi_0 [1 + v_{\mathcal{E}}(\varphi_0) t] \approx \varphi_0 \end{aligned}$$

Or le temps de l'expérience est court devant l'échelle de temps de l'évaporation $\tau_{\mathcal{E}}$. Autrement dit, durant toute l'expérience, $t v_{\mathcal{E}}(\varphi_0)$ est petit devant l'unité et l'état de référence peut être assimilé à l'état initial. Nous obtenons alors deux équations différentielles couplés aux coefficients constants :

$$\begin{aligned} h_{\text{R}} &\approx 1 & \varphi_{\text{R}} &\approx \varphi_0 & v_{\mathcal{E}}(\varphi_{\text{R}}) &\approx v_{\mathcal{E}}(\varphi_0) \equiv v_{\mathcal{E}_0} \\ \beta(\varphi_{\text{R}}) &\approx \beta(\varphi_0) \equiv \beta_0 & \gamma_{\text{R}} &\approx 1 \\ \dot{\nu} &= \beta_0 v_{\mathcal{E}_0} \psi - k^2 \left[\frac{1}{2} \alpha \psi + \frac{1}{3} \left(\text{Bo} + k^2 \right) \nu \right] \end{aligned} \quad (2.15a)$$

$$\dot{\psi} = - \left[(\beta_0 \varphi_0 - 1) v_{\mathcal{E}_0} + D_{\ell} k^2 \right] \psi - \varphi_0 v_{\mathcal{E}_0} \nu \quad (2.15b)$$

Relation de dispersion

Le système d'équations s'étant réduit à des équations différentielles ordinaires du premier ordre aux coefficients constants, il admet des solutions exponentielles. Nous cherchons ces solutions pour les amplitudes des perturbations ν , ψ , en introduisant le *taux*

⁽⁷⁾Ces opérations reviennent à opérer une transformation de Fourier sur le jeu d'équations.

de croissance ω :

$$\nu = \nu_0 e^{\omega t} \quad \text{et} \quad \psi = \psi_0 e^{\omega t}$$

avec ω potentiellement complexe. Sa partie réelle est effectivement le taux de croissance de l'instabilité et sa partie imaginaire une *pulsation*, correspondant à une oscillation du système. Injecter ces expressions dans le système d'équation (2.15) donne une équation sur ω :

$$\omega^2 + b(k)\omega + c(k) = 0$$

$$\text{avec } b = (\beta_0 \varphi_0 - 1)v_{\mathcal{E}_0} + D_\ell k^2 + \frac{1}{3}(\text{Bo} + k^2) k^2$$

$$\text{et } c = \beta_0 \varphi_0 v_{\mathcal{E}_0}^2 - \frac{1}{2} \varphi_0 v_{\mathcal{E}_0} \alpha k^2 + \frac{1}{3}(\beta_0 \varphi_0 - 1)v_{\mathcal{E}_0}(\text{Bo} + k^2) k^2 + \frac{1}{3}(\text{Bo} + k^2) D_\ell k^4$$

$$\text{ainsi } \omega(k) = -\frac{b(k)}{2} \pm \sqrt{\frac{b(k)^2}{4} - c(k)} \quad (2.16)$$

Cette dernière équation (2.16) est la *relation de dispersion* de l'instabilité, elle relie le taux de croissance ω au vecteur d'onde k .

Nous pouvons retrouver les différents rôles, moteurs et freins, discutés à la fin de la section 2.2.1, page 30. Le coefficient b fait apparaître les différents éléments stabilisants, avec un signe positif : la diffusion $D_\ell k^2$, la gravité $\text{Bo} k^2/3$ et la capillarité $k^4/3$. Le rôle de l'évaporation est plus ambigu car deux effets s'opposent : l'augmentation de la concentration due à l'évaporation est d'autant plus marquée que le liquide est déjà concentré, mais l'évaporation elle-même est alors d'autant plus lente. La différence $\beta_0 \varphi_0 - 1$ traduit la compétition entre ces deux effets que la concentration a sur sa propre évolution *via* l'évaporation. Nous retrouverons régulièrement cette compétition.

Le coefficient c est plus difficile à lire car il fait apparaître des termes de couplages : de l'évaporation avec elle-même, de l'évaporation avec la contrainte Marangoni, de l'évaporation avec les contraintes stabilisantes et de ces dernières avec la diffusion. Cependant, le seul terme qui est nettement négatif $-\varphi_0 v_{\mathcal{E}_0} \alpha k^2/2$ constitue le moteur de l'instabilité : le couplage de l'évaporation avec la contrainte Marangoni. Le produit $\varphi_0 v_{\mathcal{E}}(\varphi_0)$ cache deux effets antagonistes de la concentration : plus la concentration est élevée, plus elle se concentre vite, mais plus l'évaporation est lente. Ce sont les deux mêmes effets que ceux présents dans la différence $\beta_0 \varphi_0 - 1$ ci-dessus. Le moteur de l'instabilité dépend donc de manière non monotone de la concentration. Pour fixer les idées, prenons l'exemple d'un mélange dont les composés ont la même masse molaire, dans une atmosphère parfaitement sèche. La vitesse d'évaporation $v_{\mathcal{E}_0}$ (2.9) s'écrit alors simplement $(1 - \varphi_0) v_{\mathcal{E}}^*$, donc le produit $\varphi_0 v_{\mathcal{E}_0}$ s'écrit $\varphi_0 (1 - \varphi_0) v_{\mathcal{E}}^*$. L'effet de l'évaporation en tant que moteur de l'instabilité est donc maximal si la fraction massique du soluté est de 0,5. Cependant, l'eau et le propylène glycol n'ont pas la même masse molaire. L'expression de la vitesse d'évaporation de leur mélange $v_{\mathcal{E}_0}$ (2.9) dépend du ratio de ces masses molaires. Ainsi, dans une atmosphère sèche, l'impact de l'évaporation $\varphi_0 v_{\mathcal{E}}(\varphi_0)$ est maximal pour une fraction massique de 0,67. Dans les expériences, l'humidité relative de l'atmosphère est autour de 40 %. Dans ces conditions l'impact de l'évaporation $\varphi_0 v_{\mathcal{E}}(\varphi_0)$ est maximal pour une fraction massique de 0,55.

Longueur d'onde la plus instable

La relation de dispersion (2.16) donne la dépendance du taux de croissance avec le vecteur d'onde k , ou la longueur d'onde λ . Pour prédire et expliquer la longueur d'onde qui apparaît dans les expériences, nous devons calculer le vecteur d'onde le plus instable $k_{\mathcal{I}}$, c'est-à-dire celui qui correspond à la plus grande valeur du taux de croissance. Il annule donc la dérivée de la relation de dispersion (2.16) et est solution de cette équation :

$$\partial_k \omega = 0 \quad \text{soit} \quad (\partial_k c)^2 + (c \partial_k b - b \partial_k c) \partial_k b = 0 \quad (2.17)$$

Solutions asymptotiques

Au vu des expressions des coefficients b et c , résoudre cette équation sur $k_{\mathcal{I}}$ revient à trouver la racine d'un polynôme de degré 12 en $k_{\mathcal{I}}$. Malgré les dérivées, le vecteur d'onde n'apparaît au final qu'au carré : il s'agit donc d'un polynôme de degré 6 en $k_{\mathcal{I}}^2$. Pour résoudre cette équation à la main et trouver des expressions analytiques pour la longueur d'onde la plus instable et le taux de croissance, nous cherchons donc à simplifier ce polynôme. La figure 2.13 présente la relation de dispersion pour un jeu de paramètres proche des expériences, avec et sans diffusion latérale. Pour ce jeu de paramètres, la diffusion joue un rôle important sur le *vecteur d'onde de coupure* k_c , celui au-delà duquel le système est stable, mais il semble qu'elle ne change presque pas la position ni l'amplitude du maximum. Autrement dit, la diffusion stabilise les petites longueurs d'onde bien plus efficacement que la pression de Laplace ou la gravité, mais influe peu sur la rapidité à laquelle l'instabilité se développe.

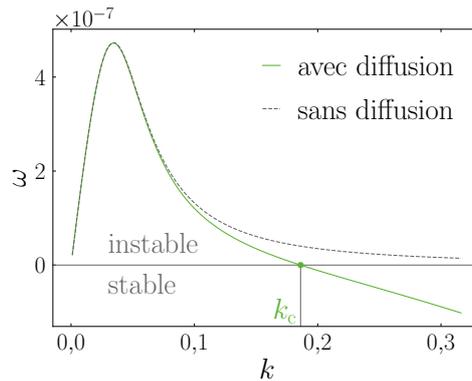


Figure 2.13 Relation de dispersion adimensionnée prédite par le modèle pour un film de 50 μm . Dans la gamme de paramètres explorée expérimentalement, la diffusion latérale n'a aucune incidence sur le maximum de la relation de dispersion. En revanche, c'est elle qui fixe le vecteur d'onde de coupure.

En négligeant la diffusion latérale, l'équation (2.17) devient un polynôme du troisième degré en $k_{\mathcal{I}}^2$:

$$\begin{aligned}
 & \left[\varphi_0 \alpha^2 + \frac{2}{3} (\beta_0 \varphi_0 - 1) \text{Bo} \alpha - \frac{4}{9} \beta_0 \text{Bo}^2 \right] v_{\mathcal{E}_0} \\
 & + \frac{4}{3} \left[-(\beta_0 \varphi_0 - 1) \alpha + \frac{4}{3} \beta_0 \text{Bo} \right] v_{\mathcal{E}_0} k_{\mathcal{I}}^2 \\
 & + \frac{2}{9} (8 \beta_0 v_{\mathcal{E}_0} - \text{Bo} \alpha) k_{\mathcal{I}}^4 - \frac{4}{9} \alpha k_{\mathcal{I}}^6 = 0
 \end{aligned}$$

Cette équation est peu lisible, mais pour chaque monôme, il est facile de trouver le terme dominant en considérant les ordres de grandeurs pertinents pour décrire les expériences. Expérimentalement, nous avons en ordre de grandeur :

$$\varphi \approx 0.5 \quad \beta \approx 1 \quad v_{\mathcal{E}_0} \approx 2 \cdot 10^{-8} \quad \alpha \approx 1 \quad \text{et} \quad \text{Bo} \approx 4 \cdot 10^{-4}$$

L'équation précédente se simplifie donc en :

$$-\varphi_0 v_{\mathcal{E}_0} \alpha + \frac{4}{3} (\beta_0 \varphi_0 - 1) v_{\mathcal{E}_0} k_{\mathcal{I}}^2 + \frac{2}{9} \text{Bo} k_{\mathcal{I}}^4 + \frac{4}{9} k_{\mathcal{I}}^6 \approx 0 \quad (2.18)$$

Avec les longueurs d'ondes observées expérimentalement et les ordres de grandeur ci-dessus, le terme en $k_{\mathcal{I}}^2$ est nettement négligeable devant chacun des autres. Le seul terme négatif restant est celui des contraintes Marangoni. Il est équilibré par deux autres termes : l'un lié à la gravité, l'autre à la pression de Laplace. Considérer successivement l'un ou l'autre des deux freins comme dominant permet de trouver une expression du vecteur d'onde le plus instable pour deux régimes asymptotiques :

$$\text{Domination de la pression de Laplace : } k_{\gamma} = \left(\frac{9}{4} \alpha \varphi_0 v_{\mathcal{E}_0} \right)^{1/6} \quad (2.19a)$$

$$\text{Domination de la pesanteur : } k_{\text{g}} = \left(\frac{9}{2} \frac{\alpha \varphi_0 v_{\mathcal{E}_0}}{\text{Bo}} \right)^{1/4} \quad (2.19b)$$

et le nombre de Bond auquel se fait la transition entre ces deux régimes est donnée par :

$$\text{Bo}_{\gamma\text{g}} = (18 \alpha \varphi_0 v_{\mathcal{E}_0})^{1/3}$$

Une fois redimensionnées et écrites en terme de longueur d'onde $\lambda = 2\pi/k$, ces expressions s'écrivent :

$$\begin{aligned}
 \lambda_{\gamma} &= 2\pi h_0 \left(\frac{4}{9} \frac{\gamma_0}{\alpha \eta_{\ell} \varphi_0 v_{\mathcal{E}_0}} \right)^{1/6} \approx 7 \text{ mm} \\
 \lambda_{\text{g}} &= 2\pi h_0^{3/2} \left(\frac{2}{9} \frac{\rho_{\ell} g}{\alpha \eta_{\ell} \varphi_0 v_{\mathcal{E}_0}} \right)^{1/4} \\
 h_{\gamma\text{g}} &= \left(18 \frac{\alpha \gamma_0^2 \eta_{\ell} \varphi_0 v_{\mathcal{E}_0}}{\rho_{\ell}^3 g^3} \right)^{1/6} \approx 100 \text{ } \mu\text{m}
 \end{aligned} \quad (2.20)$$

Un film plus épais que l'épaisseur de transition $h_{\gamma\text{g}}$ est sujet à une compétition entre la contrainte Marangoni et la gravité, alors qu'un film plus fin est sujet à une compétition entre la contrainte Marangoni et la pression de Laplace. Avec les paramètres des

expériences, cette épaisseur de transition vaut 100 μm . Ainsi, les expériences réalisées se situent essentiellement dans le régime capillaire. Pour un film de 40 μm , la longueur d'onde prédite par le modèle est de 7 mm. Avant des comparaisons plus détaillées, nous voyons déjà que la longueur d'onde prédite par le modèle est cohérente avec celle observée expérimentalement qui était de quelques millimètres, comme présenté sur la figure 2.6. Notamment, cette longueur d'onde est grande devant l'épaisseur de film, contrairement à celle de l'instabilité Bénard-Marangoni.

Taux de croissance

Dans l'hypothèse où le film est soumis à un bruit blanc, c'est-à-dire d'amplitude uniforme sur tout le spectre, le taux de croissance effectif de l'instabilité $\omega_{\mathcal{I}}$ est celui de la longueur la plus instable. L'équation (2.17) donnant le vecteur d'onde le plus instable $k_{\mathcal{I}}$ est injectée dans la relation de dispersion (2.16), et permet d'obtenir le taux de croissance :

$$\omega_{\mathcal{I}} = -\frac{b(k_{\mathcal{I}})}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{b(k_{\mathcal{I}})^2 - 4c(k_{\mathcal{I}})} = -\frac{b(k_{\mathcal{I}})}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\left(b(k_{\mathcal{I}}) + \frac{2}{3} k_{\mathcal{I}}^4\right)^2 - \mathcal{R}(k_{\mathcal{I}})}$$

$$\text{avec } \mathcal{R}(k_{\mathcal{I}}) = 4\beta_0 \varphi_0 v_{\mathcal{E}_0}^2 \left[1 + \frac{2(\text{Bo} + 2k_{\mathcal{I}}^2)^2 k_{\mathcal{I}}^2}{9\alpha\varphi v_{\mathcal{E}_0}} \right]$$

où le reste \mathcal{R} est petit devant les autres termes sous la racine en prenant en compte les ordres de grandeurs présentés ci-dessus. En le négligeant, nous obtenons une relation étonnamment simple entre le taux de croissance et le vecteur d'onde le plus instable :

$$\omega_{\mathcal{I}} \approx \frac{k_{\mathcal{I}}^4}{3} \quad (2.21)$$

L'approximation faite en négligeant le reste \mathcal{R} ne requiert pas d'être dans le régime gravitaire ou capillaire : la relation est valide dans les deux cas. Aussi, les taux de croissance correspondant à ces deux régimes découlent directement de l'expression (2.21) en y injectant les expressions des vecteurs d'onde les plus instables correspondants (2.19) :

sans dimension	dimensionnel
régime capillaire : $\omega_{\gamma} = \frac{1}{3} \left(\frac{9}{4} \alpha \varphi_0 v_{\mathcal{E}_0} \right)^{2/3}$	$\omega_{\gamma} = \frac{1}{3 h_0} \left(\frac{\gamma_0}{\eta_{\ell}} \right)^{1/3} \left(\frac{9}{4} \alpha \varphi_0 v_{\mathcal{E}_0} \right)^{2/3}$
(2.22a)	

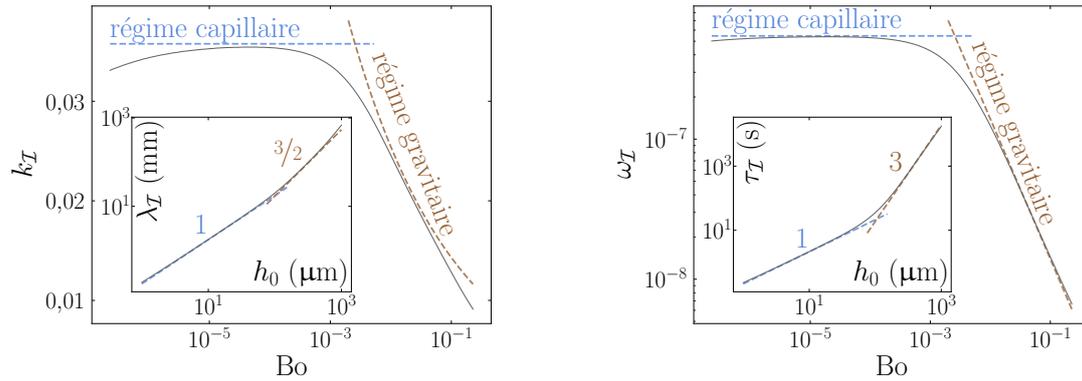
régime gravitaire : $\omega_{\text{g}} = \frac{3}{2} \frac{\alpha \varphi_0 v_{\mathcal{E}_0}}{\text{Bo}}$	$\omega_{\text{g}} = \frac{3}{2} \frac{\alpha \gamma_0 \varphi_0 v_{\mathcal{E}_0}}{\rho_{\ell} g h_0^3}$
(2.22b)	

Dans ces expressions le couple moteur, évaporation et contraintes Marangoni, apparaît toujours sous la forme $\alpha \varphi_0 v_{\mathcal{E}_0}$. La composition y joue plusieurs rôles : la présence de φ_0 traduit le fait que plus la concentration est importante, plus son augmentation due à l'évaporation est forte, mais à l'inverse $v_{\mathcal{E}_0}$ cache la diminution de la vitesse d'évaporation avec la concentration du soluté. Dans les deux régimes, le taux de croissance diminue avec l'épaisseur du film : $\omega_{\gamma} \propto h^{-1}$ dans le régime capillaire, et $\omega_{\text{g}} \propto h^{-3}$ dans le régime gravitaire.

La viscosité ralentit souvent les écoulements et les instabilités. Il peut donc paraître étonnant que la viscosité n'apparaisse pas dans l'expression du taux de croissance du régime gravitaire : la longueur d'onde en dépend, mais pas le taux de croissance. Ce régime résulte directement de l'équilibre de la contrainte Marangoni avec la pression hydrostatique. Or la viscosité a le même effet sur ces deux contraintes : elle intervient en pré-facteur et donc n'apparaît pas dans leur équilibre. Ce raisonnement pourrait également être valable pour le régime capillaire, mais ce dernier contient des dérivées spatiales d'ordre plus élevées. Ainsi l'équilibre entre la contrainte Marangoni et la pression capillaire fait intervenir le vecteur d'onde k , qui de son côté dépend de la viscosité, donc le taux de croissance du régime capillaire en dépend également. ⁽⁸⁾

Comparaison des régimes asymptotiques et du modèle complet

Pour obtenir les expressions analytiques des longueurs d'onde les plus instables et des taux de croissance associés nous avons fait deux types d'approximations : supprimer la diffusion latérale, puis négliger certains couplages devant d'autres. Cependant, le maximum de la relation de dispersion (2.16) peut également être déterminé numériquement, sans ces approximations.



a Vecteur d'onde le plus instable en fonction du nombre de Bond selon le modèle. **Insert.** Longueur d'onde, redimensionnée, en fonction de l'épaisseur.

b Taux de croissance de l'instabilité en fonction du nombre de Bond selon le modèle. **Insert.** Temps de l'instabilité, redimensionnée, en fonction de l'épaisseur.

Figure 2.14 Vecteurs d'onde et taux de croissance de l'instabilité selon le modèle. Les régimes asymptotiques dominés par la pression de Laplace ou la gravité sont représentés en bleu et marron respectivement.

⁽⁸⁾L'argument pour le régime gravitaire n'est pas tout à fait complet. La contrainte Marangoni découle des variations de composition $\delta\varphi$ et le terme de gravité de celles d'épaisseur δh . Le vecteur d'onde k ou directement la viscosité η pourrait intervenir dans la relation entre $\delta\varphi$ et δh . Dans ce cas la viscosité pourrait apparaître dans l'équilibre Marangoni – gravité. Nous verrons dans la suite que ce n'est pas le cas. En effet l'équation (2.26) montre que la relation entre $\delta\varphi$ et δh s'écrit essentiellement $\delta\varphi \approx v_{\varepsilon_0} \delta h / (\omega h_0^2)$, elle ne fait donc intervenir ni la viscosité, ni le vecteur d'onde. Ainsi l'argument présenté dans le paragraphe ci-dessus reste valide et l'équilibre Marangoni – gravité est bien indépendant de la viscosité.

Les graphiques de la figure 2.14 comparent les longueurs d'onde et les taux de croissance du modèle complet, obtenus numériquement, aux expressions des régimes asymptotiques pour une large gamme d'épaisseurs : les régimes asymptotiques capturent bien le modèle complet.

Régime limité par la diffusion latérale. L'écart observé aux petites épaisseurs, ou petits nombres de Bond, est dû à la diffusion latérale qui a été négligée pour obtenir les régimes asymptotiques. L'analyse peut être poursuivie en conservant cette diffusion, elle devient en revanche plus calculatoire. Elle permet de révéler un régime asymptotique limité par la diffusion latérale où le vecteur d'onde le plus instable est donnée par :

$$\begin{array}{cc}
 \text{sans dimension} & \text{dimensionnel} \\
 k_{D\parallel} = \left(\frac{3}{14} \frac{\alpha \varphi_0 v \varepsilon_0}{D} \right)^{1/4} & k_{D\parallel} = \left(\frac{3}{14} \frac{\alpha \varphi_0 v \varepsilon_0}{D h_0^3} \right)^{1/4} \quad (2.23)
 \end{array}$$

Obtenir une prédiction asymptotique sur le taux de croissance dans ce régime est plus difficile car la relation (2.21) fournissant le taux de croissance $\omega_{\mathcal{I}}$ en fonction du vecteur d'onde le plus instable $k_{\mathcal{I}}$ n'est plus valable. En revanche, en écrivant l'égalité des vecteurs d'onde asymptotiques dans le régime capillaire k_{γ} , donné par l'expression (2.19a), et celui dans le régime limité par la diffusion latérale ci-dessus, nous pouvons déterminer l'épaisseur de film de transition $h_{\gamma D\parallel}$ en-dessous de laquelle, la diffusion latérale domine :

$$h_{\gamma D\parallel} = 7 \frac{D}{v_{\gamma}^{2/3}} \left(\frac{3}{2 \alpha \varphi_0 v \varepsilon_0} \right)^{1/3} \approx 0,5 \mu\text{m} \quad (2.24)$$

Avec les ordres de grandeur présentés précédemment, cette épaisseur vaut environ $0,5 \mu\text{m}$. Ainsi, dans les expériences, qui explorent une gamme d'épaisseur comprise entre 10 et $70 \mu\text{m}$, la diffusion latérale est bien négligeable.

D'après ce modèle, le taux de croissance maximum est toujours réel et positif. L'instabilité ne semble donc pas admettre de seuil, contrairement à l'instabilité de Bénard-Marangoni. La diffusion, la gravité et la pression de Laplace limitent l'instabilité et fixent la vitesse à laquelle elle croît, mais ne parviennent pas rendre le système stable.

Gradients de composition

L'équation (2.15b) relie l'amplitude des perturbations de composition ψ à celle des perturbations d'épaisseur ν :

$$\psi = - \frac{\varphi_0 v \varepsilon_0}{\omega_{\mathcal{I}} + D_{\ell} k_{\mathcal{I}}^2 + (\beta_0 \varphi_0 - 1) v \varepsilon_0} \nu \quad (2.25)$$

Par ailleurs, nous avons déjà vu que l'évaporation était lente devant l'instabilité et que la diffusion latérale était négligeable à la longueur d'onde la plus instable. Les termes de diffusion latérale $D_{\ell} k_{\mathcal{I}}^2$ et d'évaporation $(\beta_0 \varphi_0 - 1) v \varepsilon_0$ sont donc petits devant le taux de croissance $\omega_{\mathcal{I}}$:

$$\psi \approx - \frac{\varphi_0 v \varepsilon_0}{\omega_{\mathcal{I}}} \nu \quad (2.26)$$

Pour estimer une borne maximale de ces variations de composition, nous l'évaluons à la fin de l'instabilité, lorsque les variations d'épaisseur atteignent l'épaisseur elle-même, c'est-à-dire lorsque le film se perce. Sur une gamme d'épaisseurs de 3 à 200 μm , les perturbations de composition restent en-dessous du pourcent ! Les variations relatives de composition sont plus de deux ordres de grandeur plus faibles que celles de l'épaisseur. Cette remarque implique deux corollaires importants.

Le premier est que d'*infimes variations de composition*, correspondant à d'infimes variations de tension de surface, suffisent à générer des contraintes Marangoni qui *désagrègent le film*.

La deuxième conséquence est la validation des mesures par absorbance. En effet, le colorant est supposé être un marqueur passif, mais il suit les mêmes équations de transport et donc les mêmes évolutions que le propylène glycol. Si l'instabilité générerait des gradients de composition importants, la mesure de l'épaisseur par absorbance en serait faussée, mais ce n'est pas le cas ici.

2.2.3 Discussion des hypothèses

Les dernières petites approximations nécessaires à l'établissement des régimes asymptotiques ont été validées en comparant ces derniers au modèle complet. En revanche les autres hypothèses utilisées sont encore à discuter. Ces hypothèses sont classées en distinguant trois catégories : *écoulements dans l'air*, *films minces* et *analyse de stabilité*. L'adimensionnement choisi précédemment n'est pas adapté à tous les effets physiques qui seront comparés dans cette section, nous utiliserons donc à nouveau les grandeurs dimensionnées.

Écoulement dans l'air et évaporation

Tous les écoulements dans l'air sont réduits à une vitesse d'évaporation qui ne dépend que de la composition. Cette réduction cache les courants de Stefan, les écoulements Marangoni, aussi présents dans la vapeur, ceux de Grashof liés aux variations de densité et la convection forcée, potentiellement imposée au-dessus du film, dans une longueur aérodynamique caractéristique \mathcal{L}_A , sur laquelle diffuse la vapeur de solvant avant d'atteindre une zone où l'humidité est considérée constante et homogène.

La dépendance de l'évaporation avec la composition du film a été conservée mais simplifiée en utilisant la loi de Raoult, qui suppose une relation linéaire.

Qu'en dire *a posteriori* ? Nous ne sommes toujours pas en mesure de discuter en détail la longueur aérodynamique \mathcal{L}_A . En revanche, l'annexe A.2 montre qu'à température ambiante, la contribution des courants de Stefan dans la vitesse d'évaporation de l'eau est négligeable. Par ailleurs, au cours de l'analyse de stabilité, section 2.2.2, page 31, nous avons été amenés à linéariser les équations. Ainsi, une loi plus complexe que Raoult aurait de toute façon été linéarisée à cette étape.

Films minces & forces

Contrairement à ce qui est visible dans les expériences, nous avons supposé que l'écoulement était en deux dimensions.

De plus, nous avons fait les hypothèses associées aux grandes longueurs d'ondes, sous-entendues grandes devant l'épaisseur. Les premières conséquences sont que les pentes sont faibles et que la courbure est facilement linéarisable. Cela signifie également que pour tout champ qui évolue de la même amplitude sur l'épaisseur du film et sur une longueur d'onde, les gradients horizontaux sont négligeables devant ceux verticaux. Cela a été notamment appliqué au champ de vitesse dans l'équation de Stokes.

Nous avons également fait plusieurs hypothèses sur les forces : l'inertie a été négligée devant les contraintes visqueuses et la continuité du tenseur des contraintes a été réduite aux équilibres de la contrainte Marangoni avec la contrainte visqueuse tangentielle et le terme de Laplace avec un saut de pression. La pression de recul, les contraintes visqueuses normales et la contrainte visqueuse tangentielle dans l'air ont été négligées.

Comme les films sont très minces, la diffusion transverse, sur l'épaisseur du film, a été supposée immédiate, rapide devant l'instabilité.

Qu'en dire *a posteriori* ? L'hypothèse d'un écoulement bidimensionnel est fautive, ce n'est pas une approximation, mais plutôt une simplification, en espérant que les principales conclusions qui découlent du modèle restent inchangées par l'ajout d'une nouvelle dimension. En revanche, l'hypothèse des grandes longueurs d'onde est amplement vérifiée, conformément aux expériences, puisqu'elles sont au moins 20 fois plus importantes que l'épaisseur.

Inertie. La validité de cette dernière hypothèse rend par ailleurs le terme d'inertie $\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u}$ d'autant plus petit devant les contraintes visqueuses $\eta \Delta \mathbf{u}$. Dans les écoulements à grandes longueurs d'onde, le nombre de Reynolds Re , qui compare ces deux termes, n'a pas la même expression que pour le classique écoulement d'un fluide autour d'une sphère. En effet, l'opérateur $\mathbf{u} \cdot \nabla$ calcule le gradient dans la direction de l'écoulement. Ainsi lorsque le gradient de vitesse est essentiellement perpendiculaire au champ de vitesse lui-même, le terme d'inertie s'en retrouve d'autant plus petit. Pour l'illustrer, écrivons en loi d'échelle le terme d'inertie et les contraintes visqueuses pour un champ de vitesse variant sur une grande longueur $1/k$ horizontalement et sur une petite épaisseur h verticalement, avec kh petit devant l'unité :

$$\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = \rho \begin{pmatrix} u \partial_x u + v \partial_y u \\ u \partial_x v + v \partial_y v \end{pmatrix} \sim \rho \begin{pmatrix} k u^2 + v u/h \\ k u v + v^2/h \end{pmatrix}$$

or $\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$ donc $v \sim k h u$

ainsi $\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} \sim \rho k u^2 \begin{pmatrix} 1 \\ k h \end{pmatrix}$

$$\begin{aligned} \text{et } \eta \Delta \mathbf{u} &= \eta \begin{pmatrix} \partial_x^2 u + \partial_y^2 u \\ \partial_x^2 v + \partial_y^2 v \end{pmatrix} \sim \eta \frac{u}{h^2} \begin{pmatrix} 1 \\ k h \end{pmatrix} \\ \text{donc } \text{Re} &\equiv \frac{\|\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u}\|}{\|\eta \Delta \mathbf{u}\|} \sim k h \frac{\rho h u}{\eta} \ll \frac{\rho h u}{\eta} \end{aligned}$$

Dans les problèmes où interviennent plusieurs échelles de longueur, leur ratio intervient dans l'estimation des contraintes et des forces : ces dernières ne peuvent donc pas être déterminées par analyse dimensionnelle. Notamment, dans les écoulements *quasi-parallèles*, le nombre de Reynolds s'écrit non seulement avec la longueur la plus petite, ici h , mais avec en plus un pré-facteur égal au ratio de la petite sur la grande longueur, diminuant encore sa valeur.

Par ailleurs, le modèle donne l'expression du champ de vitesse en fonction des variations d'épaisseur et de composition avec l'équation (2.3) :

$$u(x, y, t) = -v_\gamma (i k) y \left[\alpha \delta \varphi + \frac{1}{h_0^2} \left(h - \frac{y}{2} \right) \left((k h_0)^2 + \text{Bo} \right) \delta h \right] \quad (2.27)$$

En y injectant l'expression des fluctuations de composition (2.25), le champ de vitesse est exprimé uniquement en fonction des variations d'épaisseur. Une borne haute pour la vitesse est obtenue en appliquant cette expression à la surface du film et à la fin de l'instabilité, lorsque le film se perce. Pour un film de $50 \mu\text{m}$, cette évaluation donne une vitesse de 1 mm/s et un nombre de Reynolds de $5 \cdot 10^{-4}$. L'inertie peut amplement être négligée.

Pression de recul. L'annexe sur les courants de Stefan A.2 établit l'expression de la pression de recul p_R en fonction de la vitesse d'évaporation, équation (A.13). Comme la vitesse d'évaporation dépend de la composition, les gradients de composition induisent des gradients de pression de recul dans le film :

$$\partial_x p_R \approx 2 \frac{\rho \ell^2}{\rho_a} v_{\varepsilon_0} \partial_\varphi v_\varepsilon \partial_x \varphi \approx -2 \frac{\rho \ell^2}{\rho_a} \beta_0 v_{\varepsilon_0}^2 i k \delta \varphi$$

En utilisant l'expression (2.26) qui relie les fluctuations de composition à celles d'épaisseur, le gradient de pression de recul s'écrit :

$$\partial_x p_R \approx 2 \frac{\rho \ell^2 \beta_0 \varphi_0 v_{\varepsilon_0}^3}{\rho_a h_0^2 \omega_{\mathcal{I}}} i k \delta h$$

Ce gradient a la même direction que les gradients d'épaisseur, il tend donc à stabiliser le film. Nous pouvons le comparer au gradient de pression de Laplace, qui s'écrit quant à lui :

$$\begin{aligned} \partial_x p_\gamma &\approx \gamma_0 \partial_x \kappa \approx -\gamma_0 \partial_x^3 h \approx \gamma_0 i k^3 \delta h \\ \text{donc } \frac{\partial_x p_R}{\partial_x p_\gamma} &\approx 2 \frac{\rho \ell^2 \beta_0 \varphi_0 v_{\varepsilon_0}^3}{\rho_a h_0^2 \gamma_0 \omega_{\mathcal{I}} k^2} < 10^{-8} \end{aligned}$$

Ainsi, selon le modèle, les gradients de pression de recul sont plus de huit ordres de grandeur plus faibles que ceux de pression de Laplace et peuvent être allègrement négligés.

Diffusion transverse. Le temps de diffusion transverse $\tau_{D\perp}$, sur l'épaisseur de film, est court devant la vitesse d'évaporation. Mais l'instabilité étant également rapide par rapport à l'évaporation, le temps de la diffusion transverse doit être comparé à celui de l'instabilité $\tau_{\mathcal{I}}$. Pour cela, nous construisons un nouveau nombre de Péclet $Pe_{\mathcal{I}}$:

$$Pe_{\mathcal{I}} = \frac{\tau_{D\perp}}{\tau_{\mathcal{I}}} = \frac{\omega_{\mathcal{I}} h_0^2}{D_\ell} \quad (2.28)$$

Dans le régime capillaire, ces deux temps sont similaires pour une certaine épaisseur $h_{\gamma D\perp}$. Elle vaut environ 130 μm avec les paramètres de l'expérience :

$$h_{\gamma D\perp} = D_\ell \left(\frac{\eta_\ell}{3 \gamma_0} \right)^{1/3} \left(\frac{4}{\alpha \varphi_0 v_{\mathcal{E}_0}} \right)^{2/3} \approx 130 \mu\text{m} \quad (2.29)$$

Dans les conditions des expériences, la diffusion semble donc pouvoir être considérée immédiate. Cependant, nous ne sommes pas loin de la limite. Pour étendre les prédictions du modèle à des vitesses de séchage plus élevées, la diffusion transverse appelle un traitement particulier qui sera l'objet du chapitre 4.

Composition et température

Nous avons supposé que la plupart des propriétés du liquide ne dépendait pas de sa composition : coefficient de diffusion du soluté, masse volumique, viscosité et tension de surface dans le terme de Laplace. Nous avons uniquement conservé la dépendance des termes moteurs : la contrainte Marangoni et la pression de vapeur saturante, à travers la vitesse d'évaporation. Cette approche correspond à l'approximation de Boussinesq [47].

L'évaporation refroidit la surface du film. Toutes les conséquences de ce refroidissement sur les propriétés des fluides ont été négligées, notamment la variation de la tension de surface qui pourraient pourtant générer des contraintes Marangoni supplémentaires.

Qu'en dire *a posteriori* ? L'amplitude des perturbations de composition a été estimée être inférieure à un pourcent grâce à l'expression (2.26). Ainsi, considérer les propriétés du fluide uniformes semble justifié. Par ailleurs, le coefficient de diffusion, la viscosité et la tension de surface (dans le terme de Laplace) apparaissent uniquement en pré-facteur de perturbations. Ainsi, si nous avons conservé leur dépendance avec la composition dans l'établissement des bilans menant au système d'équations (2.12), elles auraient disparu lors de la linéarisation des équations. En revanche, celle de la masse volumique n'aurait pas disparu lors de la linéarisation. En effet, le gradient de la pression hydrostatique s'écrit :

$$\partial_x (\rho_\ell g h) = \rho_\ell g h_0 (\zeta \partial_x \varphi + \partial_x \nu) \quad \text{avec} \quad \zeta \equiv \frac{1}{\rho_\ell} \partial_\varphi \rho_\ell$$

où ζ est la dépendance relative de la masse volumique avec la composition. Comme les perturbations relatives de composition sont petites devant celle d'épaisseur, la dépendance de la masse volumique avec la composition pourrait être négligée, même si cette dépendance était assez forte — ce qui n'est de toute façon pas le cas pour le mélange eau – propylène glycol, puisque la masse volumique du propylène glycol est de 1,04 kg/L.

En ce qui concerne la température, la principale question est de savoir si la contrainte Marangoni induite par les gradients de température est bien négligeable. L'évaporation refroidit la surface et induit un gradient de température dans l'épaisseur du film. Ce flux thermique en surface se traduit par une condition de Neumann pour la température :

$$\partial_y T|_h = -\frac{v\varepsilon \rho_\ell \mathcal{L}_H}{\lambda_T}$$

où \mathcal{L}_H est la chaleur latente du solvant et λ_T sa conductivité thermique. Le coefficient de diffusion thermique est typiquement deux ordres de grandeur plus grand que celui du soluté. Aussi, si l'hypothèse de diffusion immédiate du soluté pendant l'instabilité est peut-être en limite de validité, l'hypothèse équivalente pour la température ne l'est pas. Nous pouvons donc supposer que le profil de température dans le film est quasi-permanent. Par ailleurs, comme le substrat — du verre dans les expériences — a une meilleure diffusivité que le liquide et qu'il est bien plus épais que le film liquide, nous supposons qu'il agit comme un réservoir thermique idéal avec une température T_S fixe et homogène. Enfin nous négligeons la diffusion latérale de la température devant la diffusion verticale, qui se justifie en comparant la longueur d'onde à l'épaisseur et qui permet de maximiser les effets thermiques. Avec ces hypothèses l'équation de la diffusion thermique dans le film mène à un profil linéaire, dont la pente est celle imposée à la surface :

$$\partial_y T = -\frac{v\varepsilon \rho_\ell \mathcal{L}_H}{\lambda_T} \quad \text{et} \quad T(y) = T_S - \frac{v\varepsilon \rho_\ell \mathcal{L}_H}{\lambda_T} y$$

Ainsi la température en surface dépend de l'épaisseur du film. Les variations d'épaisseur induisent des gradients horizontaux de température en surface :

$$\partial_x T|_h = -\frac{v\varepsilon \rho_\ell \mathcal{L}_H}{\lambda_T} \partial_x h$$

Les contraintes Marangoni dues aux gradients de composition $\sigma_{\text{Ma},\varphi}$ et de température $\sigma_{\text{Ma},T}$ sont estimées avec ces deux expressions :

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{Ma},\varphi} &\approx -\alpha \gamma \partial_x \varphi \approx \alpha \gamma \frac{\varphi_0 v \varepsilon_0}{\omega_{\mathcal{I}} h_0^2} \partial_x h \\ \sigma_{\text{Ma},T} &\approx -\alpha_T \gamma \partial_x T|_h \approx \alpha_T \gamma \frac{v \varepsilon_0 \rho_\ell \mathcal{L}_H}{\lambda_T} \partial_x h \\ \text{d'où} \quad \frac{\sigma_{\text{Ma},T}}{\sigma_{\text{Ma},\varphi}} &\approx \frac{\alpha_T \rho_\ell \mathcal{L}_H \omega_{\mathcal{I}} h_0^2}{\alpha \varphi_0 \lambda_T} \approx 7 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

Pour des films de 40 μm , une vitesse d'évaporation de 15 nm/s et les propriétés du mélange eau – propylène glycol, les contraintes thermiques sont négligeables. Cependant, cette comparaison dépend de l'épaisseur, linéairement dans le régime limité par la pression de Laplace, où le taux de croissance va lui-même comme l'inverse de l'épaisseur. Ainsi, à des épaisseurs cinq fois plus importantes, l'effet des gradients thermiques ne serait déjà plus tout à fait négligeable. Par ailleurs, le signe négatif indique que ces contraintes thermiques auraient un effet déstabilisant, tout comme les contraintes solutales. En effet, localement, plus le film est épais, plus la température de la surface

est basse, car cette dernière est plus éloignée du substrat, qui constitue la réserve de chaleur qui réchauffe le film. La température étant plus basse sur les crêtes, la tension de surface γ est plus forte : les écoulements induits vont dans le sens de l'instabilité.

Stabilité linéaire

Deux approximations ont été faites au cours de l'analyse de stabilité. Nous avons supposé de petites perturbations de l'épaisseur et de la composition autour d'un état de référence pour linéariser les équations. L'évolution temporelle de l'état de référence a été négligée pour assimiler ce dernier à l'état initial.

Qu'en dire *a posteriori* ? L'hypothèse des petites perturbations en épaisseur est fautive dès que l'instabilité est un peu avancée. En revanche, les variations de composition sont extrêmement faibles : même à la fin de l'instabilité, lorsque les perturbations en épaisseurs atteignent l'épaisseur initiale, celles de composition avoisinent le pourcent. La séparation des échelles de temps, qui a permis d'assimiler l'état de référence à l'état initial était déjà bien justifiée par les expériences : l'instabilité est bien rapide devant l'évaporation, donc à la fin de l'instabilité, la composition de référence et l'épaisseur de référence sont encore très proches des valeurs initiales.

Le domaine de validité du modèle est donc clarifié. Notamment les expériences présentées au début du chapitre devraient être correctement décrites par ce modèle.

2.2.4 Comparaison avec les expériences

Pour comparer les expériences présentées en section 2.1.2 au modèle analytique développé, nous devons d'abord déterminer dans quel régime nos expériences se situent. La gamme d'épaisseurs explorées expérimentalement s'étend de 10 à 70 μm . Cette gamme est comprise dans le régime dominé par la pression de Laplace : au-dessus de l'épaisseur de transition avec le régime dominé par la diffusion latérale $h_{\gamma D_{\parallel}} = 0,5 \mu\text{m}$, donnée par l'expression (2.24), et en-dessous de l'épaisseur de transition avec le régime dominé par la gravité $h_{\gamma g} = 100 \mu\text{m}$, donnée par l'expression (2.20). Pour estimer ces bornes, nous avons eu besoin de la vitesse d'évaporation $v_{\mathcal{E}}$, qui a été mesurée à $15 \pm 3 \text{ nm/s}$ en pesant un bac rempli de la solution au cours du temps.

La prédiction du modèle dans le régime capillaire est donnée par l'expression (2.22a). Elle peut s'écrire en terme de temps caractéristique de croissance :

$$\tau_{I,\gamma} \equiv \frac{1}{\omega_{\gamma}} = 3 h_0 \left(\frac{\eta \ell}{\gamma_0} \right)^{1/3} \left(\frac{4}{9 \alpha \varphi_0 v_{\mathcal{E}_0}} \right)^{2/3} \quad (2.30)$$

Les temps d'instabilité mesurés expérimentalement sont comparés à cette prédiction sur la figure 2.15.

Le modèle prédit le bon ordre de grandeur de temps d'instabilité et la bonne dépendance avec l'épaisseur jusqu'à 45 μm sans aucun paramètre ajustable. Au-delà, les temps mesurés expérimentalement semblent atteindre un plateau et sont bien plus courts que la prédiction du modèle. Nous amputons ce plateau à un artefact de la mesure par transformée de Fourier. En effet, comme indiqué lors de la description des

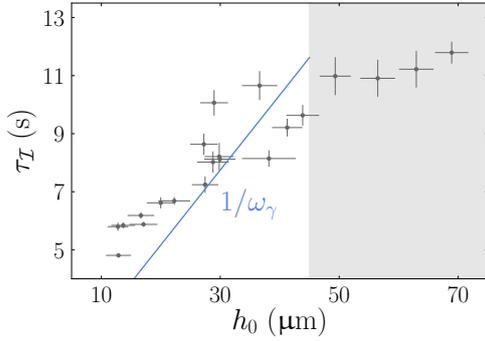


Figure 2.15 Comparaison des temps caractéristiques d’instabilité mesurés expérimentalement (points gris) à la prédiction théorique dans le régime capillaire $\tau_{I,\gamma} \equiv 1/\omega_\gamma$ donnée par l’expression (2.30) (droite bleue). La zone grisée indique les épaisseurs pour lesquelles la transformée de Fourier semble mesurer essentiellement la croissance des trous initiaux.

mesures, section 2.1.2, des trous se forment dès l’étalement du film avant que l’instabilité ne se développe. La transformée de Fourier mesure à la fois la croissance de ces trous et celle de l’instabilité. Si pour les films fins, l’instabilité est suffisamment rapide pour que la croissance de ces trous soit négligeable, ce n’est plus le cas pour les films les plus épais. Cette interprétation serait à consolider en étudiant la croissance des trous, ce qui n’a pas été fait dans cette étude.

Conclusion

Malgré cette limitation aux grandes épaisseurs et la dispersion des mesures, le modèle semble correctement capturer la dynamique de l’instabilité observée expérimentalement. La dépendance sublinéaire du taux de croissance de l’instabilité avec la vitesse d’évaporation dans le régime capillaire, décrite par l’expression (2.22a), encourage à sécher plus vite pour prendre de vitesse l’instabilité et obtenir un film solide avant que l’instabilité n’ait pu se développer. Or l’épaisseur au-dessus de laquelle la diffusion transverse n’est plus immédiate, donnée par l’expression (2.29), diminue avec la vitesse d’évaporation : si la diffusion transverse semble pouvoir être mise de côté dans les expériences présentées, ce ne sera probablement plus le cas à des vitesses d’évaporation plus importantes.

Obtenir expérimentalement le profil de concentration en épaisseur au cours de l’instabilité sur un film de quelques dizaines de microns semble difficile. Pour élucider le rôle de la diffusion transverse, nous allons donc réaliser des expériences numériques, qui permettront de suivre ces profils et d’obtenir plus d’informations sur cette instabilité.

Chapitre 3

Implémentations numériques

Le chapitre précédent a présenté une instabilité qui mène un film liquide à se désagréger pendant son évaporation. Certains aspects de cette instabilité, notamment le rôle de la diffusion sur l'épaisseur, motivent une étude numérique. Cette étude sera réalisée au chapitre 4. Pour la préparer, nous présentons dans ce chapitre l'implémentation des deux ingrédients physiques moteurs de l'instabilité : l'évaporation et les contraintes Marangoni.

Sommaire du chapitre

3.1 Simulations numériques avec Basilisk	48
3.1.1 Motivation : stratification et mélange	48
3.1.2 Les équations	48
3.1.3 Basilisk	52
3.2 Évaporation	54
3.2.1 Liquides purs	55
3.2.2 Mélanges binaires	62
3.2.3 Perspectives d'amélioration	68
3.3 Contraintes Marangoni	70
3.3.1 Formulation intégrale : stratégie pour l'implémentation	70
3.3.2 Tenseur des contraintes de tension de surface	72
3.3.3 Évaluation numérique des différentes composantes	75
3.3.4 Cas test 1 : ondes capillaires stationnaires	80
3.3.5 Cas test 2 : ménisque statique	81
3.3.6 Couplage de la contrainte Marangoni avec l'évaporation	84
3.3.7 Perspectives d'amélioration	85

3.1 Simulations numériques avec Basilisk

3.1.1 Motivation : stratification et mélange

L'évaporation du solvant induit un accroissement de la concentration de soluté à la surface du film, comme représenté sur la figure 3.1a. En s'appuyant sur la finesse du film, le modèle du chapitre précédent faisait l'hypothèse que la diffusion homogénéisait le soluté sur l'épaisseur du film *instantanément*. Cependant, la comparaison du temps caractéristique de l'instabilité au temps de diffusion a montré que l'hypothèse était en limite de validité.

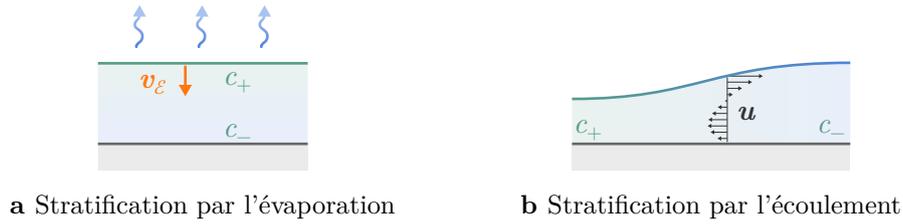


Figure 3.1 Mélanges dans l'épaisseur du film

Par ailleurs, la question du rôle de la *convection* dans le film se pose. En effet, comme illustré sur la figure 3.1b, le liquide s'écoule des zones concentrées vers les zones peu concentrées en surface et inversement en profondeur. Ainsi, la convection pourrait par cet effet, à la fois mélanger horizontalement le film, en apportant du fluide peu concentré là où il l'est plus, et stratifier le film verticalement, en plaçant en surface du soluté plus concentré qu'en profondeur.

Ces considérations nous encouragent à développer des outils numériques pour explorer le *mélange* dans le film.

3.1.2 Les équations

Dans un premier temps, nous déterminons les équations que nous allons vouloir résoudre numériquement pour simuler l'instabilité. Comme au chapitre précédent, la dépendance des différentes propriétés des deux fluides avec la température est négligée. L'évolution du système est donc essentiellement régie par des bilans de quantité de mouvement et de matière. Dans cette section, ces bilans sont établis dans chacune des phases et à l'interface.

Dans chaque phase

Les écoulements dans les deux phases sont régis par les équations de Navier-Stokes. Nous supposons ces écoulements incompressibles :

$$\begin{aligned} \text{dans l'air : } & \rho_a \partial_t \mathbf{u} + \rho_a (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\nabla p + \rho_a \mathbf{g} + \nabla \cdot (\eta_a \nabla \mathbf{u}), & \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \\ \text{dans le film : } & \rho_\ell \partial_t \mathbf{u} + \rho_\ell (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\nabla p + \rho_\ell \mathbf{g} + \nabla \cdot (\eta_\ell \nabla \mathbf{u}), & \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \end{aligned}$$

où les indices ℓ et a indiquent respectivement le liquide et l'air, ρ et η sont leurs masse volumique et viscosité, p est la pression et \mathbf{u} le champ de vitesse. L'équation de

convection – diffusion régit le transport de la fraction massique de vapeur de solvant dans l'air $\varphi_{a,s}$ et de celle du soluté dans le liquide φ :

$$\begin{aligned} \text{dans l'air : } & \partial_t \varphi_{a,s} + \nabla \cdot (\varphi_{a,s} \mathbf{u}) = \nabla \cdot (D_{a,s} \nabla \varphi_{a,s}) \\ \text{dans le film : } & \partial_t \varphi + \nabla \cdot (\varphi \mathbf{u}) = \nabla \cdot (D_\ell \nabla \varphi) \end{aligned}$$

où $D_{a,s}$ est le coefficient de diffusion du solvant dans l'air et D_ℓ celui du soluté dans le liquide.

À l'interface

Considérant l'interface comme une ligne mathématique immatérielle, la matière ne peut s'y accumuler. Les flux de masse de chaque espèce α se compensent donc de part et d'autre de l'interface [48] :

$$\begin{aligned} \text{à l'interface : } & (\mathbf{j}_{\ell,\alpha} - c_{\ell,\alpha} \mathbf{v}_I) \cdot \mathbf{n} = (\mathbf{j}_{a,\alpha} - c_{a,\alpha} \mathbf{v}_I) \cdot \mathbf{n} \\ \text{avec } & \mathbf{j}_\alpha = c_\alpha \mathbf{u} + \mathbf{j}_\alpha^D \quad \text{et} \quad \mathbf{j}_\alpha^D = -D_\alpha \rho_\alpha \nabla \varphi_\alpha \end{aligned} \quad (3.1)$$

où c_α , φ_α et \mathbf{j}_α sont des concentrations, fractions et flux *massiques*, \mathbf{v}_I la vitesse de l'interface et où les exposants ℓ et a indiquent les quantités évaluées du côté du liquide et de l'air respectivement. Le déplacement de l'interface résulte de la somme de l'écoulement dans le liquide et de l'évaporation : $\mathbf{v}_I = \mathbf{u}_\ell + \mathbf{v}_\mathcal{E}$. Notons que la vitesse d'évaporation $\mathbf{v}_\mathcal{E}$ ne correspond pas à un écoulement, mais à une ablation de liquide au profit de la vapeur.

Soluté. Le bilan de masse (3.1) appliqué au soluté, que nous supposons non-volatil, montre que le recul de l'interface impose un flux diffusif à l'interface :

$$D_\ell \nabla \varphi \cdot \mathbf{n} = -\varphi \mathbf{v}_\mathcal{E} \cdot \mathbf{n} \quad \text{avec} \quad \mathbf{v}_\mathcal{E} = \mathbf{v}_I - \mathbf{u}_\ell$$

Cette équation revient à une *condition aux limites de Neumann* pour la fraction de soluté φ :

$$\partial_n \varphi = \frac{v_\mathcal{E}}{D_\ell} \varphi \quad \text{avec} \quad v_\mathcal{E} = -\mathbf{v}_\mathcal{E} \cdot \mathbf{n} \quad \text{et} \quad \partial_n = \mathbf{n} \cdot \nabla$$

Ainsi une condition d'imperméabilité sur une interface en mouvement, se traduit par une condition de flux qui dépend de la vitesse de l'interface et de la concentration du soluté à l'interface.

Vitesse d'évaporation. L'annexe A.2 montre que les sommes des bilans de masse à l'interface, sur toutes les espèces d'une part et sur les espèces de la vapeur d'autre part, donnent une expression pour la vitesse d'évaporation $\mathbf{v}_\mathcal{E}$ et montrent qu'il y a un saut de vitesse de part et d'autre de l'interface, correspondant aux *courants de Stefan* $\mathbf{u}_a - \mathbf{u}_\ell$:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_\mathcal{E} &= \frac{1}{\rho_\ell (1 - \varphi_{a,s})} \rho_a D_{a,s} \nabla \varphi_{a,s} \\ \text{et } \mathbf{u}_a - \mathbf{u}_\ell &= -(r_\rho - 1) \mathbf{v}_\mathcal{E} \quad \text{avec} \quad r_\rho = \frac{\rho_\ell}{\rho_a} \end{aligned}$$

où r_ρ est le rapport de densité entre le liquide et l'air.

Vapeur de solvant. Comme dans le chapitre précédent, nous supposons qu'à l'interface, la vapeur est en équilibre avec le liquide. Cela revient à fixer une *condition de Dirichlet* à l'interface pour la vapeur de solvant :

$$\varphi_{a,s} = \varphi_{s,\text{sat}}(\varphi)$$

où $\varphi_{s,\text{sat}}$ est la fraction massique de saturation de la vapeur, qui dépend de la composition du liquide.

Contraintes. L'annexe A.2 montre également que le bilan de quantité de mouvement à l'interface mène à la *continuité des contraintes* :

$$(\boldsymbol{\sigma}_\ell - \boldsymbol{\sigma}_a) \mathbf{n} = -p_R \mathbf{n} - \gamma \kappa \mathbf{n} + \nabla_S \gamma \quad (3.2)$$

où $\boldsymbol{\sigma}_\ell$ et $\boldsymbol{\sigma}_a$ sont les tenseurs de contrainte dans le liquide et l'air, κ la courbure et p_R la *pression de recul de vapeur*. Pour un fluide incompressible, le tenseur des contraintes se décompose en deux termes, la pression p et la contrainte visqueuse $\boldsymbol{\sigma}_\eta$:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\sigma} &= -p \mathbf{1} + \boldsymbol{\sigma}_\eta \\ \text{avec } \boldsymbol{\sigma}_\eta &= \eta (\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^\top) \\ \text{donc } \mathbf{n} \boldsymbol{\sigma}_\eta \mathbf{n} &= 2\eta \partial_n u_n \quad \text{et} \quad \mathbf{t} \boldsymbol{\sigma}_\eta \mathbf{n} = \eta (\partial_n u_t + \partial_s u_n) \end{aligned}$$

où \mathbf{t} est l'un des deux vecteurs tangents à l'interface, ∂_s la dérivée le long de l'abscisse curviligne dans la direction de ce vecteur tangent, u_t la composante de la vitesse selon cette tangente et u_n sa composante normale. La continuité de la contrainte (3.2) est projetée sur la normale et les tangentes à l'interface, donnant respectivement :

$$\begin{aligned} \text{sur } \mathbf{n} : \quad p_\ell - p_a &= \gamma \kappa + p_R + 2\eta_\ell \partial_n u_n|_\ell - 2\eta_a \partial_n u_n|_a \\ \text{sur } \mathbf{t} : \quad \mathbf{t} \cdot \nabla_S \gamma &= \eta_\ell (\partial_n u_t + \partial_s u_n)|_\ell - \eta_a (\partial_n u_t + \partial_s u_n)|_a \end{aligned}$$

Au substrat

La séquence d'images 2.6 montre que la nappe liquide se perce durant l'expérience et que les trous formés grandissent. Cependant, ici nous nous intéressons aux événements antérieurs à ce démouillage, en nous concentrant uniquement sur l'instabilité, avant que le film ne se perce. Ce focus simplifie grandement la modélisation du substrat, car il évite de prendre en compte une ligne triple commune aux trois phases. Nous supposons que le liquide ne peut ni glisser sur le solide, ni le pénétrer, le champ de vitesse est donc nul à leur interface. Nous supposons de plus que le soluté ne peut pas diffuser dans ce solide, ce qui se traduit par un gradient de concentration normal nul :

$$\text{au substrat : } \mathbf{u}_\ell = \mathbf{0} \quad \text{et} \quad \partial_n \varphi = 0 \quad (3.3)$$

Ce système d'équations est représenté en bonne partie sur la figure 3.2. Il lui faut ajouter les lois empiriques liant les propriétés des deux phases à leurs compositions : la tension de surface $\gamma(\varphi)$, les viscosités $\eta_\ell(\varphi)$ et $\eta_a(\varphi_{a,s})$, les masses volumiques $\rho_\ell(\varphi)$ et $\rho_a(\varphi_{a,s})$ et les coefficients de diffusion $D_\ell(\varphi)$ et $D_a(\varphi_{a,s})$. Dans cette description, nous avons une fois encore négligé toutes les dépendances avec la température. Nous ne nous intéressons donc pas à son transport.

La résolution numérique de ce système permettra de reproduire l'instabilité ayant lieu dans les expériences et d'en éclaircir certains aspects, notamment la stratification et le mélange du soluté dans le film.

3.1.3 Basilisk

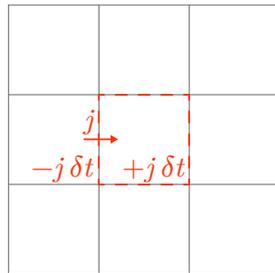
Pour mener ces simulations numériques, nous utilisons **Basilisk**, un solveur d'équations aux dérivées partielles, notamment celle de Navier-Stokes, développé par Stéphane Popinet à l'institut Jean-le-Rond d'Alembert, Sorbonne Université. L'objectif de ce paragraphe n'est pas de donner une description détaillée du code, mais plutôt de mettre en avant les traits caractéristiques qui seront utilisés par la suite.

Philosophie et avantages

Code libre. Basilisk est un code est libre et *open source*. Il utilise son propre langage, **Basilisk C**, basé sur le langage C dont il reste très proche.

Schémas conservatifs. Basilisk peut servir à résoudre n'importe quel jeu d'équations différentielles. Cependant, les principaux solveurs développés et optimisés sont des solveurs de l'équation de Navier-Stokes [49] et de l'équation de la diffusion, par la méthode des *volumes finis*. Cette dernière correspond à la manière dont les équations locales continues sont *discrétisées* pour être résolues numériquement. En volumes finis, chaque cellule est un volume de contrôle : les équations discrètes sont obtenues en intégrant les équations continues sur une cellule. Ainsi, dans chaque cellule, la valeur d'un champ donné correspond à sa valeur moyenne à l'échelle de la cellule. Pour toutes les équations de transport, intégrer les équations locales sur la cellule revient à écrire un bilan à l'échelle de la cellule en faisant apparaître les flux sur les faces de la cellule et les termes sources en son volume. Ceci est vrai que ce soit du transport de matière, avec l'équation de convection – diffusion, ou de quantité de mouvement, avec l'équation de Navier-Stokes. Un des avantages de cette méthode de discrétisation est de générer des schémas intrinsèquement *conservatifs*. En effet, passer par l'intermédiaire de flux entre les cellules pour décrire l'évolution d'un champ, permet d'ajouter dans une cellule, exactement ce que l'on enlève de la cellule voisine, comme représenté sur la figure 3.3a. Ainsi, un champ qui est censé être conservé l'est à la précision machine. Cela ne signifie pas que le transport de ce champ est exact : la précision du transport dépend de l'ordre du schéma de l'implémentation et du raffinement du maillage.

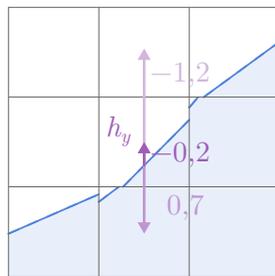
Modifiable. Le langage Basilisk C a été réfléchi pour qu'il soit facile d'ajouter des éléments dans les différents solveurs grâce à un système d'*événements* : des points d'entrée dans le code où l'utilisateur peut ajouter des étapes, sans modifier directement le code source. Les pas de temps sont divisés en événements, qui correspondent chacun à



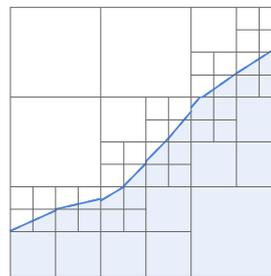
a Discrétisation des équations en méthode des volumes finis. En définissant des flux, ce qui est enlevé dans une cellule est ajouté dans la voisine.

0	0	0,33
0	0,35	0,97
0,75	0,92	1

b Description de l'interface par la méthode de volume de fluide. Le champ indicateur χ correspond à la fraction de liquide contenue dans chaque cellule.



c Description de l'interface par les fonctions hauteur.



d Maillage adaptatif.

Figure 3.3 Représentation schématique de certains principes de Basilisk

la résolution d'une équation ou d'une sous-équation du problème. En appelant l'événement qu'il veut modifier, un utilisateur peut ajouter les lignes de code qu'il souhaite. Par exemple, en appelant l'événement qui calcule l'accélération du fluide lors de la résolution de l'équation de Navier-Stokes, il est facile d'ajouter de nouvelles forces, sans avoir à modifier la résolution des équations à proprement parler.

Interfaces. Basilisk a été conçu pour résoudre des écoulements diphasiques. ⁽¹⁾ Pour décrire les deux phases, Basilisk utilise la méthode des *volumes de fluide* [10]. Le principe de cette méthode est de considérer une phase fluide *unique* dont les propriétés peuvent varier, éventuellement radicalement, avec un champ indicateur χ . Le champ χ comptabilise dans chaque cellule la proportion de l'un des deux fluides, par convention, le liquide. Si l'indicateur χ vaut 1, la cellule appartient à la phase liquide, s'il vaut 0, la cellule est dans la phase gazeuse. Les cellules ayant des valeurs intermédiaires sont partiellement dans chacune des deux phases et sont donc traversées par une interface, comme représentée sur la figure 3.3b. La position de l'interface est donc connue indirectement. Aussi, elle requiert une *reconstruction* pour être représentée. En se servant de la valeur de l'indicateur χ dans les cellules voisines, la position

⁽¹⁾ Il a d'ailleurs été nommé d'après le lézard *basiliscus basiliscus*, ou lézard Jésus, qui parvient à courir sur l'eau pour échapper à ses prédateurs.

de l'interface peut être déterminée avec une précision bien supérieure à celle de la maille [10].

Pour déplacer l'interface, nous pourrions vouloir simplement mettre à jour sa position \mathbf{x}_I selon la vitesse locale du fluide :

$$\mathbf{x}_I(t + \delta t) = \mathbf{x}_I(t) + \mathbf{u} \delta t$$

Cependant, comme la position de l'interface n'est pas connue directement, cette opération n'est pas possible. Le champ de vitesse du fluide correspond à des flux volumiques sur les faces des cellules : pour déplacer l'interface, le champ indicateur χ est advecté suivant ces flux [49] :

$$\partial_t \chi = \nabla \cdot (\chi \mathbf{u})$$

et l'interface est reconstruite *a posteriori*.

Additionnellement, Basilisk utilise une seconde mesure de la position de l'interface, les *fonctions hauteurs*. Ces dernières calculent la distance à l'interface en intégrant l'indicateur χ dans le liquide, ou $1 - \chi$ dans l'air, comme représenté sur la figure 3.3c. Cette description de l'interface permet une meilleure précision, notamment pour calculer la courbure [49, 50].

Maillage adaptatif. Le code permet d'utiliser un maillage adaptatif, c'est-à-dire dont la taille de chaque cellule s'adapte au cours de la simulation pour que le maillage soit resserré uniquement là où cela est nécessaire, comme représenté sur la figure 3.3d. Cet atout est particulièrement utile dans les écoulements diphasiques où l'essentiel des phénomènes se joue au niveau de l'interface.

Implémentations requises

Les équations du système (3.4) régissant l'intérieur des deux phases, c'est-à-dire les équations de Navier-Stokes et de transport, sont déjà implémentées dans Basilisk. En revanche, ni l'évaporation, ni les contraintes Marangoni, les deux ingrédients clefs de l'instabilité, ne le sont. Nous tirons profit du système d'événements pour les ajouter, sans avoir à réécrire de nouveaux solveurs pour les équations Navier-Stokes et de la diffusion, et en profitant des *fonctions hauteurs* et du *maillage adaptatif*. La suite de ce chapitre décrit le principe de ces implémentations, leur détail est disponible sur le site de Basilisk : basilisk.fr/sandbox/qmagdelaine/.

3.2 Évaporation

L'analyse des courants de Stefan et de la pression de recul réalisée dans l'annexe A.2 et à la section 2.2.3, page 39, a montré que leurs effets sur le transport et la dynamique étaient largement négligeables dans notre étude. Nous nous simplifions la tâche en négligeant ces effets également ici. Autrement dit, nous négligeons dans suite le saut de vitesse à l'interface, la contribution de ces courants à la vitesse d'évaporation et la pression de recul. Les équations du système (3.4) concernant l'évaporation se réduisent

donc à :

$$\begin{aligned} \text{à l'interface : } \mathcal{H} &= \mathcal{H}_{\text{sat}}(\varphi), \quad \mathbf{v}_{\mathcal{E}} \approx \text{Pe}_a D_{a,s} \nabla \mathcal{H} \quad \text{et} \quad \partial_n \varphi = \frac{v_{\mathcal{E}}}{D_{\ell}} \varphi \quad (3.5) \\ \text{avec } \mathcal{H} &\equiv \frac{c_{a,s}}{c_{\text{sat}}^*} = \frac{\varphi_{a,s} \rho_a}{c_{\text{sat}}^*} \quad \text{et} \quad \text{Pe}_a \equiv \frac{c_{\text{sat}}^*}{\rho_{\ell}} \end{aligned}$$

où la concentration en vapeur de solvant a été exprimée en humidité relative \mathcal{H} .

Quelques références

Il existe déjà des codes utilisant la méthode volume de fluide qui résolvent l'évaporation. Par exemple, la publication de Fleckenstein et Bothe [48] décrit la résolution de toutes ces équations, courants de Stefan compris. La thèse de Léon Malan [51] décrit l'évaporation d'un liquide pur uniquement, mais également en prenant en compte les courants de Stefan. D'autres publications présentent au contraire comment assurer le transport de solutés dans une des phases, sans diffuser au travers l'interface [52, 53].

Nous proposons dans ce manuscrit une méthode relativement simple pour implémenter l'évaporation d'un mélange binaire dans Basilisk, qui pourra ensuite être utilisée pour étudier des couplages entre évaporation et écoulement.

3.2.1 Liquides purs

Condition aux limites immergée

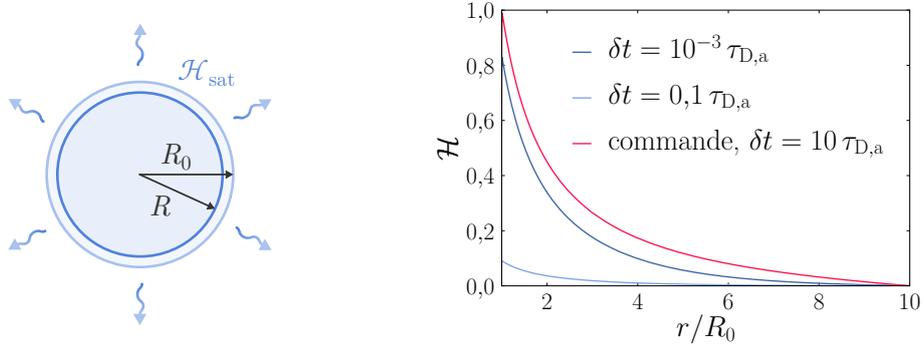
Pour simuler l'évaporation d'un corps pur, il suffit d'implémenter les deux premières conditions des équations (3.5). La première est une condition de Dirichlet pour la vapeur de solvant à l'interface entre les deux phases. Il s'agit donc d'une *condition aux limites immergée* dans le domaine numérique. Comme les équations sont résolues sur l'ensemble du domaine, de telles conditions ne sont a priori pas évidentes à appliquer.

La solution la plus simple serait simplement de remettre à saturation la vapeur à l'interface à chaque pas de temps. Cependant, cette solution est peu satisfaisante. En effet, à chaque pas de temps, après l'étape de diffusion, la concentration à l'interface n'est alors plus à saturation. Pour illustrer ce problème, l'exemple d'une goutte qui s'évapore dans une atmosphère sèche est étudié, comme schématisé sur la figure 3.4a. La figure 3.4b montre que même en ayant des pas de temps petits devant le temps caractéristique de diffusion, la vapeur d'eau ne reste pas à saturation. Le calcul des gradients de vapeur au niveau de l'interface s'en retrouve faussé.

La solution choisie est d'incorporer la condition aux limites directement dans l'équation de la diffusion avec un *terme de commande* actif uniquement sur l'interface :

$$\partial_t \mathcal{H} = \nabla \cdot (D_{a,s} \nabla \mathcal{H}) - \frac{\mathcal{H} - \mathcal{H}_{\text{sat}}}{\tau_c} \delta_S(\mathbf{x}_I) \quad (3.6)$$

où $\delta_S(\mathbf{x}_I)$ est un Dirac surfacique centré sur l'interface et τ_c un temps de commande. Si l'humidité est plus élevée que la saturation, le terme de commande est négatif et réduit l'humidité. Au contraire, dès que l'humidité est inférieure à la saturation, le terme de commande est positif et élève l'humidité. En prenant un temps de commande



a Schéma de l'évaporation d'une goutte en suspension dans une atmosphère sèche. Ce cas sera utilisé régulièrement à titre illustratif au cours de cette section. Les longueurs sont rapportées au rayon initial de la goutte R_0 et les temps au temps de diffusion dans l'air $\tau_{D,a} = R_0^2/D_{a,s}$.

b Profils de la vapeur lors de l'évaporation d'une goutte de rayon R_0 dans une atmosphère sèche pour trois résolutions différentes. Bleu foncé : remise à saturation à chaque itération et un pas de temps très court. Bleu clair : même schéma mais avec un pas de temps bien plus grand. Rouge : terme de commande décrit par l'équation (3.6) et pas de temps bien plus grand. L'humidité \mathcal{H} ne reste à saturation à l'interface qu'avec le terme de commande.

Figure 3.4 Exemple de l'évaporation d'une goutte : schéma et profil de vapeur selon la méthode de résolution.

τ_c suffisamment petit, le terme de commande domine tous les autres là où il est actif et assure bien le maintien à saturation de l'interface :

$$\text{si } \tau_c \text{ assez petit, alors sur l'interface : } \mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{sat}}$$

Le temps de commande τ_c doit être plus court que le temps de diffusion le plus court de la simulation, c'est-à-dire le temps de diffusion sur une maille $\tau_{D,\Delta}$, de sorte que la diffusion ne puisse pas éroder la concentration de vapeur à l'interface. En pratique, il est pris dix fois plus petit :

$$\tau_c = \frac{1}{10} \tau_{D,\Delta} \quad \text{avec} \quad \tau_{D,\Delta} \equiv \frac{\Delta^2}{D_{a,s}}$$

où Δ est la taille d'une cellule du maillage. La figure 3.4b montre qu'avec le terme de commande, nous pouvons nous permettre d'avoir des pas de temps bien supérieurs au temps de diffusion à l'échelle de la goutte, $\tau_{D,a} = R_0^2/D_{a,s}$, tout en conservant l'interface saturée.

L'exemple présenté est celui d'une goutte d'un solvant pur ; la saturation vaut donc l'unité sur toute l'interface. Cependant, nous pouvons ajouter les dépendances que nous voulons au terme de commande. Notamment, ce dernier peut dépendre d'un champ de température, de la courbure de l'interface ou de la composition du liquide.

L'idée d'implémenter une *condition aux limites immergée* en l'incorporant dans l'équation résolue sur l'ensemble du domaine numérique est assez générale. Nous utiliserons cette technique à plusieurs reprises.

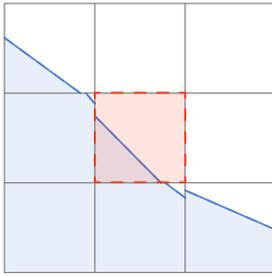
Vitesse d'évaporation et déplacement de l'interface

La vitesse d'évaporation découle du bilan de masse à l'interface et suit les gradients de vapeur :

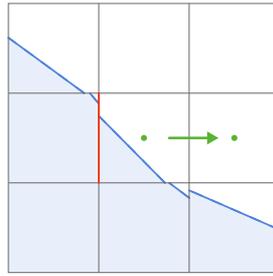
$$v_{\mathcal{E}} \approx \text{Pe}_a D_{a,s} \nabla \mathcal{H}$$

Comme expliqué à la section 3.1.3, page 54, avec la méthode numérique des volumes de fluide, l'interface est déplacée en advectant le champ indicateur χ , qui correspond à la proportion de liquide dans la cellule. Nous devons donc définir la vitesse d'évaporation sur les différentes faces des cellules contenant une interface, comme illustré sur la figure 3.5a. Les gradients de vapeur s'estiment en calculant la différence des concentrations de deux cellules voisines :

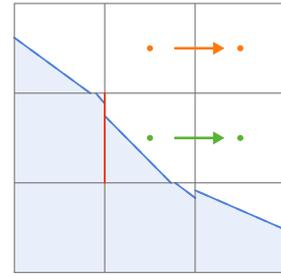
$$\partial_x \mathcal{H}|_{x+\frac{1}{2}\Delta} \approx \frac{\mathcal{H}(x+\Delta) - \mathcal{H}(x)}{\Delta}$$



a Pour advecter l'indicateur χ , les flux doivent être définis sur les faces de la cellule.



b Estimation du gradient de vapeur selon l'expression (3.7). Le calcul du gradient (vert) est décalé dans l'air perpendiculairement à la face considérée (rouge).



c Estimation du gradient de vapeur selon l'expression (3.8). Le calcul du gradient est décalé dans l'air selon x (vert) et y (orange). Les deux estimations sont pondérées selon la normale à l'interface.

Figure 3.5 Représentation schématique du calcul de la vitesse d'évaporation. Les figures **b** et **c** représentent deux estimations différentes du gradient de vapeur à l'interface.

Ces gradients sont donc estimés sur les faces des cellules. Cependant, le champ de vapeur n'a de sens physique que dans l'air. Pour s'assurer de calculer les gradients de vapeur dans l'air, leurs points de mesure sont décalés d'une cellule, comme représenté sur la figure 3.5b :

$$v_{\mathcal{E}_x} \left(x - \frac{\Delta}{2} \right) \approx \begin{cases} \text{Pe}_a D_{a,s} \partial_x \mathcal{H} \left(x + \frac{\Delta}{2}, y \right) & \text{si } n_x > 0 \\ \text{Pe}_a D_{a,s} \partial_x \mathcal{H} \left(x - \frac{3}{2}\Delta, y \right) & \text{si } n_x < 0 \end{cases} \quad (3.7)$$

Des gouttes pas rondes. Avec ce calcul de la vitesse d'évaporation, l'advection de l'indicateur χ et la condition de Dirichlet à l'interface pour la vapeur, l'évaporation

d'une goutte peut être simulée numériquement, comme illustrée sur la figure 3.4a. Il s'agit d'un test exigeant, car le moindre problème d'implémentation se traduit instantanément par un défaut de sphéricité de la goutte. La figure 3.6 montre l'écart à la sphéricité lorsque la goutte a perdu 90% de son volume, soit après une réduction de 60% de son rayon : la goutte est légèrement déformée, l'évaporation a été plus rapide vers 45° qu'aux apex, à 0 et 90°.

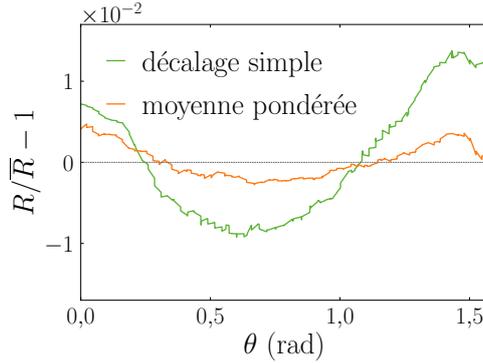


Figure 3.6 Écart à la sphéricité pour deux estimations différentes du gradient de vapeur normal à l'interface. Le graphe reproduit la différence relative entre la position de l'interface et un cercle parfait de même rayon moyen, lorsque la goutte a perdu 90% de son volume. L'estimation du gradient décrite par l'équation (3.8) et la figure 3.5c (orange) donne un résultat plus satisfaisant que celle l'équation (3.7) et la figure 3.5b (vert).

L'estimation du gradient de vapeur normal à l'interface (3.7), représentée figure 3.5b, mesure le gradient de vapeur en se décalant dans la direction correspondant à la dérivée calculée : sur l'axe x pour calculer le gradient selon x , sur l'axe y pour calculer le gradient selon y . Cette estimation peut être significativement améliorée en se décalant en x et en y , comme représenté sur la figure 3.5c, en pondérant selon la normale à l'interface :

$$v_{\mathcal{E}_x} \left(x - \frac{\Delta}{2} \right) \approx \text{Pe}_a D_{a,s} \left[n_x^2 \partial_x \mathcal{H} \left(x + \frac{\Delta}{2}, y \right) + n_y^2 \partial_x \mathcal{H} \left(x + \frac{\Delta}{2}, y + \Delta \right) \right] \quad (3.8)$$

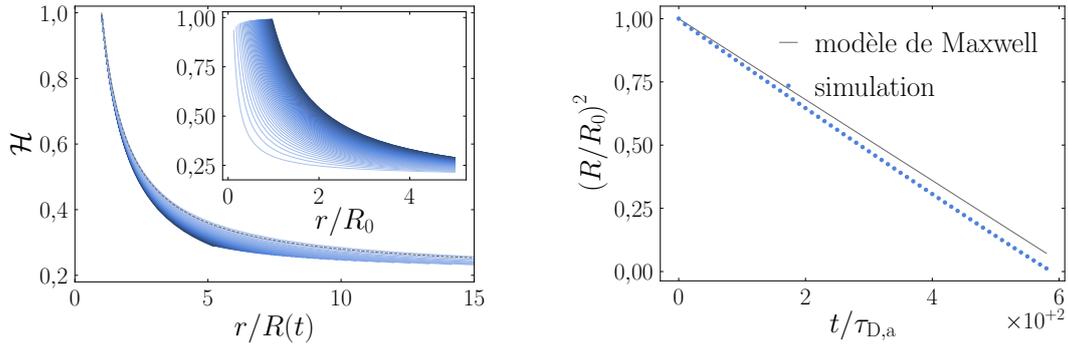
où n_x et n_y sont les composantes du vecteur normal à l'interface, orienté du liquide vers l'air. Dans cette dernière expression seul le cas où n_x et n_y sont positifs a été écrit, c'est-à-dire le cas représenté sur la figure 3.5c. Le résultat est tracé en orange sur la figure 3.6. Notons que dans ces tests, ni l'équation de Navier-Stokes ni la tension de surface ne sont résolues : il n'y a donc aucune force qui contraint la goutte à rester sphérique, ni aucun effet qui lisse l'interface. Nous jugeons donc l'erreur résiduelle satisfaisante.

Cas test 1 : étude de l'évaporation d'une goutte d'un liquide pur

L'évaporation d'une goutte d'eau en suspension dans une atmosphère immobile, c'est-à-dire sans écoulement, a été comprise et modélisée analytiquement par Maxwell puis Langmuir [42,43]. Ce problème constitue donc un bon exemple pour tester la résolution

numérique de l'évaporation. Leur calcul est repris dans l'annexe B.1. Le modèle de Maxwell prédit que le profil de concentration est affine avec l'inverse de la distance, équation (B.4), et que le rayon décroît en racine du temps (B.5) :

$$\mathcal{H}(r) = \mathcal{H}_\infty + \Delta\mathcal{H} \frac{R}{r} \quad \text{et} \quad R(t)^2 = R_0^2 - 2 D_{a,s} \text{Pe}_a \Delta\mathcal{H} t$$



a Profils d'humidité en fonction de la distance ramenée au rayon $R(t)$ pour différents pas de temps, du début (bleu foncé) jusqu'à la fin (bleu clair) de la simulation. Le modèle de Maxwell est en pointillé. **Insert.** Profil de vapeur en fonction de la distance.

b Évolution du rayon : R^2 en fonction du temps. La goutte s'évapore plus vite que ce que prédit le modèle de Maxwell.

Figure 3.7 Comparaison de la résolution numérique avec la prédiction de Maxwell.

Le problème est résolu numériquement avec Basilisk en utilisant l'algorithme présenté ci-dessus. Le code correspondant à ce cas test est hébergé sur le site de Basilisk basilisk.fr/sandbox/qmagdelaine/phase_change/1_elementary_body/static_drop.c. Ces prédictions sont comparées à la simulation sur la figure 3.7. Les tendances sont similaires : l'évolution du rayon n'est que raisonnablement éloignée du modèle et l'erreur sur le temps de vie de la goutte est de 7%.

Cependant, ce n'est pas complètement satisfaisant et la normalisation des profils d'humidité, présentée sur la figure 3.7a, ne fonctionne pas bien. Par ailleurs, la simulation est réalisée dans un domaine numérique dix fois plus grand que la goutte, mais tout de même de *taille finie*, contrairement aux hypothèses du modèle de Maxwell. L'annexe B.1 étend ce modèle en prenant en compte que la condition sur l'humidité puisse être à une distance finie R_∞ . Ce modèle prédit des profils de vapeur et une évolution temporelle légèrement différentes, équations (B.6) et (B.7) :

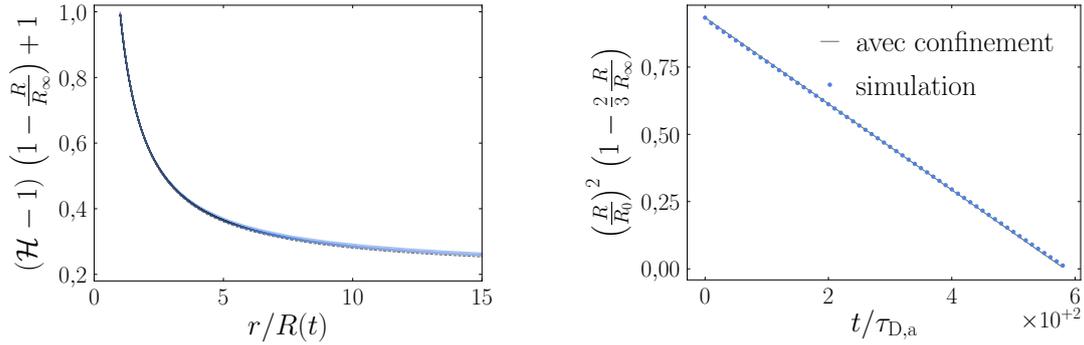
$$\mathcal{H}(r) = \mathcal{H}_\infty + \frac{\Delta\mathcal{H}}{R_\infty - R} R \left(\frac{R_\infty}{r} - 1 \right) \quad (3.9)$$

$$\text{et} \quad R^2 \left(1 - \frac{2}{3} \frac{R}{R_\infty} \right) = R_0^2 \left(1 - \frac{2}{3} \frac{R_0}{R_\infty} \right) - 2 D_{a,s} \text{Pe}_a \Delta\mathcal{H} t \quad (3.10)$$

L'expression donnant le profil d'humidité (3.9) est réécrite de sorte que le terme de droite dépende du temps uniquement via la variable de similitude $R(t)/r$:

$$(\mathcal{H} - 1) \left(1 - \frac{R}{R_\infty}\right) + 1 = \mathcal{H}_\infty + \Delta\mathcal{H} \frac{R}{r} \quad (3.11)$$

La figure 3.8 montre l'accord de la simulation avec cette nouvelle prédiction.



a Profils d'humidité modifiés selon l'équation (3.11).

b Rayon de la goutte modifié selon l'équation (3.10) en fonction du temps.

Figure 3.8 Comparaison de la résolution numérique avec la prédiction qui tient compte de la taille finie du domaine numérique.

Cas test 2 : étude de l'évaporation d'un film d'un liquide pur

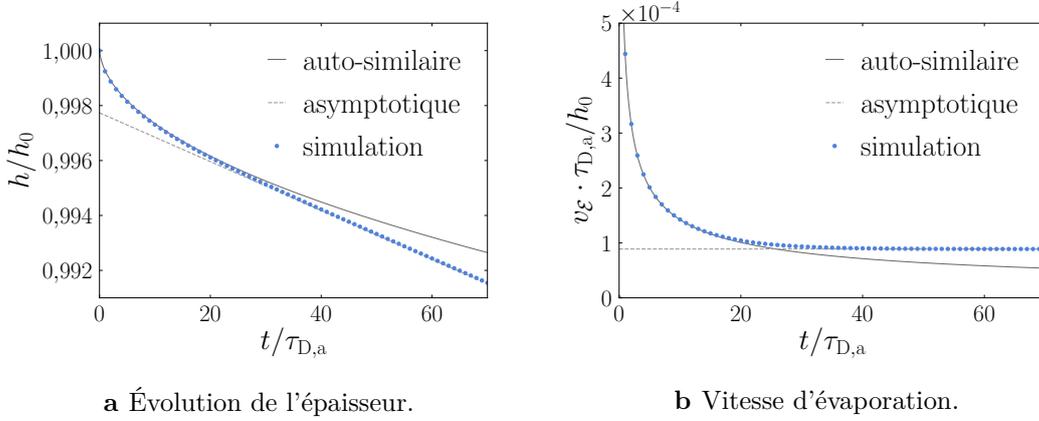
D'après l'exemple précédent, l'implémentation numérique de l'évaporation semble correcte. Cependant, la simulation a été comparée à des modèles basés sur une hypothèse de régime *quasi-permanent*. Ainsi une dynamique fine d'évaporation mal résolue ne pourrait être révélée grâce ces modèles, puisqu'eux-même négligeraient cette dynamique.

Dans le cas d'un film plan dans une boîte de taille infinie, la géométrie étant plus simple, il existe une solution *auto-similaire* exacte à l'équation de la diffusion. Cette résolution est développée dans l'annexe B.2. Le modèle prévoit une décroissance en racine du temps de l'épaisseur h du film (B.16) :

$$h \approx h_0 - 2 \text{Pe}_a \Delta\mathcal{H} \sqrt{\frac{D_{a,s} t}{\pi}} \quad (3.12)$$

Le problème est également résolu numériquement avec Basilisk. Le code correspondant à ce cas test est hébergé sur le site de Basilisk basilisk.fr/sandbox/qmagdelaine/phase_change/1_elementary_body/static_film.c.

La figure 3.9 compare l'évolution temporelle de l'épaisseur obtenue avec cette simulation à la solution (B.16) développée dans l'annexe B.2. La comparaison est parfaite durant les premiers instants. À temps plus longs, la vapeur a diffusé jusqu'au sommet du domaine numérique de taille L_∞ . Le domaine ne peut alors plus être considéré



a Évolution de l'épaisseur.

b Vitesse d'évaporation.

Figure 3.9 Comparaison de la simulation numérique avec les solutions analytiques des régimes auto-similaire (B.16) et asymptotique (3.13).

comme infini et la solution (B.16) n'est plus valide. Cependant, tout comme dans le cas de la goutte, les profils de vapeur n'évoluent alors plus qu'à cause du recul de l'interface, c'est-à-dire très lentement devant le temps de diffusion. L'hypothèse de régime *quasi-permanent* devient donc valide. L'équation de la diffusion se résout alors facilement et mène à des profils de vapeur linéaires sur la hauteur de la boîte. Dans ce régime asymptotique, la vitesse d'évaporation v_E est constante et l'évolution de l'épaisseur h_∞ est linéaire avec le temps :

$$v_E \equiv -d_t h \approx \Delta \mathcal{H} \text{Pe}_a \frac{D_{a,s}}{L_\infty - h_0} \quad (3.13a)$$

$$\text{donc } h_\infty(t) = h(\tau_1) - v_E (t - \tau_1) \quad \text{avec } \tau_1 \approx \frac{(L_\infty - h_0)^2}{4 D_{a,s}} \quad (3.13b)$$

où τ_1 est le temps au bout duquel le régime asymptotique s'installe, c'est-à-dire, en ordre de grandeur, le temps pour la vapeur de diffuser jusqu'au sommet du domaine numérique. La figure 3.9b compare les vitesses d'évaporation données par la simulation à celles prédites par les deux solutions analytiques.

Les deux cas test de la goutte et du film d'un liquide pur montrent que l'implémentation numérique de l'évaporation d'un seul composé mise en place est satisfaisante.

Analogie avec la solidification

Les équations régissant la solidification ou la fonte d'un corps pur sont formellement similaires à celles régissant l'évaporation d'un liquide pur. En effet, dans chaque phase, la température diffuse avec une condition de Dirichlet à l'interface entre les deux phases :

$$\partial_t T = \nabla \cdot (D_T \nabla T) \quad \text{avec } D_T = \frac{\lambda_T}{\rho C_p}$$

$$\text{et sur le front : } T = T_f$$

où D_T est la diffusivité thermique du milieu, λ_T sa conductivité thermique, C_p sa capacité calorifique et T_f la température du fusion, qui peut dépendre de la pression ou de la courbure par exemple. L'avancée du front de fusion est donnée par un bilan d'énergie thermique à l'interface :

$$\rho_s \mathcal{L}_H \mathbf{v}_I = \mathbf{j}_{T,\ell} - \mathbf{j}_{T,s} \quad \text{avec} \quad \mathbf{j}_T = -\lambda_T \partial_n T \mathbf{n}$$

où les grandeurs indicées d'un s ou d'un ℓ se rapportent respectivement aux phases solide ou liquide, \mathcal{L}_H est la chaleur latente de fusion, \mathbf{v}_I la vitesse de l'interface, \mathbf{n} la normale orientée du solide vers le liquide et \mathbf{j}_T les flux de chaleur. Si la chaleur apportée par le liquide est supérieure à celle évacuée dans le solide, ce dernier fond et le front recule. La vitesse du front \mathbf{v}_I est projetée selon la normale à l'interface \mathbf{n} :

$$v_I = \frac{1}{\rho_s \mathcal{L}_H} (\lambda_{T,s} \partial_n T|_s - \lambda_{T,\ell} \partial_n T|_\ell)$$

Résoudre la solidification ou la fusion d'un corps consiste donc à résoudre l'équation de la diffusion avec *une condition de Dirichlet immergée* et à déplacer une interface en calculant les gradients d'un champ de part et d'autre de cette interface. Les outils développés pour simuler l'évaporation de liquides peuvent donc également être utilisés pour simuler la fusion ou la solidification. Des cas test de solidification ont été développés et sont présentés sur le site de Basilisk : basilisk.fr/sandbox/qmagdelaine/phase_change/1_elementary_body/.

L'implémentation du changement de phase des corps purs ayant été détaillée, nous pouvons à présent nous intéresser aux mélanges binaires.

3.2.2 Mélanges binaires

Pour simuler numériquement l'évaporation d'un mélange binaire, dont un composé est volatil et l'autre non, il reste deux étapes à réaliser : ajouter une dépendance de la concentration de saturation en vapeur avec la composition du liquide et implémenter la condition de Neumann sur le soluté à l'interface :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{sat}}(\varphi) \quad \text{et} \quad \partial_n \varphi = \varphi \frac{v_\varepsilon}{D_\ell}$$

Cette condition de Neumann peut être trompeuse. Écrite telle quelle, elle suggère une *création de matière* à l'interface avec un flux entrant égal à $\varphi v_\varepsilon / D_\ell$. Or cette condition résulte du bilan de la *conservation du soluté* en phase liquide. Physiquement, cette condition de Neumann sur le soluté se traduit plutôt comme une condition d'imperméabilité vis-à-vis d'une interface en mouvement, qui amasse le soluté au passage. Cette lecture encourage à séparer en deux la condition de Neumann : (i) une *condition d'imperméabilité*, lors de la résolution de l'équation de diffusion du soluté, et (ii) une *advection du soluté* de manière consistante avec l'interface, de sorte qu'il reste bien dans la phase liquide.

Fractionnement des pas de temps et décomposition des équations

Cette séparation en deux conditions distinctes fonctionne bien avec la manière dont les équations sont résolues numériquement. En effet, idéalement, toutes les équations

du problème devraient être résolues simultanément puisqu'elles sont couplées entre elles. Cependant, il n'est pas possible de le faire numériquement. Les pas de temps de la résolution numérique sont donc fractionnés et les équations sont résolues les unes après les autres. En pratique, les équations complexes comme celles de Navier-Stokes ou de convection – diffusion sont décomposées en sous-équations, qui sont résolues successivement à chaque pas de temps. Par exemple, l'équation de convection – diffusion d'un champ de concentration φ , discrétisée en temps,

$$\varphi(t + \Delta t) = \varphi(t) + \Delta t [\nabla \cdot (D \nabla \varphi) - \nabla \cdot (\varphi \mathbf{u})]$$

est séparée en une équation de convection et une de diffusion :

$$\varphi^* = \varphi(t) - \Delta t \nabla \cdot (\varphi \mathbf{u}) \quad \text{et} \quad \varphi(t + \Delta t) = \varphi^* + \Delta t \nabla \cdot (D \nabla \varphi)$$

où φ^* est un intermédiaire de calcul. Avec un schéma numérique *explicite* en temps,⁽²⁾ résoudre l'équation de transport en une fois ou en deux fois revient exactement au même : il suffit de remplacer φ^* dans l'équation de diffusion avec son expression donnée par l'équation de convection pour s'en convaincre. Cependant, subdiviser les équations permet justement d'utiliser des schémas *implicites* en temps⁽³⁾ pour résoudre ces équations, ce qui ne serait pas possible sur l'équation complète. Le principe des schémas numériques fractionnés en temps est bien expliqué par Berry [52].

Ainsi, comme la convection et la diffusion sont résolues successivement, il est commode d'avoir séparé en deux la condition à l'interface. L'équation de la diffusion du soluté est résolue avec une *condition d'imperméabilité* à l'interface, étape pendant laquelle cette dernière est immobile. De son côté, l'équation de convection est résolue de manière consistante avec l'advection de l'interface, de sorte à conserver le soluté dans le liquide.

Condition d'imperméabilité

Pour assurer l'imperméabilité de l'interface, l'idée est d'annuler le coefficient de diffusion sur l'interface, de sorte que le flux diffusif y soit nul. Pour comprendre ce que signifie d'annuler le coefficient de diffusion sur l'interface avec la description indirecte que procure la méthode des volumes de fluide, l'équation de la diffusion est intégrée

⁽²⁾**Schéma explicite en temps** : schéma avec lequel tous les termes de l'équation sont évalués à l'instant t , et sont donc connus, pour calculer la nouvelle valeur à l'instant $t + \Delta t$. Avec l'équation de la diffusion, cela donnerait :

$$\varphi(t + \Delta t) = \varphi(t) + \Delta t \nabla \cdot (D \nabla \varphi(t))$$

Comme les valeurs à l'instant t sont connues, calculer la valeur de φ à l'instant $t + \Delta t$ est immédiat.

⁽³⁾**Schéma implicite en temps** : schéma avec lequel les termes de l'équation sont évalués à l'instant $t + \Delta t$, et font donc partie de la solution. Avec l'équation de la diffusion, cela donnerait :

$$\varphi(t + \Delta t) = \varphi(t) + \Delta t \nabla \cdot (D \nabla \varphi(t + \Delta t))$$

Ces schémas implicites compliquent grandement la résolution numérique, puisque $\varphi(t + \Delta t)$ est justement l'inconnue de l'équation. Cependant, ils confèrent des propriétés de stabilité numérique qui les rendent intéressants.

à l'échelle d'une cellule \mathcal{C} traversée par une interface. L'équation de diffusion et la condition d'imperméabilité s'écrivent :

$$\partial_t \varphi = \nabla \cdot \mathbf{j}_D \quad \text{avec} \quad \mathbf{j}_D = D_\ell \nabla \varphi = \mathbf{0} \quad \text{sur l'interface}$$

En utilisant le théorème de flux-divergence, ou théorème de Green-Ostrogradski, l'intégration de l'équation de diffusion donne :

$$\iiint_{\mathcal{C}} \partial_t \varphi \, dV = \iint_{\partial \mathcal{C}} \mathbf{j}_D \cdot \mathbf{n}_{\text{ext}} \, dS$$

où $\partial \mathcal{C}$ est la surface de la cellule et \mathbf{n}_{ext} le vecteur normal vers l'extérieur. Dans le terme de gauche, la dérivée temporelle peut être inversée avec l'intégration sur la cellule, parce que pendant cette étape de diffusion du soluté, l'interface est immobile :

$$\iiint_{\mathcal{C}} \partial_t \varphi \, dV = \Delta^3 \partial_t (\chi \bar{\varphi}) = \Delta^3 \chi \partial_t \bar{\varphi} \quad \text{avec} \quad \bar{\varphi} = \frac{1}{\chi} \iiint_{\mathcal{C}} \varphi \, dV$$

où $\bar{\varphi}$ est la concentration moyenne dans la cellule.

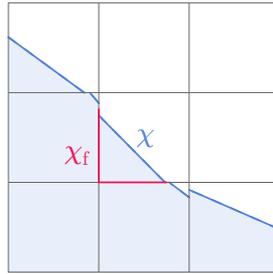


Figure 3.10 Pour assurer l'imperméabilité de l'interface, sur chacune des faces des cellules, le coefficient de diffusion du soluté est pondéré par la fraction de face occupée par le liquide χ_f . Le calcul de ces fractions utilisé dans cette thèse est dû à José-Maria López-Herrera.

Code : basilisk.fr/sandbox/lopez/fracface.h.

L'intégration du flux sur la surface de la cellule $\partial \mathcal{C}$ est scindée en une somme sur chacune de ses faces f . Le flux à travers chaque face est approximé par le gradient de la composition moyenne $\bar{\varphi}$, de part et d'autre de la face, pondéré par la section d'échange, c'est-à-dire, la fraction de la face occupée par le liquide χ_f , représentée sur la figure 3.10 :

$$\begin{aligned} \iint_{\partial \mathcal{C}} D_\ell \nabla \varphi \cdot \mathbf{n}_{\text{ext}} \, dS &= \sum_f \iint \mathbf{j}_D \cdot \mathbf{n}_{\text{ext}} \, dS \approx \sum_f \Delta^2 \chi_f D_\ell \partial_{n_f} \bar{\varphi} \\ \text{ainsi} \quad \chi \partial_t \bar{\varphi} &\approx \frac{1}{\Delta} \sum_f \chi_f D_\ell \partial_{n_f} \bar{\varphi} \end{aligned} \quad (3.14)$$

L'intégration de la même équation de diffusion mais sur une cellule uniquement dans le liquide donne :

$$\partial_t \bar{\varphi} \approx \frac{1}{\Delta} \sum_f D_\ell \partial_{n_f} \bar{\varphi}$$

L'intégration sur une cellule traversée par une interface (3.14) montre donc que pour incorporer la condition d'imperméabilité dans l'équation de diffusion, il suffit de pondérer le terme de dérivée temporelle par la proportion de liquide χ et le coefficient de diffusion par la proportion que la phase liquide occupe sur les différentes faces de la cellule. Autrement dit cela revient à résoudre la *pseudo* équation :

$$\chi \partial_t \bar{\varphi} = \nabla \cdot (\chi_f D_\ell \nabla \bar{\varphi}) \quad (3.15)$$

Ces pondérations se comprennent physiquement : à gradient de concentration donné, le flux sur une face est bien proportionnel à la fraction de liquide sur cette face ; et la masse de soluté contenue dans une cellule est bien égale à la concentration moyenne multipliée par le volume de liquide de la cellule. ⁽⁴⁾

L'analogie du filet

Basilisk possède déjà un algorithme pour advecter un champ de manière consistante avec le champ indicateur, c'est-à-dire de manière consistante avec l'interface. L'objectif de cet algorithme est d'éviter la diffusion numérique qu'il pourrait y avoir pendant l'étape d'advection, de sorte à conserver le champ advecté du bon côté de l'interface. Cet algorithme, basé sur le schéma d'advection de Bell, Colella et Glaz [54], ne sera pas détaillé dans ce manuscrit. Cependant, l'idée est assez simple : il s'agit de résoudre l'équation de convection sur le *champ quantité* $\varphi_q = \chi \bar{\varphi}$:

$$\partial_t \varphi_q = \nabla \cdot (\varphi_q \mathbf{u})$$

Les flux de convection sur les faces des cellules sont donc égaux à $\mathbf{j}_c = [\varphi_q \mathbf{u}]_f$. C'est l'utilisation du champ quantité φ_q au lieu du champ concentration $\bar{\varphi}$, qui permet d'advecter le soluté de manière consistante avec l'interface. Lors de l'advection avec le champ de vitesse de l'écoulement, cet algorithme fonctionne parfaitement bien.

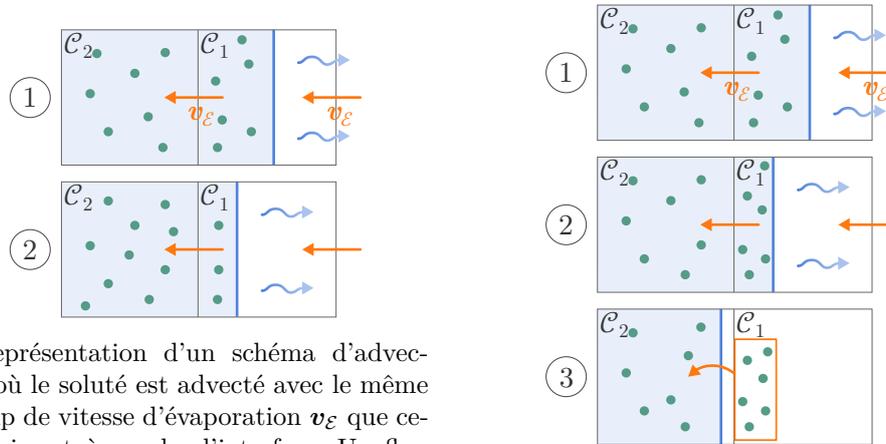
⁽⁴⁾La logique de la méthode volume de fluide encouragerait à travailler directement avec le *champ quantité* $\varphi_q \equiv \chi \bar{\varphi}$, car il correspond au champ concentration intégré sur la cellule : $\varphi_q = \iiint_C \varphi dV$. C'est ce que font López-Herrera *et al.* [53], en faisant entrer χ_f à l'intérieur du gradient dans l'équation (3.15) :

$$\begin{aligned} \partial_t (\chi \bar{\varphi}) &= \nabla \cdot (D_\ell \nabla \chi \bar{\varphi} - D_\ell \bar{\varphi} \nabla \chi) \\ \text{donc } \partial_t \varphi_q &= \nabla \cdot (D_\ell \nabla \varphi_q) - D_\ell \nabla \bar{\varphi} \cdot \nabla \chi - D_\ell \bar{\varphi} \Delta \chi \end{aligned} \quad (3.16)$$

Par construction du champ indicateur χ , son gradient indique la normale à l'interface. Or justement le flux diffusif à l'interface est nul, donc le deuxième terme du membre de droite de l'équation (3.16) est nul. López-Herrera *et al.* utilisent une telle approche, mais oublient le dernier terme. Si cela était vrai, l'équation (3.16) se réduirait à une simple équation de diffusion sur le champ quantité φ_q , ce qui serait très pratique. Les auteurs pondèrent tout de même le coefficient de diffusion par la proportion de la face occupée par le liquide χ_f :

$$\partial_t \varphi_q = \nabla \cdot (\chi_f D_\ell \nabla \varphi_q) \quad (3.17)$$

Cependant, le troisième terme de l'équation (3.16) $D_\ell \bar{\varphi} \Delta \chi$ ne semble pas nul. En effet, comme le gradient du champ indicateur χ est proportionnel au vecteur normal, son laplacien est proportionnel à la courbure. Ainsi, ce terme est nul si l'interface est plane, mais en général, il ne l'est pas. Les deux implémentations, équation (3.15), en travaillant avec $\bar{\varphi}$, et équation (3.17), en travaillant avec φ_q , ont été testées avec un soluté diffusant dans une goutte. La quantité de matière n'est conservée à la précision machine qu'avec la première implémentation, correspondant à l'équation (3.15). Nous utilisons donc cette implémentation dans la suite.



a Représentation d'un schéma d'advection où le soluté est advecté avec le même champ de vitesse d'évaporation v_ϵ que celui qui sert à reculer l'interface. Un flux convectif, à travers la face située juste à côté (ici à gauche) de l'interface, évacue le soluté de la cellule \mathcal{C}_1 contenant l'interface à mesure que le liquide s'évapore, de sorte que le soluté ne se concentre pas dans cette cellule, mais dans la cellule voisine (ici à gauche) \mathcal{C}_2 .

b Analogie du filet. Le soluté est advecté avec l'écoulement, mais pas avec la vitesse d'évaporation, de sorte que le soluté est amassé par l'interface. Le soluté est déplacé dans les cellules liquides voisines uniquement quand la cellule est complètement sèche.

Figure 3.11 Advection du soluté avec le recul de l'interface.

En revanche utiliser cet algorithme pour advecter le soluté avec la vitesse d'évaporation n'est pas satisfaisant. En effet, comme l'illustre la figure 3.11a, définir le flux avec la valeur de la vitesse d'évaporation sur la face, n'augmente pas la concentration dans la cellule où est l'interface, mais dans la cellule voisine. L'erreur commise est de faire comme si la vitesse d'évaporation correspondait à un écoulement. Au contraire la vitesse d'évaporation est juste un déplacement de l'interface, par ablation de la phase liquide au profit de la phase gazeuse. L'interface recule et amasse le soluté comme pris dans un *filet*. Pour traduire numériquement cette idée, nous choisissons de laisser le soluté dans la cellule tant qu'il reste du liquide dedans : la cellule se concentre petit à petit. Lorsqu'une cellule est complètement sèche, le soluté est alors redistribué dans les cellules voisines contenant du liquide, en pondérant cette distribution suivant la direction de la vitesse d'évaporation. La figure 3.11b illustre ce schéma d'advection.

Un pas de temps se résume donc en trois étapes pour le soluté :

1. Premièrement, il diffuse avec une condition d'imperméabilité à l'interface.
2. Deuxièmement, la vitesse d'évaporation est calculée et le champ indicateur χ est advecté selon cette vitesse pour faire reculer l'interface, mais en ne déplaçant le soluté uniquement des cellules complètement sèches vers le liquide.
3. Troisièmement, le soluté et le champ indicateur sont advectés conjointement selon la vitesse de l'écoulement. Les codes correspondant à cette implémentation ainsi que quelques cas test sont disponibles sur le site de Basilisk

basilisk.fr/sandbox/qmagdelaine/phase_change/.

Cas test : étude de l'évaporation d'une goutte d'un mélange binaire

L'exemple de la goutte suspendue dans l'air est repris, en considérant cette fois une goutte d'un mélange de deux espèces, de mêmes masses molaire et volumique, pour ne pas démultiplier les paramètres. L'annexe B.1.3, page 174 adapte le modèle de Maxwell au cas d'une goutte d'un mélange, en supposant cependant que cette dernière est *bien mélangée*, c'est-à-dire, que la concentration en surface est égale à la concentration moyenne de la goutte. Une expression est établie pour la vitesse d'évaporation $v_{\mathcal{E}}$ (B.8) :

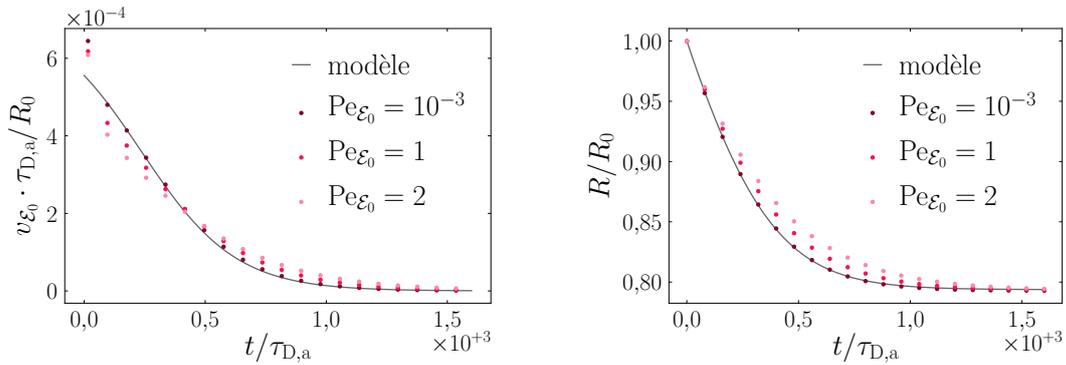
$$v_{\mathcal{E}} = D_{a,s} \text{Pe}_a \frac{\Delta \mathcal{H}(R)}{R_{\infty} - R} \frac{R_{\infty}}{R} \quad \text{avec} \quad \Delta \mathcal{H} = 1 - \varphi_0 \left(\frac{R_0}{R} \right)^3 - \mathcal{H}_{\infty} \quad (3.18)$$

où R_0 est le rayon initial de la goutte et φ_0 la fraction massique initiale de soluté. L'hypothèse de goutte *bien mélangée* revient à supposer que le temps de diffusion du soluté τ_{D} est court devant celui d'évaporation $\tau_{\mathcal{E}}$. Ces deux temps se comparent *via* le nombre de Péclet du soluté $\text{Pe}_{\mathcal{E}}$:

$$\text{Pe}_{\mathcal{E}} \equiv \frac{\tau_{\text{D}}}{\tau_{\mathcal{E}}} = \frac{v_{\mathcal{E}} R}{D}$$

où D est le coefficient de diffusion du soluté. Ce nombre de Péclet évolue au cours du temps. Par simplicité, nous faisons le choix de comparer les simulations avec sa valeur initiale :

$$\text{Pe}_{\mathcal{E}_0} = \frac{v_{\mathcal{E}_0} R_0}{D} = \frac{D_{a,s}}{D} \frac{1 - \varphi_0 - \mathcal{H}_{\infty}}{1 - R_0/R_{\infty}} \text{Pe}_a$$



a Vitesse d'évaporation. Le premier point est nettement au-dessus du modèle car le régime quasi-permanent supposé par le modèle n'est pas encore établi.

b Rayon de la goutte. La prédiction du modèle a été obtenue en intégrant la vitesse (B.8) numériquement.

Figure 3.12 Comparaison de simulations numériques, réalisées à différents nombre de Péclet du soluté $\text{Pe}_{\mathcal{E}_0}$, avec le modèle (B.8) qui suppose la concentration dans la goutte uniforme.

La figure 3.12 compare les résultats de différentes simulations au modèle de l'annexe B.1.3. Lorsque la diffusion du soluté est rapide, c'est-à-dire que le nombre de

Péclet du soluté Pe_{ε_0} est petit, les simulations suivent parfaitement le modèle analytique. En revanche, lorsque le nombre de Péclet s'approche de l'unité, l'évaporation est ralentie : le solvant doit diffuser du cœur de la goutte vers la surface pour nourrir à nouveau l'évaporation.

3.2.3 Perspectives d'amélioration

Les cas test semblent montrer que l'implémentation de l'évaporation de liquides purs ou de mélanges fonctionne correctement. Cependant, plusieurs améliorations pourraient être apportées. Elles se répartissent en deux catégories : d'une part améliorer la précision des implémentations existantes, avec par exemple des meilleures estimations des gradients de vapeur à l'interface, et, d'autre part, compléter l'implémentation pour prendre en compte plus d'effets physiques, comme par exemple les courants de Stefan.

Calcul des gradients et conditions de Dirichlet à l'interface

Pour calculer avec plus de précision les gradients de vapeur à l'interface, nous pourrions tirer parti du fait que la valeur de l'humidité à l'interface est connue exactement, puisqu'elle est imposée [51]. Par ailleurs nous connaissons avec une bonne précision la position de l'interface, grâce aux *fonctions hauteurs* introduites dans la section 3.1.3 page 54. Il suffit donc de mesurer la valeur de la concentration de vapeur en un point dans le liquide pour calculer son gradient, comme représenté sur la figure 3.13. Il n'y aurait alors plus besoin de décaler la mesure des gradients vers la phase gaz.

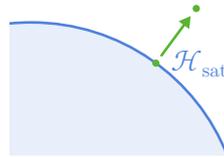


Figure 3.13 Calcul du gradient de vapeur normal à l'interface. La valeur sur l'interface et la position de l'interface étant connue avec précision, il suffit de mesurer la valeur de l'humidité en un point vers la vapeur pour estimer avec précision le gradient de vapeur à l'interface.

La condition de Dirichlet à l'interface pourrait aussi bénéficier du calcul plus précis des gradients de vapeur, en remplaçant le terme de commande $(\mathcal{H} - \mathcal{H}_{\text{sat}}) / \tau_c$ par un terme source égal au flux diffusif sortant de sorte à le compenser exactement et conserver la saturation. Cette méthode permettrait de se passer du choix un peu arbitraire du temps de commande τ_c .

Courants de Stefan et pression de recul

Les courants de Stefan et la pression de recul pourraient être ajoutés. Pour cela, il faut d'une part ne pas négliger le saut du champ de vitesse à l'interface dans le bilan de masse à l'interface pour obtenir l'expression complète de la vitesse d'évaporation (A.11) présentée dans l'annexe A.2.

D'autre part, il faut prendre en compte la pression de recul dans la continuité de la contrainte à l'interface. Pour ce faire, il faut modifier l'étape de *projection* du champ de vitesse dans la résolution de l'équation de Navier-Stokes.

Opération de projection, sans évaporation. Pour assurer l'incompressibilité de l'écoulement lors de la résolution l'équation de Navier-Stokes, le champ de vitesse est projeté dans l'espace des champs de vitesse à divergence nulle [49]. Pour réaliser cette étape, un champ de vitesse \mathbf{u}^* est d'abord calculé sans les gradients de pressions :

$$\begin{aligned} \mathbf{u}^* &= \mathbf{u}(t) + \frac{\delta t}{\rho} [\mathbf{f} + \nabla \cdot (\eta \nabla \mathbf{u}) - \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u}] \\ \text{donc } \mathbf{u}(t + \delta t) &= \mathbf{u}^* - \frac{\delta t}{\rho} \nabla p \end{aligned} \quad (3.19)$$

où \mathbf{f} représente toutes les forces volumiques. La divergence de la seconde équation donne une équation de Poisson pour la pression p :

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad \text{donc} \quad \nabla \cdot \left(\frac{1}{\rho} \nabla p \right) = \frac{1}{\delta t} \nabla \cdot \mathbf{u}^* \quad (3.20)$$

Résoudre cette équation donne la pression et permet de déduire le vrai champ de vitesse \mathbf{u} , incompressible, à l'instant $t + \delta t$ avec l'équation (3.19). Le champ $\mathbf{u}(t + \delta t)$ est la *projection* de \mathbf{u}^* dans l'espace des champs à divergence nulle.

Saut de vitesse. L'évaporation induit un saut de vitesse à l'interface, dû à l'expansion de la matière changeant de phase. La divergence du champ de vitesse n'est donc pas nulle. L'annexe A.2 montre que cette divergence est liée à la vitesse d'évaporation $\mathbf{v}_{\mathcal{E}}$ (A.10) :

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = - (r_{\rho} - 1) \mathbf{v}_{\mathcal{E}} \cdot \mathbf{n} \delta_{\mathcal{S}}(x_{\mathcal{I}})$$

où $r_{\rho} \equiv \rho_{\ell} / \rho_{\text{a}}$ est le rapport de la masse volumique du liquide sur celle de l'air, \mathbf{n} la normale à l'interface orientée du liquide vers l'air, et $\delta_{\mathcal{S}}(x_{\mathcal{I}})$ un Dirac surfacique sur l'interface. Pour obtenir la correction sur la pression due à la pression de recul, il faut ajouter cette divergence localisée du champ de vitesse (A.10) à l'équation de Poisson sur la pression (3.20) :

$$\nabla \cdot \left(\frac{1}{\rho} \nabla p \right) = \frac{1}{\delta t} \nabla \cdot \mathbf{u}^* - (r_{\rho} - 1) \mathbf{v}_{\mathcal{E}} \cdot \mathbf{n} \delta_{\mathcal{S}}(x_{\mathcal{I}})$$

Cet ajout permettrait à la fois d'obtenir les corrections sur la pression et sur le saut de vitesse entre dans les deux phases. Plus de détails sont donnés dans le manuscrit de thèse de Malan [51] et l'article de Fleckenstein *et al.* [48].

Bilan

Cette partie a décrit une implémentation des conditions à l'interface permettant de simuler l'évaporation d'un mélange contenant un solvant volatil et un soluté non volatil. Il reste à implémenter les contraintes Marangoni avant de pouvoir étudier numériquement l'instabilité présentée au chapitre 2.

3.3 Contraintes Marangoni

Comme introduit dans le chapitre 1, la force de surface résultante de la tension de surface $\mathbf{f}_{\gamma,S}$, se décompose en deux termes :

$$\mathbf{f}_{\gamma,S} = -\gamma \kappa \mathbf{n} + \nabla_S \gamma \quad (3.21)$$

où \mathbf{n} est la normale à l'interface orientée du liquide vers l'air, $\kappa = \nabla \cdot \mathbf{n}$ la courbure de l'interface et ∇_S le gradient surfacique.

La résultante normale de la tension de surface, c'est-à-dire la pression de Laplace, est déjà implémentée dans Basilisk. En revanche, la résultante tangentielle, c'est-à-dire la contrainte Marangoni, n'est pas prise en compte. Cette partie décrit une implémentation des contraintes Marangoni dans Basilisk. La stratégie de l'implémentation sera d'abord présentée. Cela nous amènera à décrire le tenseur des contraintes associées à la tension de surface. Ensuite l'évaluation numérique des composantes de ce tenseur sera expliquée. Enfin des cas test seront présentés et des perspectives seront évoquées.

3.3.1 Formulation intégrale : stratégie pour l'implémentation

Il existe déjà des codes incluant les contraintes Marangoni. Elles ont d'ailleurs récemment été implémentées dans Gerris, le prédécesseur de Basilisk, par Seric *et al.* [55]. L'implémentation de la majorité des codes existants est basée sur la formulation continue de tension de surface donnée par l'expression (3.21). Dans cette section, le principe de l'implémentation de la formulation continue est brièvement présentée avant de détailler l'implémentation de la formulation intégrale, qui a été choisie.

Formulation continue des forces de surface

Avec la méthode numérique volume de fluide, les bilans sont intégrés sur le *volume* d'une cellule. L'implémentation de la force surfacique de tension de surface $\mathbf{f}_{\gamma,S}$ nécessite donc l'introduction d'un Dirac surfacique localisé sur l'interface $\delta_S(\mathbf{x}_I)$:

$$\mathbf{F}_{\gamma,C} = \iiint \mathbf{f}_S \delta_S(\mathbf{x}_I) dV = \iiint (-\gamma \kappa \mathbf{n} + \nabla_S \gamma) \delta_S(\mathbf{x}_I) dV$$

où $\mathbf{F}_{\gamma,C}$ est la force de tension de surface intégrée sur une cellule. Le Dirac surfacique est ensuite estimé numériquement par le gradient du champ indicateur χ :

$$\nabla \chi \approx -\delta_S(\mathbf{x}_I) \mathbf{n}$$

En effet, le champ χ est constant dans le liquide, constant dans l'air et varie brusquement à l'interface : il est donc une bonne approximation d'une fonction Heaviside et donc sa dérivée celle d'une fonction Dirac. C'est la stratégie développée par Brackbill *et al.* en 1991 [56] pour implémenter le terme de Laplace.

Pour ajouter les contraintes Marangoni, il faut alors calculer le gradient surfacique de la tension de surface $\nabla_S \gamma$. À cause de la description indirecte de l'interface, calculer ce gradient est difficile. C'est pourquoi nous choisissons une autre voie pour implémenter la contrainte Marangoni.

Reculer pour mieux sauter

Le chapitre 1 introduisait l'équation (3.21) à partir d'un bilan de tension de surface $d\mathbf{F}_{\gamma,\ell}$ sur un élément d'interface infiniment petit, représenté sur la figure 3.14a :

$$\begin{aligned} d\mathbf{F}_{\gamma,\ell} &= (\gamma \mathbf{t})(s + ds) - (\gamma \mathbf{t})(s) \\ \text{donc } \mathbf{f}_{\gamma,S} &\equiv \partial_s \mathbf{F}_{\gamma,\ell} = \partial_s (\gamma \mathbf{t}) = -\gamma \kappa \mathbf{n} + (\partial_s \gamma) \mathbf{t} \end{aligned} \quad (3.22)$$

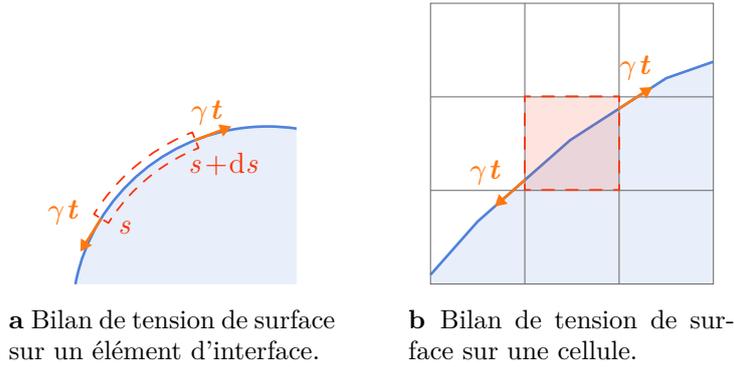


Figure 3.14 Schémas de principe de la formulation intégrale de la tension de surface.

La formulation *intégrale* (3.22) contient donc les deux composantes : la pression de Laplace et la contrainte Marangoni. Au lieu de la différencier pour ensuite réintégrer la formulation *continue* $\mathbf{f}_{\gamma,S}$ à l'échelle de la cellule, cette formulation intégrale peut être directement utilisée à l'échelle de la cellule, comme représenté schématiquement sur la figure 3.14b. Cette méthode présente plusieurs avantages. Premièrement, elle évite de faire appel au Dirac surfacique et à son évaluation numérique approximative. Deuxièmement, elle ne requiert pas l'évaluation de gradient surfacique. Troisièmement, elle conserve exactement la quantité de mouvement, car la tension $\gamma \mathbf{t}$ qu'une cellule exerce sur sa voisine est exactement compensée par la tension opposée $-\gamma \mathbf{t}$ que cette seconde cellule exerce sur la première. Ainsi intégrée sur l'ensemble d'une interface fermée, la force nette totale est nulle. Cette propriété n'est pas assurée par la formulation de Brackbill (3.21).

L'idée de cette implémentation n'est pas neuve, elle a été exprimée à plusieurs reprises dans la littérature [10, 57]. Cependant, elle n'a été concrétisée que deux fois à notre connaissance : en 1999 par Popinet et Zaleski [58] au sein d'un code utilisant une méthode complexe pour décrire l'interface et bien plus récemment en 2018 par Abu-al-Saud *et al.* [59] au sein d'un code utilisant la méthode des *surfaces de niveau*, *level-set* en anglais, pour décrire l'interface. Avec cette méthode, l'interface est décrite par une fonction continue qui s'annule à l'interface. Usuellement, la fonction choisie correspond à la distance à l'interface. Un des avantages de cette méthode est d'avoir une description continue de l'interface. Nous suivrons le travail d'Abu-al-Saud *et al.* [59] pour l'adapter à une description de l'interface par la méthode des *volumes de fluide*, que nous utilisons.

Cependant, la représentation schématique de la figure 3.14b est trompeuse : l'implémentation numérique de la formulation intégrale ne se résume pas à ajouter la tension $\gamma \mathbf{t}$ sur les faces des cellules qui intersectent l'interface. La principale raison à cela est que l'effort exercé par la tension de surface sur une face est à la fois normal et tangent à la face considérée. Nous introduirons donc un tenseur de contraintes, dont les différentes composantes de compression et de cisaillement permettront de correctement décrire cet effort.

3.3.2 Tenseur des contraintes de tension de surface

Pour implémenter les contraintes Marangoni dans Basilisk, nous adaptons le travail d'Abu-al-Saud *et al.* [59] à la description de l'interface par la méthode des volumes de fluide. Notons qu'il ne s'agit donc *pas d'ajouter* les contraintes Marangoni mais de changer la manière dont la tension de surface est implémentée, avec une formulation qui *inclut* ces contraintes. Comme dans le travail d'Abu-al-Saud *et al.*, l'implémentation n'est faite qu'en deux dimensions. Cependant, une voie à suivre pour l'adapter à trois dimensions sera proposée à la section 3.3.7.



a Schéma d'une surface de contrôle Σ dont les faces gauche et droite sont intersectées par une interface, respectivement en F et E. La distance d_I quantifie la distance algébrique entre le centre de la face et le point d'intersection de l'interface avec cette face.

b Signification physique des différentes composantes d'un tenseur de contraintes σ . Les termes diagonaux, σ_{xx} et σ_{yy} , correspondent aux contraintes qui s'appliquent selon la normale à une face : ce sont des contraintes de *compression* ou d'*extension*. Les termes non diagonaux, σ_{xy} et σ_{yx} , correspondent aux contraintes qui s'appliquent tangentiellement aux faces : ce sont des contraintes de *cisaillement*.

Figure 3.15 Schémas illustrant l'écriture du tenseur des contraintes de la tension de surface en intégrant les forces s'exerçant sur une surface de contrôle.

Pour discrétiser les forces de tension de surface, ces dernières sont intégrées sur une surface de contrôle carrée Σ , représentée sur la figure 3.15a, de longueur Δ et intersectée par l'interface I. Il s'agit d'une *surface* de contrôle car le calcul est mené en deux dimensions, mais cette surface correspond dans l'idée à un volume de contrôle. L'intégration de la tension de surface sur la surface de contrôle Σ permettra d'établir l'action de cette tension sur chacune de ses faces et donc de définir un tenseur de contraintes de tension de surface σ_γ , dont la signification des différentes composantes est illustrée sur la figure 3.15b. Exprimer l'action de la tension de surface sous la forme d'un tenseur de contrainte présente deux avantages : premièrement prendre en compte

les termes qui s'appliquent tangentiellement sur une face de la surface de contrôle et deuxièmement mener à un schéma *conservatif*. En effet la contrainte qu'un élément de fluide exerce sur l'élément voisin, le voisin l'exerce en retour sur le premier : c'est tout le sens du théorème de flux – divergence appliqué à la divergence d'une contrainte.

Comme la pression saute d'une valeur à une autre au sein d'une même surface de contrôle à cause de la pression de Laplace, la pression est intégrée conjointement avec la tension de surface sur la surface de contrôle Σ . Le calcul étant fait en deux dimensions, la force résultante \mathbf{F}_ℓ est une force par unité de longueur, elle s'écrit

$$\mathbf{F}_\ell = - \oint_{\partial\Sigma} p \mathbf{n}_\Sigma d\ell + (\gamma \mathbf{t})_E - (\gamma \mathbf{t})_F \quad (3.23)$$

où $d\ell$ est l'élément de longueur sur les faces de la surface de contrôle. Cette expression a été obtenue directement, en faisant le bilan des forces sur la surface de contrôle. Cependant, le théorème de flux – divergence et les formules de dérivée de la tangente permettent de montrer qu'elle correspond aussi à l'intégration des forces volumiques \mathbf{f} de pression et de tension de surface :

$$\begin{aligned} \iint_{\Sigma} \mathbf{f} dS &\equiv \iint_{\Sigma} [-\nabla p + (-\gamma \kappa \mathbf{n} + \partial_s \gamma \mathbf{t}) \delta_\ell(\mathbf{x}_I)] dS \\ &= - \oint_{\partial\Sigma} p \mathbf{n}_\Sigma d\ell + \int_{EF} \partial_s (\gamma \mathbf{t}) ds = \mathbf{F}_\ell \end{aligned}$$

où ds est l'élément de longueur curviligne de l'interface. L'expression de la force résultante linéique \mathbf{F}_ℓ (3.23) est projetée sur l'axe horizontal x :

$$\begin{aligned} F_{\ell,x} &= \int_{CD} p d\ell - \int_{AB} p d\ell + (\gamma t_x)_E - (\gamma t_x)_F \\ &= \int_{CF} p d\ell + \int_{FD} p d\ell - \int_{AE} p d\ell - \int_{EB} p d\ell + (\gamma t_x)_E - (\gamma t_x)_F \end{aligned} \quad (3.24)$$

Sur les segments qui incluent le milieu de la face, CF et AE, la pression est assimilée à la pression au centre de la face \hat{p} . Sur les segments restants, FD et EB, il faut la corriger avec le saut de pression de Laplace :

$$\begin{aligned} \text{sur CF et AE : } & p \approx \hat{p} \\ \text{sur EB : } & p \approx \hat{p} - \gamma \kappa \\ \text{sur FD : } & p \approx \hat{p} + \gamma \kappa \end{aligned}$$

Nous introduisons d_I , la distance algébrique entre le centre d'une face et l'intersection avec l'interface, comme représenté sur la figure 3.15a. Elle est comptée positivement lorsque l'interface est au-dessus du centre de la face, négativement sinon. Aussi :

$$\begin{aligned} DF &= \Delta/2 + d_I(x) \quad \text{et} \quad AE = \Delta/2 + d_I(x + \Delta) \\ \text{avec } & d_I(x) < 0 \quad \text{et} \quad d_I(x + \Delta) > 0 \end{aligned}$$

Avec ces notation les intégrales de la pression sur les deux faces s'écrivent :

$$\begin{aligned} \int_{CD} p d\ell &= \int_{CF} p d\ell + \int_{FD} p d\ell \approx [\Delta \hat{p} + (\Delta/2 + d_I) \gamma \kappa] (x) \\ \text{et } \int_{AB} p d\ell &= \int_{AE} p d\ell + \int_{EB} p d\ell \approx [\Delta \hat{p} - (\Delta/2 - d_I) \gamma \kappa] (x + \Delta) \end{aligned}$$

Dans les deux cas, l'intégrale de la pression sur une face f s'écrit :

$$\int_f p \, dl \approx \Delta \hat{p} - \text{sign}(d_I) (\Delta/2 - |d_I|) \gamma \kappa$$

où sign est la fonction signe. Aussi, la force résultante (3.24) s'écrit :

$$\begin{aligned} F_x = & - [\Delta \hat{p} - \text{sign}(d_I) (\Delta/2 - |d_I|) \gamma \kappa] (\Delta + x) \\ & + [\Delta \hat{p} - \text{sign}(d_I) (\Delta/2 - |d_I|) \gamma \kappa] (x) \\ & + (\gamma t_x)_E - (\gamma t_x)_F \end{aligned} \quad (3.25)$$

Cette force peut être écrite comme la divergence discrète d'un tenseur de contraintes σ_γ , dont les différentes composantes sont illustrées sur la figure 3.15b :

$$\begin{aligned} F_{\ell,x} = & \Delta [\sigma_{\gamma,xx} - \hat{p}] (\Delta + x) - \Delta [\sigma_{\gamma,xx} - \hat{p}] (x) \\ \text{avec } \sigma_{\gamma,xx} = & \frac{\gamma}{\Delta} [t_x + \text{sign}(d_I) (\Delta/2 - |d_I|) \kappa] \end{aligned} \quad (3.26)$$

La composante selon y de la résultante \mathbf{F}_ℓ est beaucoup plus simple puisque les faces supérieures et inférieures ne sont pas intersectées par l'interface :

$$\begin{aligned} F_{\ell,y} = & \int_{DA} p \, dl - \int_{CB} p \, dl + (\gamma t_y)_E - (\gamma t_y)_F \\ = & \Delta \hat{p}(y) - \Delta \hat{p}(y + \Delta) + (\gamma t_y)_E - (\gamma t_y)_F \end{aligned}$$

Les composantes γt_y s'appliquent parallèlement sur les faces x et $x + \Delta$ de la surface de contrôle. Elles correspondent donc au terme $\sigma_{\gamma,yx}$ du tenseur des contraintes :

$$\begin{aligned} F_{\ell,y} = & -\Delta [\hat{p}(y + \Delta) - \hat{p}(y)] + \Delta [\sigma_{\gamma,yx}(x + \Delta) - \sigma_{\gamma,yx}(x)] \\ \text{avec } \sigma_{\gamma,yx} = & \frac{\gamma}{\Delta} t_y \end{aligned} \quad (3.27)$$

Ce calcul a été mené sur un cas particulier, mais x et y ne jouent pas de rôle particulier. Les expressions (3.26) et (3.27) des composantes du tenseur des contraintes σ_γ sont donc générales. Leur validité n'est conditionnée que par l'existence d'une intersection de l'interface avec la face en question. Les composantes yy et xy se déduisent par permutation des indices :

$$\sigma_{\gamma,xx} = \frac{\gamma}{\Delta} [t_x + \text{sign}(d_I) (\Delta/2 - |d_I|) \kappa] \text{ si la face verticale est intersectée} \quad (3.28a)$$

$$\sigma_{\gamma,yy} = \frac{\gamma}{\Delta} [t_y + \text{sign}(d_I) (\Delta/2 - |d_I|) \kappa] \text{ si la face horizontale est intersectée} \quad (3.28b)$$

$$\sigma_{\gamma,xy} = \frac{\gamma}{\Delta} t_x \text{ si la face horizontale est intersectée} \quad (3.28c)$$

$$\sigma_{\gamma,yx} = \frac{\gamma}{\Delta} t_y \text{ si la face verticale est intersectée} \quad (3.28d)$$

S'il n'y a pas d'intersection avec la face associée, la composante est nulle : la tension de surface n'exerce pas de contrainte sur cette face.

Le tenseur des contraintes établi permet de décrire les efforts d'extension et de cisaillement que la tension de surface exerce sur une petite surface de contrôle coupée par une interface. La force volumique de pression et de tension de surface qui s'exerce sur le fluide s'écrit alors comme la divergence du tenseur des contraintes $\boldsymbol{\sigma}_\gamma - \hat{p}\mathbf{1}$:

$$\mathbf{f} = \nabla \cdot (\boldsymbol{\sigma}_\gamma - \hat{p}\mathbf{1})$$

en effet
$$\iint_{\Sigma} \mathbf{f} \, dS = \oint_{\partial\Sigma} (\boldsymbol{\sigma}_\gamma - \hat{p}) \mathbf{n}_\Sigma \, d\ell = - \oint_{\partial\Sigma} p \mathbf{n}_\Sigma \, d\ell + (\gamma \mathbf{t})_E - (\gamma \mathbf{t})_F = \mathbf{F}_\ell$$

Pour calculer numériquement la force de tension de surface qui s'exerce sur une cellule, il reste donc à discrétiser cette divergence et à estimer numériquement chacune des composantes du tenseur des contraintes $\boldsymbol{\sigma}_\gamma$ (3.28).

3.3.3 Évaluation numérique des différentes composantes

Dans un schéma numérique de volumes finis, les forces doivent être évaluées sur les faces des cellules. En effet, comme cela a été introduit à la section 3.1.3, dans un schéma type volumes finis, les flux s'écrivent sur les faces des cellules puisqu'ils décrivent les échanges entre les cellules. Or le champ de vitesse correspond à un flux volumique de fluide. Il s'écrit donc sur les faces des cellules. L'accélération du fluide, qui en est la dérivée temporelle, s'écrit aussi sur les faces. Ainsi pour calculer l'accélération sur les faces, les forces doivent l'être aussi puisque l'accélération correspond aux forces divisées par la masse volumique du fluide.

Pour obtenir la force volumique de tension de surface \mathbf{f}_γ qui s'exerce sur la face d'une cellule, il faut calculer la divergence du tenseur des contraintes de tension de surface $\boldsymbol{\sigma}_\gamma$:

$$\mathbf{f}_\gamma = \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_\gamma \quad \text{donc} \quad f_{\gamma,x} = \partial_x \sigma_{\gamma,xx} + \partial_y \sigma_{\gamma,xy}$$

La dérivée d'une grandeur est estimée en différenciant les valeurs que prend cette grandeur à une distance Δ . La figure 3.16 illustre le cas de la face gauche, en $x = -\Delta/2$, $y = 0$, par rapport au centre de la cellule $(0,0)$. Par exemple pour calculer $\partial_x \sigma_{\gamma,xx}$ en $(-\Delta/2, 0)$, la valeur de composante $\sigma_{\gamma,xx}$ en $(-\Delta, 0)$ est soustraite à celle en $(0, 0)$:

$$\text{ainsi} \quad f_{\gamma,x}(-\Delta/2, 0) \approx \frac{1}{\Delta} [\sigma_{\gamma,xx}(0, 0) - \sigma_{\gamma,xx}(-\Delta, 0) + \sigma_{\gamma,xy}(\Delta/2, -\Delta/2) - \sigma_{\gamma,xy}(-\Delta/2, -\Delta/2)] \quad (3.29)$$

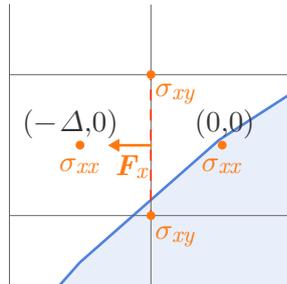


Figure 3.16 Schéma représentant la divergence discrète du tenseur des contraintes. Pour évaluer les forces sur les faces des cellules, les composantes diagonales doivent être évaluées au centre des cellules et les composantes non diagonales sur les coins des cellules, appelés *vertex*.

Ainsi les différentes composantes du tenseur σ_γ doivent être évaluées en différents lieux de la cellule : les composantes diagonales, comme $\sigma_{\gamma,xx}$ (3.28a), doivent être évaluées au centre de la cellule alors que les composantes non diagonales, comme $\sigma_{\gamma,xy}$ (3.28c), doivent être évaluées dans les coins des cellules, appelées *vertex*.

L'implémentation d'Abu-al-Saud *et al.* [59] profitait, avec la méthode des *surfaces de niveau*, d'une description continue de l'interface. Il était donc relativement facile d'obtenir la position et la tangente à l'interface en tout point, notamment là où les composantes du tenseur des contraintes devaient être évaluées. Avec la méthode des *volumes de fluide* utilisée dans ce travail, nous n'avons pas de description continue de l'interface, ce qui va complexifier l'implémentation. Nous choisissons de décrire l'interface avec les fonctions *hauteurs* introduites à la section 3.1.3, page 54 : elles donnent la position de l'interface en un point dans chaque cellule. En interpolant l'interface entre ces points, nous obtenons une interface approchée continue. Cette description de l'interface, nous permettra de calculer des tangentes et de les interpoler là où les composantes du tenseur doivent être calculées.

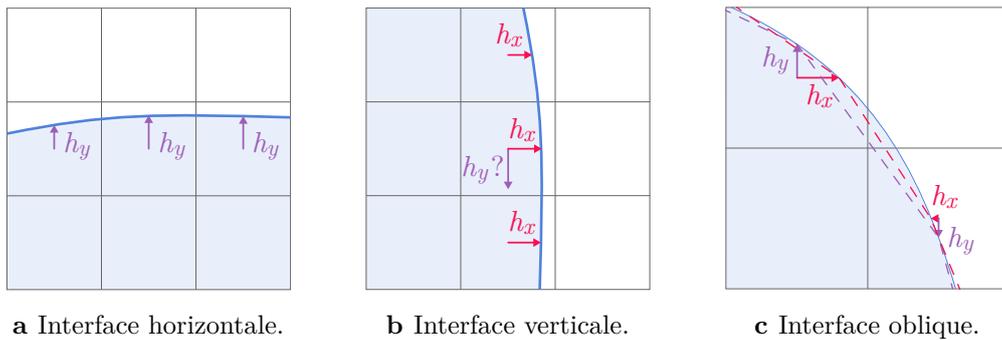


Figure 3.17 Schémas illustrant les fonctions hauteur verticale h_y et horizontale h_x , ainsi que la transition entre les deux. **a** La fonction hauteur verticale décrit très bien une interface quasi horizontale. **b** En revanche, elle ne peut pas décrire une interface quasi verticale, que la fonction hauteur horizontale décrirait bien mieux. **c** Sur une interface oblique par rapport au maillage, les deux fonctions hauteurs peuvent être utilisées. En interpolant linéairement les fonctions hauteur entre les cellules (pointillés violet et rouge), nous obtenons deux reconstructions de l'interface, qui ne coïncident pas entre elles.

Cependant, dans un espace à deux dimensions, deux jeux de fonctions hauteurs sont définis : un dans la direction verticale y un dans la direction horizontale x . Ces fonctions hauteur h_y et h_x sont représentées sur les figures 3.17a et 3.17b. La fonction hauteur vecticale h_y décrit très bien une interface quasi horizontale. Au contraire, pour décrire une interface quasi verticale, il faudrait que la fonction hauteur verticale h_y soit multivaluée, comme représentée sur la figure 3.17b : elle n'est alors plus utilisable. Idéalement, il faut jongler entre les deux jeux de fonctions hauteurs selon l'orientation de l'interface et passer d'un jeu à l'autre lorsque l'interface passe les 45° . Nous nous heurtons alors à une difficulté importante : la méthode intégrale nécessite une description continue de l'interface. Une interpolation des fonctions hauteurs nous

offre une telle description tant que nous utilisons un seul des deux jeux, vertical ou horizontal, mais rien ne nous garanti que les deux descriptions de l'interface se superposent. Ce problème est schématiquement représenté sur la figure 3.17c. Dans le cadre de cette étude, nous nous intéressons à des films, avec des pentes faibles. Nous nous restreignons donc à l'utilisation de la *fonction hauteur verticale*.

Cette fonction hauteur permettra de calculer les tangentes à l'interface en certains points de la cellule. Il faudra alors interpoler ces tangentes là où les composantes du tenseur des contraintes σ_γ (3.28) doivent être évaluées pour calculer la force f_γ (3.29) sur la face d'une cellule.

Composantes diagonales

Composante horizontale. D'après la discrétisation (3.29), la composante $\sigma_{\gamma,xx}$ doit être évaluée au centre de la cellule. Comme illustré sur la figure 3.15b, cette composante correspond à la contrainte horizontale qui s'applique sur une face verticale d'une surface de contrôle. Cette surface de contrôle n'est donc pas la cellule, mais est partagée avec la cellule de gauche, comme illustré sur la figure 3.18b.



a Les tangentes sont calculées au niveau des faces des cellules à partir de la fonction hauteur verticale, selon l'expression (3.30).

b La composante $\sigma_{\gamma,xx}$ du tenseur des contraintes doit être évaluée au centre de la cellule. La tangente est évaluée au point d'intersection de l'interface avec la face de la surface de contrôle en interpolant linéairement les tangentes calculées sur les faces à gauche et à droite.

Figure 3.18 Calcul **a** des tangentes et **b** de la composante σ_{xx} du tenseur des contraintes.

Pour calculer la composante $\sigma_{\gamma,xx}$ (3.28a), il faut donc évaluer la distance d_I et la tangente au point d'intersection entre l'interface et la face de la surface de contrôle, au milieu de la cellule, comme représenté sur la figure 3.18b.

Les tangentes peuvent être estimées sur les faces des cellules en dérivant la fonction hauteur verticale, comme illustré sur la figure 3.18a :

$$t(-\Delta/2, 0) = \frac{1}{\|t\|} \begin{pmatrix} \partial_x h_y \\ 1 \end{pmatrix} \approx \frac{1}{\|t\|} \begin{pmatrix} h(0, 0) - h(-\Delta, 0) \\ \Delta \end{pmatrix} \quad (3.30)$$

Pour évaluer la tangente au point d'intersection entre l'interface et la face de la surface de contrôle, les tangentes calculées sur les faces à gauche et à droite sont linéairement

interpolées. Comme ces dernières sont à égales distances du point d'intersection, les tangentes sont simplement moyennées :

$$\mathbf{t}(0, d_I) = \frac{1}{\|\mathbf{t}\|} [\mathbf{t}(-\Delta/2, 0) + \mathbf{t}(\Delta/2, 0)]$$

Par ailleurs, la fonction hauteur verticale estime justement, par définition, le décalage vertical d_I de position de l'interface par rapport au centre de la cellule. La composante horizontale d'extension $\sigma_{\gamma,xx}$ (3.28a) peut alors être calculée.

Composante verticale. Le calcul du terme $\sigma_{\gamma,yy}$ (3.28b) est plus compliqué. Ce dernier est aussi à évaluer au centre de la cellule, mais il correspond à la contrainte verticale qui s'applique sur une face horizontale d'un volume de contrôle, comme illustré sur la figure 3.15b. Ce volume de contrôle, représenté sur la figure 3.19, est donc partagé avec la cellule en dessous. Il faut donc évaluer la tangente au point d'intersection entre l'interface et la face horizontale de la surface contrôle, au milieu de la cellule. La position de cette intersection correspond à la distance d_I , également nécessaire au calcul de la composante $\sigma_{\gamma,yy}$. La distance d_I est calculée en interpolant l'interface par un segment entre les positions données par la fonction hauteur verticale :

$$|d_I| = \frac{\Delta h(0,0)}{h(0,0) - h(\Delta,0)}$$

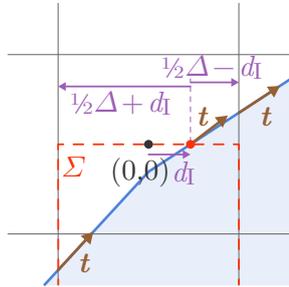


Figure 3.19 Calcul de la composante $\sigma_{\gamma,yy}$ du tenseur des contraintes. Cette composante doit être évaluée au centre de la cellule. La tangente est évaluée au point d'intersection de l'interface avec la face de la surface de contrôle en interpolant linéairement les tangentes calculées sur les faces à gauche et à droite.

La tangente est alors évaluée au point d'intersection, en interpolant linéairement les tangentes calculées sur les faces gauche et droite, cela revient à faire une moyenne pondérée par la distance entre le point d'intersection et ces faces :

$$\mathbf{t}(d_I, 0) = \frac{1}{\|\mathbf{t}\|} [(\Delta/2 + |d_I|) \mathbf{t}(-\Delta/2, 0) + (\Delta/2 - |d_I|) \mathbf{t}(\Delta/2, 0)]$$

Les distances servant à la pondération sont représentées sur la figure 3.19. Les deux composantes d'extension peuvent donc être calculées. Il reste à calculer encore les composantes de cisaillement σ_{xy} et σ_{yx} .

Composantes non diagonales

Composante horizontale. La composante $\sigma_{\gamma,xy}$ est à évaluer sur les vertex des cellules et correspond à la contrainte horizontale qui s'applique sur une face horizontale, comme illustré sur la figure 3.15b. La figure 3.20a illustre la surface de contrôle qui doit être considérée. La distance d_I entre le vertex et l'intersection de l'interface avec

la face de la surface de contrôle est calculée en interpolant l'interface par un segment entre les positions données par la fonction hauteur verticale :

$$d_I = -\Delta \frac{\Delta/2 + 1/2 [h(0,0) + h(-\Delta,0)]}{h(0,0) - h(-\Delta,0)}$$

La tangente est alors évaluée au point d'intersection, en interpolant linéairement les tangentes calculées sur les faces, cela revient à faire une moyenne pondérée par les distances entre le point d'intersection et ces faces :

$$\mathbf{t}(-\Delta/2 + d_I, -\Delta/2) = \frac{1}{\|\mathbf{t}\|} [|d_I| \mathbf{t}(-\Delta/2, 0) + (\Delta - |d_I|) \mathbf{t}(\Delta/2, 0)]$$

Les distances servant à la pondération sont illustrées sur la figure 3.20a.



a Calcul de la composante $\sigma_{\gamma,xy}$ du tenseur des contraintes. La tangente est évaluée au point d'intersection de l'interface avec la face de la surface de contrôle en interpolant linéairement les tangentes calculées sur les faces à gauche et à droite.

b Calcul de la composante $\sigma_{\gamma,yx}$ du tenseur des contraintes. La tangente au point d'intersection de l'interface avec la face de la surface de contrôle est justement celle donnée par la dérivée discrète de la fonction de hauteur verticale.

Figure 3.20 Calcul des composantes non diagonales du tenseur des contraintes. Ces composantes doivent être évaluées sur les vertex des cellules.

Composante verticale. La composante $\sigma_{\gamma,y\hat{x}}$ est à évaluer sur les vertex des cellules et correspond à la contrainte horizontale qui s'applique sur une face horizontale, comme illustré sur la figure 3.15b. La figure 3.20b illustre la surface de contrôle qui doit être considérée. Aucune interpolation n'est à faire puisque les tangentes calculées à partir des fonctions hauteurs (3.30) correspondent déjà à l'intersection entre l'interface et la face de la cellule.

Toutes les composantes du tenseur des contraintes de tension de surface σ_γ (3.28) ont été calculées numériquement. La force volumique de tension de surface \mathbf{f}_γ qui s'exerce sur la face d'une cellule peut alors être déduite en calculant la divergence de ce tenseur. Cela achève l'implémentation de la formulation intégrale de la tension surface : la force \mathbf{f}_γ peut être ajoutée aux autres forces dans la résolution de l'équation de Navier-Stokes.

Cette section n'a pas abordé toutes les configurations possibles. Par exemple, la figure 3.21 illustre le fait qu'il peut y avoir deux intersections dans la même cellule.

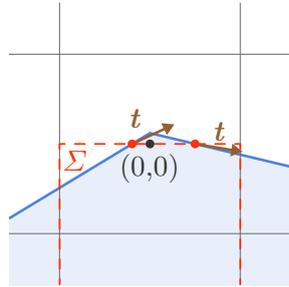


Figure 3.21 Cas particulier lors du calcul de $\sigma_{\gamma,yy}$ où l'interface intersecte deux fois la même face de la surface de contrôle. Ce cas n'est pas traité dans ce manuscrit, mais peut être retrouvé sur le code en ligne.

Elle ne détaille pas non plus l'interpolation de la courbure et de la tension de surface, également nécessaire au calcul des différentes composantes du tenseur des contraintes. Cependant les principales idées ont été décrites et les questions restantes peuvent être retrouvées directement dans le code présenté sur le site de Basilisk

basilisk.fr/sandbox/qmagdelaine/marangoni/integral_vof_quasi1D.h.

L'implémentation présentée dans cette section ne correspond pas seulement à l'ajout des contraintes Marangoni, mais à une nouvelle implémentation de la tension de surface qui présente l'avantage d'inclure les contraintes Marangoni. Le bon fonctionnement de cette implémentation avec une tension de surface *constante* doit donc déjà être testé.

3.3.4 Cas test 1 : ondes capillaires stationnaires

Le premier cas test présenté est celui des ondes capillaires stationnaires.

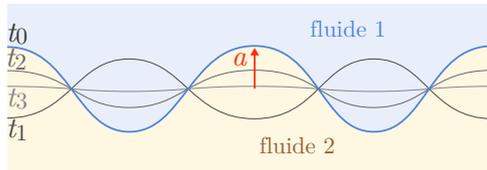
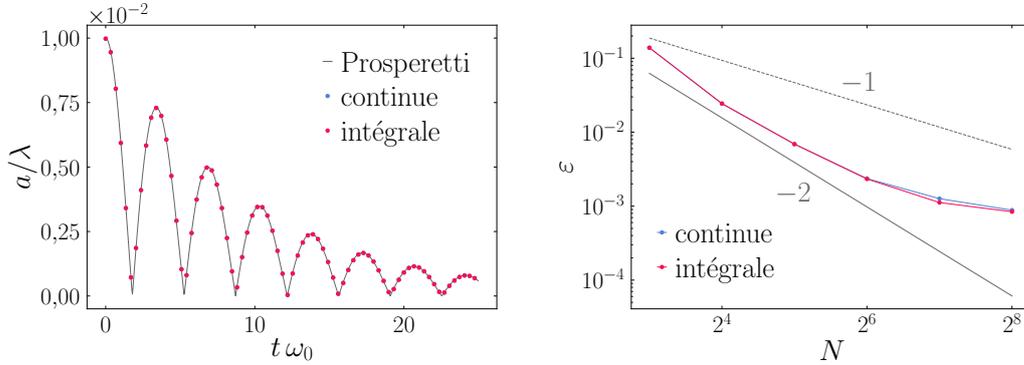


Figure 3.22 Représentation schématique de la relaxation des ondes capillaires stationnaires : l'interface oscille mais l'amplitude a décroît au cours du temps.

Nous considérons le problème illustré par la figure 3.22 : deux fluides de même viscosité et masse volumique, de tension de surface homogène, superposés l'un sur l'autre, et dont l'interface est initialement sinusoïdale. Prosperetti a trouvé une solution analytique à la relaxation de cette interface au cours du temps par résolution directe du problème aux valeurs initiales via une transformée de Laplace [60]. Ce problème a été utilisé en tant que cas test pour la première fois par Popinet et Zaleski [58] pour tester Gerris, le prédécesseur de Basilisk. Ce problème est réutilisé pour tester notre implémentation utilisant la formulation *intégrale* de la tension de surface et la comparer à l'implémentation déjà existante, non intégrale, de Basilisk.

L'amplitude des oscillations est extraite au cours du temps. La figure 3.23a compare les amplitudes obtenues avec les deux implémentations à la prédiction théorique de Prosperetti : les trois courbes sont indistinguables. Pour chacune des deux implémentations, l'écart relatif des simulations au modèle est calculé et moyenné dans le temps. La figure 3.23b montre que les deux formulations, continue et intégrale, atteignent les mêmes performances sur ce cas test. Jusqu'à d'assez hautes résolutions, les deux



a Amplitudes des oscillations a rapportées à la longueur d'onde λ au cours du temps t adimensionné par la pulsation inertio-capillaire $\omega_0 = \sqrt{\gamma k^3 / (2\rho)}$, avec $k = 2\pi/\lambda$ le vecteur d'onde. L'onde s'atténue car la viscosité dissipe l'énergie au cours du temps.

b L'erreur relative sur l'amplitude cumulée tout au long de la simulation, notée ε , est tracée en fonction de la résolution, représentée par N , le nombre de cellules sur un côté. Les deux formulations de la tension de surface présentent des performances très similaires : l'erreur décroît avec la résolution au carré (ligne grise continue) sur une certaine gamme.

Figure 3.23 Comparaison des simulations numériques réalisées sous Basilisk avec la solution analytique de Prosperetti [60]. La formulation continue est représentée en bleu, la formulation intégrale est en rouge.

méthodes sont du deuxième ordre, dans le sens où l'erreur diminue selon le carré de la résolution.

Ce cas test a déjà été utilisé pour comparer l'implémentation de la formulation continue implémentée dans Basilisk avec d'autres codes. Cette comparaison présentée par Popinet montrait que cette implémentation était au moins aussi précise que les autres codes comparés [49]. L'implémentation de la formulation intégrale présentée dans cette section semble donc satisfaisante.

3.3.5 Cas test 2 : ménisque statique

En plus de conserver la quantité de mouvement et d'inclure la contrainte Marangoni, la formulation intégrale de la tension de surface rend facile l'implémentation d'angles de contact. En effet, comme les tensions $\gamma \mathbf{t}$ sont directement écrites dans le tenseur des contraintes, il suffit d'écrire une condition aux limites de Dirichlet pour les différents termes du tenseur, en choisissant l'orientation de la tangente, pour imposer l'angle de contact.

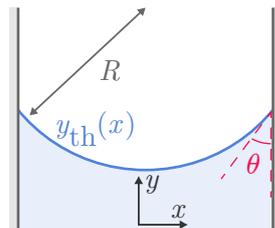


Figure 3.24 Ménisque statique entre deux plaques. Le liquide présente un angle de contact θ avec le solide.

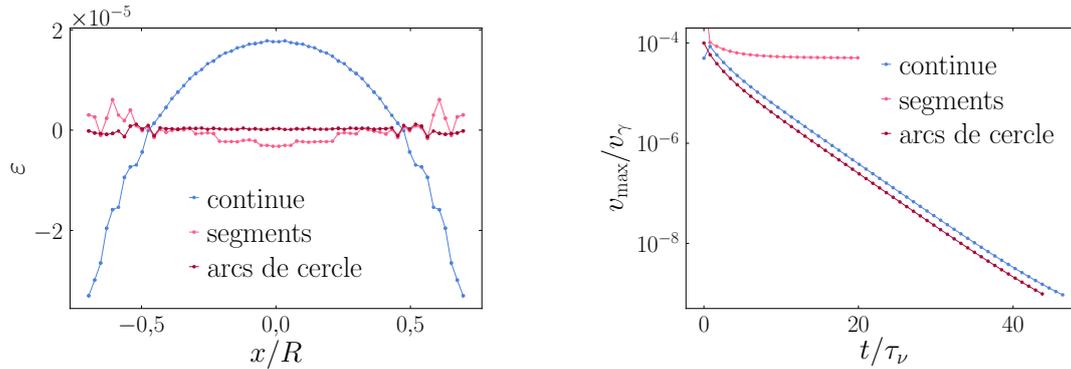
Pour tester cette possibilité, nous étudions le ménisque statique que forme un liquide entre deux plaques, comme illustré sur la figure 3.24. La forme théorique $y_{\text{th}}(x)$ du ménisque s'écrit :

$$y_{\text{th}} = y_c - \sqrt{R^2 - (x - R \cos \theta)^2} \quad (3.31)$$

où y_c est l'ordonnée du centre de l'arc de cercle, R est son rayon de courbure, θ l'angle de contact demandé. La forme du ménisque $y_s(x)$ est mesurée dans les simulations. La figure 3.25a présente ε , l'écart entre la forme mesurée y_s et théorique y_{th} rapportée au rayon de courbure R

$$\varepsilon = \frac{y_s - y_{\text{th}}}{R}$$

pour les formulations continue (en bleu) et intégrale (en rouge claire) de la tension de surface. Les deux formulations donnent bien un arc de cercle. Cependant, l'angle de contact avec la méthode continue est un peu moins précis, ce qui mène à un rayon de courbure légèrement inférieur.



a Écart ε entre les formes extraites des simulations y_s et la forme théorique y_{th} donnée par l'expression (3.31). Avec les deux formulations, continue ou intégrale, l'erreur est extrêmement faible. Cependant, elle est tout de même un ordre de grandeur supérieur pour la formulation continue. La formulation continue amène bien à un arc de cercle mais dont le rayon de courbure est légèrement inférieur à la prédiction, signifiant que l'angle de contact obtenu numériquement à l'équilibre avec cette méthode est légèrement inférieur à la valeur de commande θ .

b Le maximum du champ de vitesse v_{max} , rapporté à la vitesse capillaire v_γ , est tracé au cours du temps t , rapporté à un temps visco-inertiel $\tau_\nu = \eta / (\rho R^2)$. Avec l'implémentation de la formulation continue (bleu) ou avec celle de la formulation intégrale interpolant l'interface avec des arcs de cercle, la vitesse relaxe exponentiellement avec le temps. En revanche, avec l'implémentation de la formulation intégrale interpolant l'interface linéairement, des courants parasites persistent.

Figure 3.25 Méénisque statique entre deux plaques. La solution théorique est comparée à trois implémentations : une utilisant la formulation continue de la tension de surface (bleu), une autre utilisant la formulation intégrale avec une interpolation linéaire de l'interface (rouge clair) et une dernière utilisant égale la formulation intégrale, mais en interpolant l'interface par des arcs de cercle (rouge foncé).

Cela ne fait que peu de temps que les solveurs numériques parviennent à simuler une goutte posée à l'équilibre [49]. En effet, équilibrer parfaitement la tension de surface

avec la pression n'est pas facile [50], de sorte que de petits écoulements parasites peuvent perdurer dans la goutte. Nous vérifions donc si l'équilibre est atteint dans nos simulations. La figure 3.25b présente la vitesse maximale dans le domaine numérique au cours du temps avec les deux formulations, continue et intégrale, de la tension de surface. Si la forme d'équilibre est plus satisfaisante avec la formulation intégrale, la vitesse ne tend pas vers zéro : de petits courants parasites persistent. Pour résoudre ce problème une amélioration de l'implémentation est proposée, en interpolant les interfaces par des arcs de cercle.

Interpolation avec des arcs de cercle

Lors de l'écriture du tenseur des contraintes de tension de surface, à la section 3.3.3, les interfaces ont été interpolées linéairement entre chaque cellule à partir de la fonction hauteur verticale. Par ailleurs, nous avons supposé que le saut de Laplace était constant au sein d'une même cellule, ce qui revient à supposer que la courbure y est constante. Il peut donc sembler préférable d'interpoler les interfaces par des arcs de cercle dont la courbure est la même que celle utilisée pour calculer la pression de Laplace. La description de la tension de surface serait alors cohérente avec le calcul de la pression.

Ce changement d'interpolation complique considérablement les expressions des tangentes \mathbf{t} et des positions des intersections de l'interface avec les surfaces de contrôle d_I . Cependant, la logique reste la même, les calculs ne sont donc pas détaillés dans ce manuscrit. Les expressions utilisées peuvent être retrouvées en ligne dans le dossier basilisk.fr/sandbox/qmagdelaine/marangoni/.

La figure 3.25 présente également les résultats de cette implémentation (rouge foncé) : l'erreur sur la position de l'interface est encore plus faible qu'avec l'interpolation linéaire et le champ vitesse relaxe vers zéro aussi bien qu'avec la formulation continue.

L'implémentation de la formulation intégrale en interpolant l'interface par des arcs de cercle semble donc prometteuse. Cependant, ce n'est pas cette implémentation qui a été utilisée par la suite. En effet, telle quelle, elle ne parvient pas à décrire des interfaces planes parce que les rayons de courbure, abondamment utilisés pour calculer les tangentes et les positions des intersections, tendent vers l'infini. Il reste encore du travail pour proposer une implémentation qui puisse traiter avec précision tous les cas de figure.

Dans la suite de ce manuscrit, nous considérons que l'implémentation de la formulation intégrale en interpolant l'interface linéairement est satisfaisante. L'implémentation ayant été validée par ces deux cas test pour traiter des interfaces dont la tension de surface était constante. Nous allons maintenant présenter comment ajouter la dépendance de la tension de surface avec le champ de concentration en soluté.

3.3.6 Couplage de Marangoni avec l'évaporation, ou le paradoxe d'Achille et la tortue

Il reste encore à lier la tension de surface à la concentration en soluté. Ce point est crucial dans cette étude, car c'est cette dépendance qui couple la contrainte Marangoni à l'évaporation, constituant ainsi le moteur de l'instabilité présentée au chapitre précédent.

La solution naïve consistant simplement à relier la tension de surface à la concentration moyenne de la cellule contenant l'interface $\gamma[\bar{\varphi}(0, 0)]$ conduit à de violentes instabilités numériques. En effet, à vitesse d'évaporation égale, moins la cellule contient de liquide, plus la concentration augmente en une itération, comme illustré sur la figure 3.26a. Ainsi entre deux cellules voisines, contenant des volumes différents de liquide mais avec des taux d'évaporation égaux, la concentration de la cellule contenant moins de liquide augmente plus vite, générant une contrainte Marangoni non physique. La diffusion, numériquement résolue juste après l'évaporation, devrait rééquilibrer ces concentrations. Cependant, lorsque le volume de la cellule tend vers zéro, l'augmentation de la concentration, et donc la tension de surface, divergent, et la diffusion ne peut plus compenser.

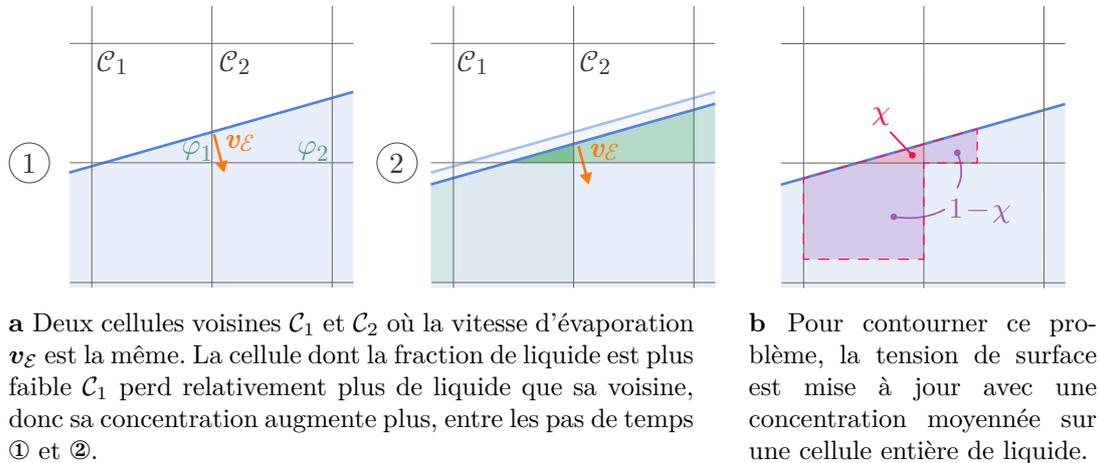


Figure 3.26 Illustration du problème d'Achille et la tortue.

L'accélération de la concentration avec la diminution du volume de liquide ne devrait pas nous surprendre puisque c'est le moteur même de l'instabilité présentée dans le chapitre précédent, notamment sur la figure 2.7 : l'évaporation augmente la concentration dans le film plus rapidement là où il est plus mince parce que le réservoir de liquide est plus faible.

Le bogue numérique a donc une source physique, mais il est intrinsèquement dû à l'échantillonnage numérique en temps et en espace. Dans la nature, la sur-concentration induite par l'évaporation est simultanément compensée par la diffusion, de la même façon en tout point de l'interface. Numériquement, pour se rapprocher de la résolution idéale simultanée, il suffit de diminuer le pas de temps, de sorte que l'augmentation de concentration dans une cellule puisse toujours être compensée par la diffusion. Cependant, quand la fraction de liquide d'une cellule tendrait vers zéro, le pas de temps

tendrait alors aussi vers zéro. Nous faisons face à un problème extrêmement similaire au paradoxe d'*Achille et de la tortue* énoncé par Zénon d'Élée, philosophe grec du V^e siècle avant Jésus-Christ.

Achille et la tortue. Achille fait la course avec une tortue. La tortue part avec quelques mètres d'avance. Achille courant bien plus vite que la tortue, il rejoint rapidement la position initiale de la tortue. Cependant, pendant ce temps, la tortue a parcouru une certaine distance. Achille atteint rapidement la nouvelle position de la tortue, mais pendant ce temps la tortue est allée encore un peu plus loin, et ainsi de suite de sorte qu'Achille ne peut jamais rattraper la tortue.

Le paradoxe énoncé par Zénon est levé facilement en passant à la limite : les intervalles de temps des itérations tendent vers zéro, et le temps qu'Achille met pour rattraper la tortue est fini. Cependant, énoncé à la manière de Zénon, Achille mettra bien une infinité d'itérations pour attendre la tortue. Numériquement, chaque itération prend un temps fini de calcul, donc si les pas de temps tendent vers zéro les calculs n'avancent plus.

La solution choisie est de calculer une *concentration effective à l'interface* φ_I en moyennant la concentration sur un volume de liquide égale au volume d'une cellule, quel que soit le volume de liquide présent dans la cellule, comme illustré sur la figure 3.26b :

$$\gamma = \gamma(\varphi_I) \quad \text{avec} \quad \varphi_I = \chi \bar{\varphi}(0, 0) + (1 - \chi) \bar{\varphi}_v$$

où $\bar{\varphi}_v$ est la concentration dans les cellules voisines, en pondérant selon la normale à l'interface \mathbf{n} :

$$\bar{\varphi}_v = n_x^2 \varphi[\text{sign}(n_x), 0] + n_y^2 \varphi[0, \text{sign}(n_y)]$$

Cette mesure de la concentration à l'interface résout le problème : une cellule dont la concentration diverge parce que la fraction de liquide qu'elle contient tend vers zéro aura une pondération égale à cette fraction de liquide, qui tendra donc également vers zéro.

Cette dépendance de la tension de surface complète les implémentations précédentes, de l'évaporation et de la formulation intégrale de la tension de surface : la boucle est bouclée. En les ajoutant dans le solveur de Navier-Stokes de Basilisk, tous les éléments nécessaires à la simulation de l'instabilité présentée au chapitre 2 sont réunis. Avant de présenter ces simulations, qui sont l'objet du prochain chapitre, plusieurs perspectives d'amélioration sont détaillées.

3.3.7 Perspectives d'amélioration

Il reste de nombreuses améliorations à apporter à l'implémentation présentée ici. Deux d'entre elles sont présentées dans cette section : ne pas se restreindre à des interfaces essentiellement horizontales et passer à trois dimensions.

Au-delà de 45°

L'implémentation présentée ne peut pas décrire des interfaces trop pentues. En effet la figure 3.17b montrait que pour décrire des interfaces pentues, il faudrait utiliser

la fonction hauteur horizontale. Cela demanderait de jongler entre les deux jeux de fonctions hauteur. Or les descriptions des interfaces données par chacun d'eux n'ont aucune garantie d'être consistantes entre elles, comme illustré par la figure 3.17c. Une solution à tester serait d'utiliser l'une ou l'autre des fonctions hauteur dans les zones où l'interface est quasi horizontale ou quasi verticale, et une pondération de ces deux descriptions quand elle est oblique, entre 30° et 60° par exemple. Nous pouvons espérer ainsi passer continûment de l'une à l'autre de ces deux fonctions hauteur.

Les interfaces en trois dimensions

À notre connaissance, la formulation intégrale n'a jamais été implémentée en trois dimensions. Cependant, rien ne semble l'empêcher. Notamment la formulation intégrale de la tension de surface (3.22) peut s'écrire en trois dimensions. La force de tension de surface \mathbf{F}_γ qui s'exerce sur un élément d'interface I est égale à l'intégration de la tension sur son pourtour ∂I :

$$\mathbf{F}_\gamma = \oint_{\partial I} \gamma \mathbf{t}_n \, d\ell \quad (3.32)$$

où γ est la tension de surface locale, $d\ell$ un élément infinitésimal de longueur et \mathbf{t}_n la tangente à la surface I et normale à son contour ∂I . En effet, une surface est décrite en tout point par deux tangentes non colinéaires. Sur le bord d'une surface, ces deux tangentes peuvent être choisies par rapport au contour : l'une comme étant tangente à la fois à la surface et au contour \mathbf{t}_t et l'autre comme étant tangente à la surface, mais normale au contour \mathbf{t}_n , comme représenté sur la figure (3.27). Cette deuxième tangente décrit le prolongement de la surface, c'est dans cette direction que le reste de l'interface tire sur l'élément d'interface I considéré.

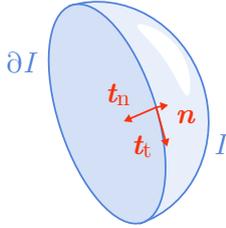


Figure 3.27 Le long du contour ∂I de l'élément d'interface I , trois vecteurs orthogonaux peuvent être définis : le vecteur \mathbf{n} , normal à la surface, le vecteur \mathbf{t}_n , tangent à l'interface et normal au contour, et le vecteur \mathbf{t}_t tangent à la surface et à son contour.

L'expression (3.32) a été obtenue directement en faisant un bilan de la tension de surface sur le contour de l'élément de surface I . Cependant, elle peut aussi être retrouvée en intégrant l'expression continue de la force surface $\mathbf{f}_{\gamma,S}$ en trois dimensions (1.4) sur la surface I . Pour cela nous avons besoin de l'adaptation du théorème flux-divergence aux surfaces courbes [10] :

$$\begin{aligned} \text{en trois dimensions : } & \iiint_{\Omega} \nabla \cdot \mathbf{A} \, dV = \iint_{\partial\Omega} \mathbf{A} \cdot \mathbf{n} \, dS \\ \text{sur une surface courbe : } & \iint_I \nabla_S \cdot \mathbf{A} \, dS = \oint_{\partial I} \mathbf{A} \cdot \mathbf{t}_n \, d\ell + \iint_I \kappa \mathbf{A} \cdot \mathbf{n} \, dS \end{aligned} \quad (3.33)$$

où \mathbf{A} est un vecteur continu, Ω un volume, $\partial\Omega$ sa surface. Appliquée à une surface I plane, c'est-à-dire dont la courbure κ est nulle, la relation (3.33) donne le théorème

de flux-divergence en deux dimensions. Appliquée à vecteur constant, elle donne la généralisation de la relation de Frenet-Serret :

$$\begin{aligned} \text{en deux dimensions : } & \partial_s \mathbf{t} = -\kappa \mathbf{n} \\ \text{en trois dimensions : } & \oint_{\partial I} \mathbf{t}_n \, dl = - \iint_I \kappa \mathbf{n} \, dS \end{aligned}$$

Appliquée à une variable scalaire a multipliée par le vecteur identité $\mathbf{A} = a \mathbf{1}$, la relation (3.33) donne sur une surface courbe :

$$\iint_I \nabla_S a \, dS = \oint_{\partial I} a \mathbf{t}_n \, dl + \iint_I \kappa a \mathbf{n} \, dS \quad (3.34)$$

ce qui est la généralisation en trois dimensions de la relation maintes fois utilisée dans ce manuscrit sur une ligne courbe :

$$\partial_s (a \mathbf{t}) = -a \kappa \mathbf{n} + \mathbf{t} \partial_s a$$

Ces relations sont détaillées dans le livre de Tryggvason *et al.* [10].

En prenant comme variable scalaire a , la tension de surface γ , la relation (3.34) permet d'intégrer $\mathbf{f}_{\gamma,S}$ en trois dimensions (1.4) sur la surface I :

$$\iint_I \mathbf{f}_{\gamma,S} \, dS = \iint_I (-\gamma \kappa \mathbf{n} + \nabla_S \gamma) \, dS = \oint_{\partial I} \gamma \mathbf{t}_n \, dl = \mathbf{F}_\gamma$$

L'expression de la résultante de la tension de surface \mathbf{F}_γ (3.32) est la généralisation de la relation (3.23). Elle va nous permettre d'établir le tenseur des contraintes discret de la tension de surface σ_γ pour implémenter la formulation intégrale en trois dimensions.

Discretisation du tenseur des contraintes. Pour obtenir la discrétisation du tenseur des contraintes en trois dimensions, la formulation intégrale \mathbf{F}_γ (3.32) est appliquée à un volume cubique contenant une interface, comme représenté sur la figure 3.28.

Comme dans le développement en deux dimensions, la pression est intégrée conjointement avec la tension de surface pour assurer une description cohérente de la tension de surface avec la pression de Laplace. La résultante de cette intégration est notée \mathbf{F} :

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= - \iint_{\partial \Omega} p \mathbf{n}_\Omega \, dS + \oint_{\partial I} \gamma \mathbf{t}_n \, dl \\ F_x &= \iint_{EFGH} p \, dS - \iint_{ABCD} p \, dS + \int_{IJ} \gamma t_{n,x} \, dl + \int_{JK} \gamma t_{n,x} \, dl \\ &+ \int_{KM} \gamma t_{n,x} \, dl + \int_{MN} \gamma t_{n,x} \, dl + \int_{NI} \gamma t_{n,x} \, dl \end{aligned}$$

où \mathbf{n}_Ω est le vecteur normal à la surface du volume de contrôle Ω orienté vers l'extérieur. Le terme diagonal du tenseur des contraintes σ_{xx} , qui s'applique perpendiculairement à la face de droite du cube, face en rouge sur la figure 3.28, s'écrit donc :

$$\sigma_{xx} = - \iint_{ABCD} p \frac{dS}{\Delta^2} + \int_{IJ} \gamma t_{n,x} \frac{dl}{\Delta^2} \quad (3.35)$$

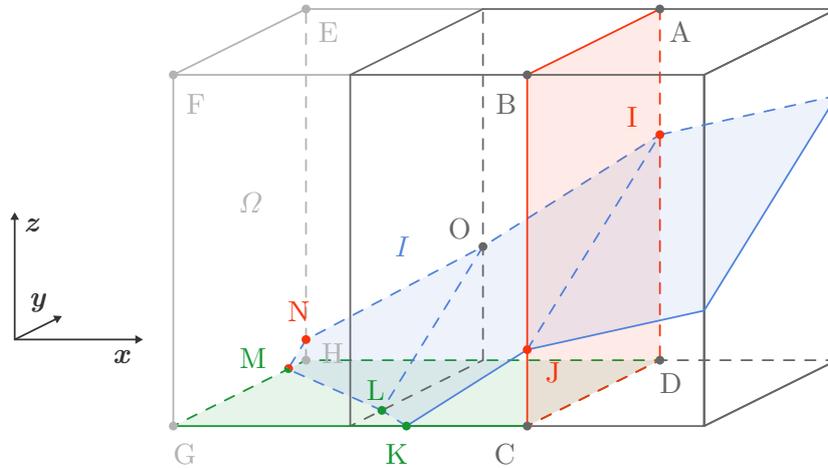


Figure 3.28 Un volume de contrôle cubique contenant une interface (bleu). La tension de surface et la pression sont intégrées sur le volume de contrôle ABCDEFGH. L'interface I intersecte les faces du cube sur le contour $\delta I = IJKLMNO$.

Et le terme non diagonal σ_{xz} , qui s'applique tangentiellment à la face du bas du cube, face en vert sur la figure 3.28, s'écrit :

$$\sigma_{xz} = \int_{KLM} \gamma t_{n,x} \frac{d\ell}{\Delta^2} \quad (3.36)$$

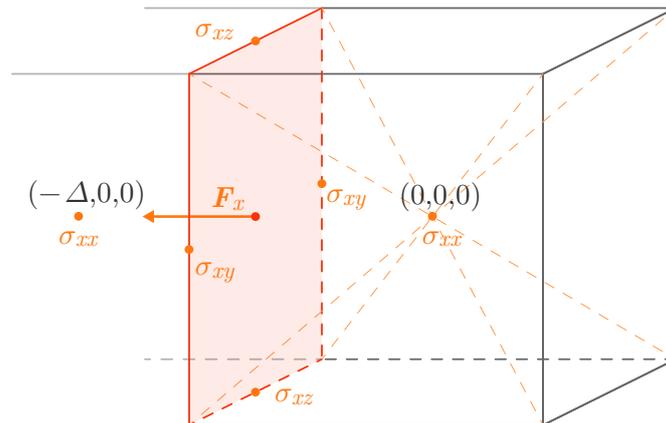


Figure 3.29 Discrétisation de la divergence d'un tenseur des contraintes sur la face gauche d'une cellule. Les composantes diagonales sont à évaluer au centre des cellules, les composantes non-diagonales sont à évaluer au centre des arêtes de la cellule.

Par ailleurs, pour estimer la force volumique de tension de surface \mathbf{f}_γ qui s'exerce sur une face d'une cellule, en $(-\Delta/2, 0, 0)$, comme représenté sur la figure 3.29, la

discrétisation de la divergence du tenseur des contraintes s'écrit :

$$\begin{aligned}
 f_{\gamma,x} &= \partial_x \sigma_{xx} + \partial_y \sigma_{xy} + \partial_z \sigma_{xz} \\
 f_{\gamma,x}(-\Delta/2, 0, 0) &\approx \frac{1}{\Delta} [\sigma_{xx}(0, 0, 0) - \sigma_{xx}(-\Delta, 0, 0)] \\
 &+ \frac{1}{\Delta} [\sigma_{xy}(-\Delta/2, \Delta/2, 0) - \sigma_{xy}(-\Delta/2, -\Delta/2, 0)] \\
 &+ \frac{1}{\Delta} [\sigma_{xz}(-\Delta/2, 0, \Delta/2) - \sigma_{xz}(-\Delta/2, 0, -\Delta/2)]
 \end{aligned} \tag{3.37}$$

Ainsi les composantes diagonales, comme σ_{xx} , doivent être estimées au centre des cellules, comme en deux dimensions. Les composantes non diagonales σ_{xz} , doivent être estimées au centre des arêtes des cellules. Cela détermine les volumes de contrôle à considérer pour estimer les différentes composantes. Les intégrales (3.35) et (3.36) peuvent à présent être estimées numériquement.

Estimation approchée des intégrales par interpolation linéaire. Pour la composante diagonale, la tension de surface et la pression sont évaluées au centre de la face ABCD, correspondant au centre d'une cellule (0,0,0). La pression est corrigée avec le saut de pression de Laplace :

$$\sigma_{xx} = -p_{0,0,0} + \frac{\gamma_{0,0,0}}{\Delta^2} (t_{n,x} \ell_I \pm \kappa_{0,0,0} \Sigma_\ell) \tag{3.38}$$

où ℓ_I est la longueur de l'interface IJ et Σ_ℓ la surface de liquide sur la face IJCD. La tangente à la surface \mathbf{t}_n est à la fois perpendiculaire à la tangente \mathbf{t}_t et la normale \mathbf{n} , elle peut donc s'exprimer comme leur produit vectoriel :

$$t_{n,x} = (\mathbf{t}_t \wedge \mathbf{n}) \cdot \mathbf{x} = t_{t,z} n_y - t_{t,y} n_z$$

Cette écriture est intéressante parce que le vecteur \mathbf{t}_t est simplement le vecteur \mathbf{IJ} normalisé.

La composante non-diagonale σ_{xz} doit être évaluée sur une face horizontale dont le centre est au centre d'une arête de la cellule $(-\Delta/2, -\Delta/2, 0)$. Sur la figure 3.28, cette face est donc la face verte GHIJ :

$$\begin{aligned}
 \sigma_{xy} &= \gamma_{-\Delta/2, -\Delta/2, 0} t_{n,x} \frac{\tilde{\ell}_I}{\Delta} \\
 \text{avec } t_{n,x} &= (\mathbf{t}_t \wedge \mathbf{n}) \cdot \mathbf{x} = t_{t,z} n_y
 \end{aligned} \tag{3.39}$$

Les autres composantes s'écrivent de manière équivalente. Il ne semble donc pas y avoir de véritable verrou pour passer à trois dimensions. À vrai dire, il est possible qu'il soit plus simple de passer à trois dimensions mais en se restreignant à l'utilisation de la fonction hauteur verticale uniquement, et donc à une géométrie de film, que de jongler entre deux fonctions hauteurs pour décrire une goutte en deux dimensions.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons détaillé l'implémentation des conditions aux limites correspondant à l'évaporation de mélanges binaires et aux contraintes Marangoni avec une description de l'interface par *volume de fluide*. Ces deux ingrédients physiques étaient les moteurs de l'instabilité présentée au le chapitre 2. En ajoutant ces implémentations aux solveurs déjà existants de Basilisk, des expériences numériques de l'instabilité peuvent être effectuées.

Chapitre 4

Régime limité par la diffusion : étude numérique

Le chapitre précédent a détaillé la mise en place d'outils numériques permettant de réaliser des expériences numériques de films liquides en évaporation soumis à des écoulements Marangoni. Ces expériences sont présentées dans ce chapitre. Elles mettront en évidence un régime *limité par la diffusion à travers l'épaisseur* du film qui n'était pas décrit dans le modèle développé au chapitre 2. Le problème d'un soluté diffusant dans un film en évaporation sera alors décomposé pour comprendre, puis décrire quantitativement ce nouveau régime.

Sommaire du chapitre

4.1	Expériences numériques	92
4.1.1	Simplifications et équations résolues	92
4.1.2	Conditions aux limites, conditions initiales et dimensionnement	93
4.1.3	Paramétrisations des simulations	96
4.1.4	Mesures	99
4.2	Régime limité par la diffusion transverse	102
4.2.1	Comparaison des simulations au modèle de lubrification	102
4.2.2	Profil en épaisseur : modèle en une dimension	105
4.2.3	Modèle de lubrification avec diffusion transverse	110

4.1 Expériences numériques

Les résultats expérimentaux de déstabilisation de films ont été rationalisés analytiquement dans le chapitre 2 à l'aide d'un modèle de lubrification. Le développement du modèle analytique a été possible au prix de nombreuses hypothèses. Parmi ces hypothèses, celle de diffusion transverse immédiate du soluté semblait en limite de validité. En effet, le temps de diffusion sur l'épaisseur du film n'était pas suffisamment petit devant le temps de l'instabilité lui-même, notamment pour les films les plus épais ou à des vitesses d'évaporation supérieures.

Élucider l'impact d'une éventuelle stratification dans l'épaisseur du film a motivé le développement d'outils numériques. Le chapitre précédent a présenté l'implémentation de l'évaporation et des contraintes Marangoni dans Basilisk, un solveur de l'équation de Navier-Stokes. Ces développements rendent possible la réalisation de simulations du problème. Réaliser une expérience numérique revient à résoudre un système d'équations. Dans cette section, nous revenons donc d'abord sur le système d'équations considéré. Ensuite, les choix des conditions aux limites et le dimensionnement des simulations seront expliqués. Enfin, les mesures et leurs traitements seront présentés. Elles seront discutées dans section suivante.

4.1.1 Simplifications et équations résolues

Les expériences du chapitre 2 sont modélisées avec le système d'équations (3.4) établi au début du chapitre 3, page 51. Dans cette modélisation, nous avons déjà négligé l'effet d'éventuelles variations de température sur les différentes propriétés du liquide et de l'air. Dans cette section, plusieurs simplifications supplémentaires sont opérées.

Reproduire n'est pas comprendre. Les expériences présentées au chapitre 2 sont déjà bien capturées par le modèle de lubrification. L'objectif des expériences numériques présentées dans ce chapitre n'est donc pas de mieux les capturer, ni de reproduire exactement le problème physique en prenant tous les effets en compte. Au contraire, l'objectif de ces simulations est d'explorer d'autres régimes, en choisissant des paramètres adaptés, et de se focaliser sur le rôle de la diffusion transverse, en conservant un nombre restreint d'ingrédients physiques.

Aussi, le système d'équations (3.4) n'est pas résolu tel quel, mais avec plusieurs simplifications. Premièrement, l'implémentation de l'évaporation présentée dans le chapitre précédent ne rend pas compte des courants de Stefan. Ces derniers ne seront donc pas pris en compte dans les expériences numériques. Deuxièmement, pour ne pas démultiplier les paramètres, nous avons choisi de considérer le cas d'un mélange idéal de deux espèces de même masses volumique et molaire. Cela permet de simplifier la loi de Raoult (2.8) qui relie la concentration de vapeur saturante à la composition du liquide : $\mathcal{H}_{\text{sat}} = 1 - \varphi$. Troisièmement, toujours dans l'idée de limiter le nombre de paramètres, nous avons choisi de garder la plupart des propriétés de chacune des deux phases constantes : la viscosité, la masse volumique et les coefficients de diffusion du soluté et de la vapeur de solvant. La dépendance de la tension de surface avec la composition du liquide est modélisée par une loi affine, avec un coefficient de proportionnalité α . Notons que ces dernières hypothèses sont justifiées par les faibles

variations de composition prédites par le modèle de lubrification.

Le système d'équations résolu lors des expériences numériques est donc un peu plus simple que celui présenté au chapitre précédent (3.4). Il s'écrit :

Dans l'air

$$\rho_a \partial_t \mathbf{u} + \rho_a (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\nabla p + \rho_a \mathbf{g} + \nabla \cdot (\eta_a \nabla \mathbf{u}), \quad \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (4.1a)$$

$$\partial_t \mathcal{H} + \nabla \cdot (\mathcal{H} \mathbf{u}) = \nabla \cdot (D_{a,s} \nabla \mathcal{H}) \quad (4.1b)$$

Dans le liquide

$$\rho_\ell \partial_t \mathbf{u} + \rho_\ell (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\nabla p + \rho_\ell \mathbf{g} + \nabla \cdot (\eta_\ell \nabla \mathbf{u}), \quad \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (4.1c)$$

$$\partial_t \varphi + \nabla \cdot (\varphi \mathbf{u}) = \nabla \cdot (D_\ell \nabla \varphi) \quad (4.1d)$$

À l'interface

$$\mathcal{H} = 1 - \varphi \quad \text{et} \quad v_{\mathcal{E}} = \text{Pe}_a D_{a,s} \nabla \mathcal{H} \quad (4.1e)$$

$$\partial_n \varphi = \varphi v_{\mathcal{E}} / D_\ell \quad \text{et} \quad \mathbf{u}_a = \mathbf{u}_\ell \quad (4.1f)$$

$$p_\ell - p_a = \gamma \kappa + 2 \eta_\ell \partial_n u_n|_\ell - 2 \eta_a \partial_n u_n|_a \quad (4.1g)$$

$$\partial_s \gamma = \eta_\ell (\partial_n u_t + \partial_s u_n)|_\ell - \eta_a (\partial_n u_t + \partial_s u_n)|_a \quad (4.1h)$$

$$\gamma = \gamma_0 [1 - \alpha (\varphi - \varphi_0)] \quad (4.1i)$$

Au substrat

$$\mathbf{u}_\ell = \mathbf{0} \quad \text{et} \quad \partial_n \varphi = 0 \quad (4.1j)$$

Ce système d'équations est représenté sur la figure 4.1. Les conditions au substrat et à l'interface sont fixées par le système d'équations. Cependant, le domaine numérique dans lequel ces équations seront résolues est un carré de taille finie. Il reste donc à choisir les conditions au sommet, à gauche et à droite du domaine, les conditions initiales, le dimensionnement de la simulation et les valeurs des différents paramètres.

4.1.2 Conditions aux limites, conditions initiales et dimensionnement

Ce système d'équations est résolu dans un domaine numérique à deux dimensions, carré et de taille finie. Les conditions à l'interface et au substrat font partie intégrante du système d'équations. Celles à gauche, à droite et au sommet du domaine numérique sont à choisir. Fixer ces conditions aux limites, intimement liées à la taille du domaine, détermine le dimensionnement de la simulation. Comprendre les choix adoptés pour ces conditions aux limites requiert donc d'introduire la problématique des résolutions spatiale et temporelle.

Résolutions spatiale et temporelle

Le domaine numérique doit au minimum avoir la taille d'une demie longueur d'onde de l'instabilité que nous voulons reproduire, le reste pouvant être retrouvé par symétrie. Par ailleurs l'épaisseur du film doit être résolue. Or les expériences du chapitre 2 ont montré que la longueur d'onde de l'instabilité était environ deux ordres de grandeur plus grande que l'épaisseur du film.

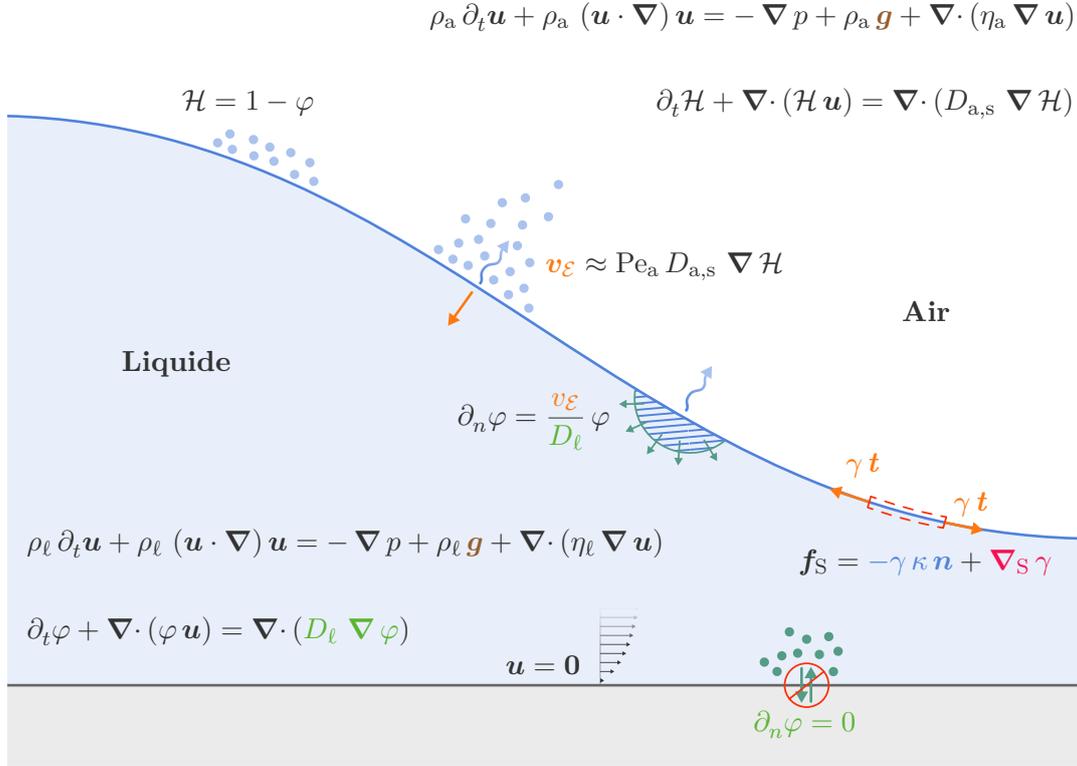


Figure 4.1 Représentation schématique du système d'équation (4.1)

Par ailleurs, pour assurer la stabilité du schéma numérique, la distance parcourue en un pas de temps par une particule fluide $u \delta t$ doit être plus petite que la taille d'une cellule Δ . Cette condition fixe une borne supérieure pour le pas de temps :

$$\delta t < \min \left(\frac{\Delta}{u} \right)$$

C'est la condition CFL, du nom des trois scientifiques Courant, Friedrichs et Lewy qui l'énoncèrent en 1928 [61]. Dans un écoulement diphasique, la célérité des ondes capillaires c_γ s'ajoute à la vitesse du fluide :

$$\delta t < \min \left(\frac{\Delta}{u + c_\gamma} \right)$$

La célérité de ces ondes est inversement proportionnelle à la racine de la longueur d'onde. Les ondes capillaires les plus rapides sont donc les plus courtes. Cela signifie que dans les simulations numériques, ce sont les ondes dont la longueur est de l'ordre de grandeur d'une cellule qui sont les plus rapides. Par ailleurs ces ondes sont généralement bien plus rapides que l'écoulement lui-même, ce sont donc elles qui limitent le pas de temps de la simulation [50] :

$$c_{\gamma,\Delta} \sim \sqrt{\frac{\gamma}{\rho \Delta}} \gg u \quad \text{donc} \quad \delta t < \min \left(\sqrt{\frac{\rho \Delta^3}{\gamma}} \right) \quad (4.2)$$

Avec seulement une dizaine de cellules sur l'épaisseur du film, cela donne un pas de temps physique de $2 \mu\text{s}$. Ce temps est à comparer avec la durée totale de l'instabilité, qui est de l'ordre de la dizaine de secondes.

Ces analyses montrent que nous devons résoudre des grandes gammes d'échelles à la fois spatiale et temporelle. Cela est dû aux particularités du problème physique étudié : grandes longueurs d'onde par rapport à l'épaisseur du film et entremêlement de phénomènes rapides, comme les ondes capillaires, à des dynamiques très lentes, comme l'évaporation.

Nous tirons parti du fait que nous ne cherchons pas spécifiquement à nous placer dans le même régime que les expériences pour choisir des paramètres qui permettent d'accélérer la résolution numérique. Notamment, nous considérons une évaporation plus rapide qui permet d'une part de réduire la longueur d'onde, et donc de réduire la gamme de longueurs à résoudre, et d'autre part d'accélérer l'instabilité par rapport aux ondes capillaires, et donc de réduire la gamme de temps à résoudre.

Conditions aux bords

Ces considérations sur les résolutions spatiale et temporelle et sur les temps de calcul nous guident pour choisir les conditions aux bords.

Conditions de symétrie : discrétisation des longueurs d'onde. Comme nous ne nous intéressons pas au démouillage au bord du film liquide, le domaine numérique devrait idéalement être de taille infinie, de sorte à repousser les conditions des bords gauche et droit à l'infini. Cela n'étant pas possible, nous choisissons des conditions de symétrie sur ces deux bords. Cela signifie que nous ne pourrions voir apparaître qu'un nombre semi-entier de longueurs d'onde au sein du domaine numérique, comme représenté sur la figure 4.2. Par ailleurs, même s'il est préférable de ne résoudre qu'une demi-longueur d'onde pour réduire la taille du domaine numérique, dans les simulations présentées dans ce chapitre, nous résolvons une longueur d'onde entière ou une longueur d'onde et demie.

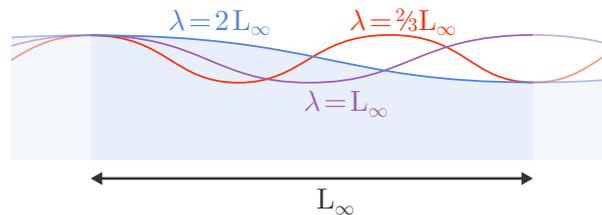


Figure 4.2 Conditions de bord de symétrie. Ces conditions permettent de considérer un film virtuellement infini, puisque cela revient à supposer que nous avons à gauche et à droite des images miroirs de la simulation. Cependant, à cause de ces conditions, l'instabilité ne peut se développer qu'avec une longueur d'onde λ égale à une fraction entière du double de la taille du domaine L_∞ : $\lambda = \frac{2}{n} L_\infty$, avec n un entier.

Conditions au sommet. L'humidité de l'air est fixée à zéro au sommet du domaine numérique. Cela signifie que nous laissons le profil de vapeur s'établir sur la hauteur

du domaine L_∞ , qui est égale à sa largeur.

Conditions initiales

La simulation est initialisée avec un film plat, homogène et immobile, auquel de faibles perturbations sinusoïdales sont ajoutées à l'épaisseur h_0 , aux champs de fraction massique φ_0 et de vitesse $\mathbf{u} = (u, v)$. Les perturbations sur l'épaisseur et la composition sont notées δh et $\delta\varphi$:

$$h(x, t) \equiv h_0 + \delta h(x, t) \quad \text{et} \quad \varphi(x, y, t) \equiv \varphi_0 + \delta\varphi(x, y, t)$$

Les composantes du champ de vitesse sont déjà des perturbations, u et v . Ces perturbations initiales sont choisies de manière à satisfaire les relations entre les perturbations, établies au chapitre 2. Cela permet à l'instabilité de se développer immédiatement sur ces perturbations, ce qui facilite la mesure des taux de croissance et réduit le temps de calcul. L'état initial est dit *parallélisé*. Cette parallélisation est détaillée dans l'annexe C, page 183.

4.1.3 Paramétrisations des simulations

Les simulations offrent la possibilité de faire varier tous les paramètres, indépendamment. Pour les dénombrer, nous reprenons l'adimensionnement présenté au chapitre 2.

Adimensionnement du système d'équation

L'épaisseur initiale du film h_0 est l'échelle de longueur, la vitesse visco-capillaire v_γ est l'échelle de vitesse, ce qui conduit à un temps visco-capillaire τ_γ et une échelle de pression p_γ :

$$v_\gamma = \frac{\gamma_0}{\eta_\ell}, \quad \tau_\gamma = \frac{\eta_\ell h_0}{\gamma_0} \quad \text{et} \quad p_\gamma = \frac{\gamma_0}{h_0}$$

Appliquer cet adimensionnement à l'équation de Navier-Stokes (4.1c) fait apparaître les nombres d'Ohnesorge Oh et de Bond Bo :

$$\frac{1}{\text{Oh}^2} \left[\dot{\tilde{\mathbf{u}}} + (\tilde{\mathbf{u}} \cdot \nabla) \tilde{\mathbf{u}} \right] = -\nabla \tilde{p} + \mathbf{Bo} + \Delta \tilde{\mathbf{u}}$$

avec $\text{Oh} = \frac{\eta_\ell}{\rho_\ell \gamma_0 h_0}$ et $\mathbf{Bo} = \frac{h_0^2 \rho_\ell \mathbf{g}}{\gamma_0}$

Appliquer l'adimensionnement à l'équation de transport du soluté (4.1d) donne l'adimensionnement de son coefficient de diffusion \tilde{D}_ℓ :

$$\dot{\varphi} + \nabla \cdot (\varphi \tilde{\mathbf{u}}) = \nabla \cdot (\tilde{D}_\ell \nabla \varphi) \quad \text{avec} \quad \tilde{D}_\ell = \frac{D_\ell}{h_0 v_\gamma}$$

L'adimensionnement des équations de Navier-Stokes (4.1a) et de transport (4.1b) dans l'air font apparaître les ratios de masse volumique r_ρ et de viscosité r_η , ainsi que le

coefficient de diffusion adimensionné de la vapeur $\tilde{D}_{a,s}$:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r_\rho \text{Oh}^2} \left[\dot{\tilde{\mathbf{u}}} + (\tilde{\mathbf{u}} \cdot \nabla) \tilde{\mathbf{u}} \right] &= -\nabla \tilde{p} + \frac{1}{r_\rho} \mathbf{Bo} + \frac{1}{r_\eta} \Delta \tilde{\mathbf{u}} \\ \dot{\mathcal{H}} + \nabla \cdot (\mathcal{H} \tilde{\mathbf{u}}) &= \nabla \cdot (\tilde{D}_{a,s} \nabla \mathcal{H}) \\ \text{avec } r_\rho &= \frac{\rho_\ell}{\rho_a}, \quad r_\eta = \frac{\eta_\ell}{\eta_a} \quad \text{et} \quad \tilde{D}_{a,s} = \frac{D_{a,s}}{h_0 v_\gamma} \end{aligned}$$

Les autres équations du système (4.1) ne font pas apparaître de nouveaux paramètres. Cependant, il ne faut pas oublier les trois paramètres que nous avons déjà définis : φ_0 la fraction initiale de soluté dans le film, α la variation relative de la tension de surface avec la composition, et Pe_a le rapport de la masse volumique de vapeur saturante du solvant pur c_{sat}^* sur la masse volumique de l'air ρ_a :

$$\alpha = -\frac{1}{\varphi_0} \partial_\varphi \gamma \quad \text{et} \quad \text{Pe}_a = \frac{c_{\text{sat}}^*}{\rho_a}$$

Le système d'équation (4.1) fait donc apparaître neuf nombres sans dimension indépendants : φ_0 , α , Bo , Oh , r_ρ , r_η , Pe_a , $\tilde{D}_{a,s}$ et \tilde{D}_ℓ .

Paramètres fixés

Nous n'allons pas faire varier tous ces paramètres : la plupart seront fixés. Certains sont choisis en accord avec les paramètres des expériences. Le nombre de Bond est pris égal à $4,9 \cdot 10^{-4}$, ce qui correspond à un film d'eau – propylène glycol d'environ $50 \mu\text{m}$. Le nombre de Péclet de l'air Pe_a est pris égal au ratio réel entre la masse volumique de vapeur saturante de l'eau et la masse volumique de l'air : $\text{Pe}_a = 1,7 \cdot 10^{-5}$. La fraction initiale de soluté est fixée à 0,5, sauf pour un jeu de simulations, pour lequel elle sera de 0,3.

Pour d'autres paramètres, nous nous permettons de prendre des valeurs différentes de celles des expériences. Pour exacerber l'instabilité la variation relative de la tension de surface avec la composition α est prise égale à 5, alors que pour un mélange eau – propylène glycol, il serait autour de l'unité. Les ratios de masse volumique r_ρ et de viscosité r_η entre le liquide et l'air sont pris égaux à 100 et 10, au lieu d'environ 830 et 270. De manière général de grands ratios de viscosité ou de densité peuvent entraîner des erreurs numériques.

Le nombre d'Ohnesorge Oh est pris égale à $2 \cdot 10^{-2}$ au lieu de 0,1 pour un film d'eau – propylène glycol d'environ $50 \mu\text{m}$. Physiquement, cela ne change pas grand chose puisque l'analyse d'ordre de grandeur à la section 2.2.3, page 2.2.3 a montré que l'inertie était *très largement* négligeable. Ainsi, réduire d'un facteur cinq la viscosité ne va pas remettre en cause la domination des efforts visqueux sur l'inertie. En revanche, numériquement, diminuer le nombre d'Ohnesorge est intéressant. En effet, nous avons vu que les ondes capillaires limitaient le pas de temps de la résolution numérique. L'expression du pas de temps, fournie par l'équation (4.2), s'écrit une fois adimensionnée :

$$\tilde{\delta t} < \min \left(\frac{\tilde{\Delta}^{3/2}}{\text{Oh}} \right)$$

Ainsi un nombre d'Ohnesorge cinq fois plus petit, permet d'avoir un pas de temps cinq fois plus grand. Autrement dit, nous profitons du fait que l'instabilité soit visco-capillaire alors que les ondes capillaires, qui limitent le pas de temps, sont inertio-capillaires : en prenant une viscosité plus faible, l'instabilité est accélérée par rapport à ces ondes, ou réciproquement, ces ondes sont ralenties par rapport à l'instabilité.

Paramètres explorés

Les seuls paramètres que nous ferons varier sont donc les deux coefficients adimensionnés de diffusion $\tilde{D}_{a,s}$ et \tilde{D}_ℓ . Le premier permettra de choisir la vitesse initiale d'évaporation et le second à étudier l'influence de la diffusion du soluté dans le film.

Diffusion de la vapeur et vitesse d'évaporation. La vitesse d'évaporation est directement pilotée par la diffusion de la vapeur de solvant (4.1e). Ainsi, ajuster le coefficient de diffusion de la vapeur permet de choisir la vitesse d'évaporation initiale. Cependant, cela requiert de savoir sur quelle distance le profil de diffusion s'établit avant que la convection ne prenne le relais. Cette distance est la longueur aérodynamique \mathcal{L}_A introduite à la section 2.2.1, page 28, et illustrée sur la figure 4.3.

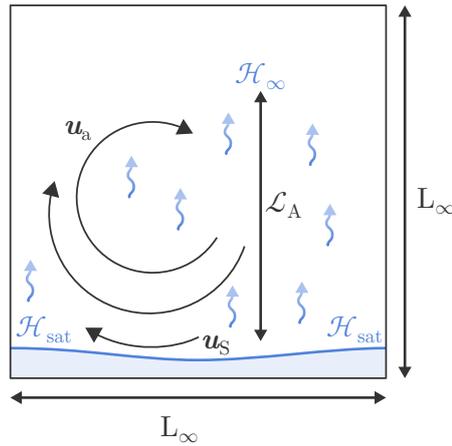


Figure 4.3 La longueur aérodynamique \mathcal{L}_A , est la longueur au-delà de laquelle l'humidité est supposée homogène grâce au mélange opéré par les différents écoulements en jeu. C'est donc aussi la distance sur laquelle la diffusion prévaut sur la convection.

Cette longueur masque tous les écoulements pouvant avoir lieu dans l'air : ceux imposés par une ventilation, ceux de Grashof [46], dus à la densité inférieure de la vapeur d'eau, et les écoulements Marangoni. Dans ces expériences numériques, aucune ventilation n'est imposée et la masse volumique de l'air est prise constante. Il ne reste donc que les écoulements Marangoni. La longueur aérodynamique \mathcal{L}_A associée à ces écoulements peut être estimée en écrivant que c'est la longueur à partir de laquelle le transport convectif l'emporte sur le transport diffusif :

$$\mathcal{L}_A \sim \frac{D_{a,s}}{u_S}$$

où u_S est la vitesse des écoulements Marangoni en surface du liquide. Nous choisissons un coefficient de diffusion suffisamment important pour que la longueur aérodynamique \mathcal{L}_A soit plus grande que la taille du domaine L_∞ . Nous nous plaçons donc dans un régime où la convection de la vapeur par les écoulements Marangoni est négligeable devant sa diffusion. Les profils de diffusion de la vapeur s'établissent donc simplement

sur la hauteur du domaine L_∞ et le coefficient de diffusion de la vapeur peut-être choisi en conséquence pour fixer la vitesse initiale d'évaporation :

$$\begin{aligned} \tilde{v}_\varepsilon &= \text{Pe}_a \tilde{D}_{a,s} \partial_{\tilde{y}} \mathcal{H}|_{\tilde{y}=\tilde{h}} \approx \text{Pe}_a \tilde{D}_{a,s} \frac{\mathcal{H}_{\text{sat}}}{\tilde{L}_\infty} \\ \text{notamment à } t=0 : \quad \tilde{D}_{a,s} &= \frac{\tilde{v}_{\varepsilon_0} \tilde{L}_\infty}{\mathcal{H}_{\text{sat}}(t=0) \text{Pe}_a} \end{aligned} \quad (4.3)$$

Les choix présentés dans ce paragraphe éclipsent l'impact des écoulements dans l'air sur l'instabilité. D'autres choix auraient pu être faits, de sorte à conserver cet impact et même l'exacerber pour pouvoir l'étudier.

Diffusion du soluté et Péclet d'évaporation. Une fois la vitesse d'évaporation choisie, le coefficient de diffusion du soluté servira à choisir le nombre de Péclet d'évaporation du soluté :

$$\text{Pe}_{\varepsilon_0} = \frac{v_{\varepsilon_0} h_0}{D_\ell} = \frac{\tilde{v}_{\varepsilon_0}}{\tilde{D}_\ell}$$

Ainsi les paramètres $\tilde{v}_{\varepsilon_0}$ et $\text{Pe}_{\varepsilon_0}$, qui sont la vitesse initiale d'évaporation adimensionnée et le nombre de Péclet initial d'évaporation, remplacent les deux coefficients de diffusion adimensionnés \tilde{D}_a et \tilde{D}_ℓ .

Pour résumer les six paramètres α , Bo , Oh , r_ρ , r_η et Pe_a seront fixés, tandis que les deux paramètres $\tilde{v}_{\varepsilon_0}$ et $\text{Pe}_{\varepsilon_0}$ varieront afin d'étudier l'impact de la diffusion transverse. Par ailleurs, la taille du domaine contraint des valeurs discrètes pour les longueurs d'ondes. Ainsi cette taille de domaine \tilde{L}_∞ est un dernier paramètre que nous allons devoir faire varier pour explorer la relation de dispersion de l'instabilité.

4.1.4 Mesures

Cette section présente le traitement des mesures effectuées au cours des simulations. Ces mesures permettront d'étudier l'évolution temporelle du système et de mesurer les taux de croissance en fonction des longueurs d'ondes sollicitées. En rassemblant les données de plusieurs simulations, la relation de dispersion de l'instabilité pourra être reconstruite. Le maximum de cette relation donnera alors la longueur d'onde la plus instable et le taux de croissance correspondant.

Profils d'épaisseurs et de concentration en surface

Au cours de la simulation, différentes mesures sont effectuées. La position de l'interface et la concentration à la surface du film sont présentées au cours du temps sur la figure 4.4. Pour chaque mesure, des cosinus sont ajustés sur les profils d'épaisseur h et de composition φ . La comparaison réalisée sur la figure 4.5 montre que l'instabilité reste sinusoïdale pratiquement jusqu'à la fin de la simulation, quand les perturbations en épaisseur atteignent le substrat. Cela signifie que la décomposition modale réalisée lors de l'établissement du modèle du chapitre 2 reste valide durant tout ce temps, sans que des effets non linéaires n'ajoutent d'harmoniques. Les mesures de compositions, reportées sur la figure 4.4b, montrent que lorsque le film se perce, les perturbations en composition à la surface du film restent extrêmement faibles, de l'ordre de 0,2 %,

conformément aux prédictions faites à la section 2.2.2, page 38, grâce au modèle de lubrification.

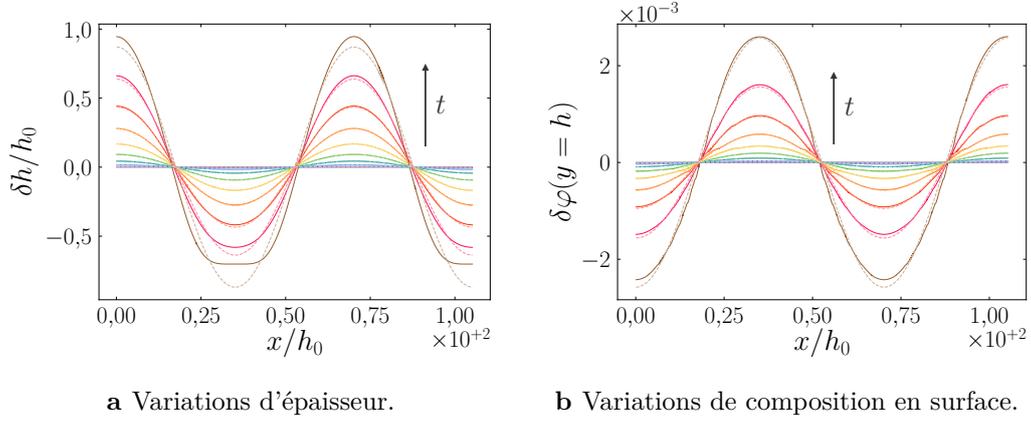


Figure 4.4 Variations d'épaisseur et de composition au cours de la simulation. Chaque couleur dénote un pas de temps différent, des couleurs froides aux chaudes. Ces pas de temps sont logarithmiquement espacés. Les données extraites des simulations (lignes continues) sont ajustées par des cosinus (lignes pointillées claires). Données d'une simulation réalisée à $v_{\mathcal{E}} = 10^{-5} v_{\gamma}$, $Pe_{\mathcal{E}} = 5 \cdot 10^{-3}$ et $\lambda = \lambda_{\mathcal{I}}$

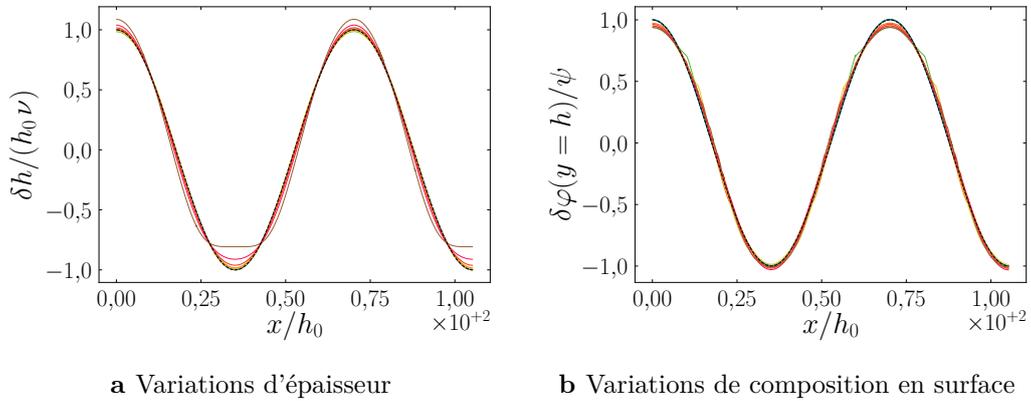


Figure 4.5 Variations d'épaisseur et de composition rapportées à leurs amplitudes respectives au cours de la simulation. Pour chaque mesure, l'amplitude des perturbations est extraite par l'ajustement d'un cosinus, comme montré par la figure 4.4. Les données (lignes continues colorées) collent sur un cosinus (ligne pointillée noire).

Taux de croissance

Les amplitudes des perturbations, obtenues par l'ajustement d'un cosinus, illustré sur la figure 4.4, sont présentées en fonction du temps sur la figure 4.6. Cette dernière montre que les évolutions temporelles de ces amplitudes peuvent être ajustées par des

exponentielles. Les amplitudes des perturbations ν et ψ peuvent donc s'écrire :

$$\nu = \nu_0 e^{\omega t} \quad \text{et} \quad \psi = \psi_0 e^{\omega t} \quad (4.4)$$

ce qui permet de mesurer le taux de croissance ω . Notons que l'ajustement avec une exponentielle, tout comme l'ajustement des profils par des cosinus, reste convaincant jusqu'à la rupture du film. Ainsi, bien que le modèle du chapitre 2 ait été développé sous l'hypothèse de petites perturbations, il semble que son périmètre de validité dépasse largement cette condition.

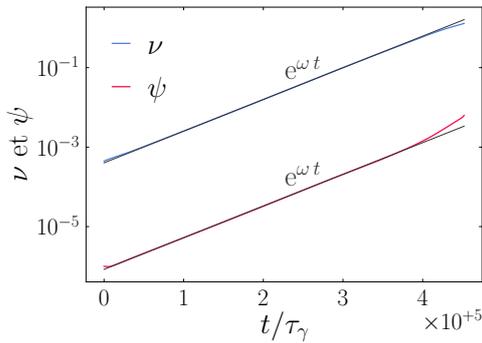


Figure 4.6 Amplitudes des perturbations en épaisseur ν (en bleu) et en composition ψ (en rouge). Ces amplitudes de perturbation sont ajustées par des exponentielles (lignes grises) avec un même taux de croissance ω .

Les figures 4.4 à 4.6 rapportent des mesures d'une seule simulation, qui correspond à un jeu de paramètres. Notamment, la taille du domaine L_∞ contraint des valeurs discrètes pour la longueur d'onde λ :

$$\lambda = \frac{2}{n} L_\infty \quad (4.5)$$

où n est un nombre entier. Ce n'est donc pas nécessairement la longueur d'onde la plus instable qui émerge. Plusieurs simulations sont donc nécessaires pour reconstruire la relation de dispersion qui relie le taux de croissance ω à la longueur d'onde λ ou au vecteur d'onde k .

Construction d'une relation de dispersion

En réalisant une série de simulations avec les mêmes paramètres physiques, c'est-à-dire même vitesse d'évaporation adimensionnée $\tilde{v}_{\varepsilon_0}$ et même nombre de Péclet d'évaporation Pe_{ε_0} , mais avec différentes tailles de domaine, la relation de dispersion $\omega(k)$ peut être reconstruite. Cette relation est représentée pour un certain jeu de paramètres sur la figure 4.7.

Avec ce jeu de paramètres, la simulation donne une relation de dispersion légèrement plus basse que le modèle de lubrification. Le maximum de la relation de dispersion $\omega_{\mathcal{I}}$ est extrait pour permettre de comparer le modèle et les simulations sur plusieurs jeux de paramètres.

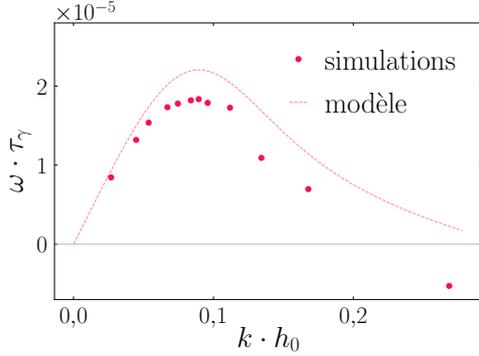


Figure 4.7 Relation de dispersion : taux de croissance ω en fonction du vecteur d'onde k , respectivement adimensionné par le temps visco-capillaire τ_γ et l'épaisseur du film h_0 . Les simulations (points) sont comparées au modèle de lubrification du chapitre 2 (ligne pointillée). Les erreurs de mesure données par l'incertitude des ajustement des exponentielles sur les courbes de croissance sont inférieures à la taille des points. Données de simulations réalisées à $v_{\mathcal{E}} = 10^{-5} v_\gamma$ et $Pe_{\mathcal{E}} = 5 \cdot 10^{-3}$.

4.2 Régime limité par la diffusion transverse

Dans la section précédente, les expériences numériques ont été présentées en détaillant les équations résolues, le paramétrage choisi, ainsi que la reconstruction de la relation de dispersion pour un jeu de paramètres. La section qui suit discute les résultats de ces simulations en les comparant d'abord au modèle de lubrification, sur tout une gamme de paramètres. Ensuite une modélisation du profil de concentration en épaisseur sera présentée. Enfin, cette modélisation sera incluse dans le modèle de lubrification pour rendre compte quantitativement des résultats des simulations.

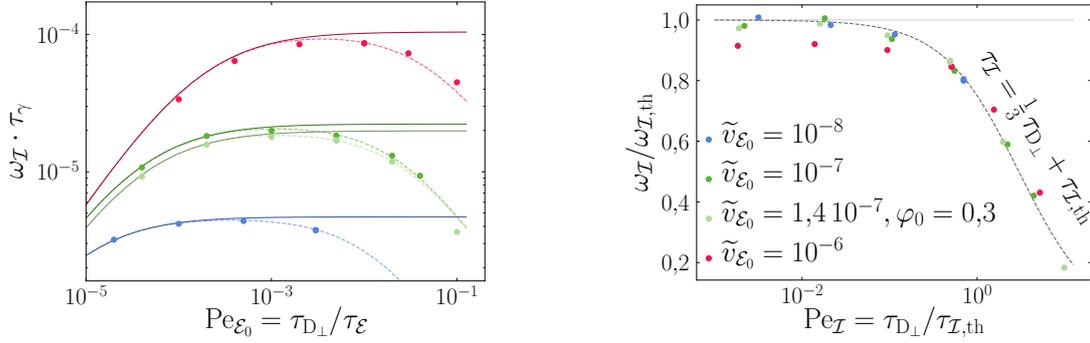
4.2.1 Comparaison des simulations au modèle de lubrification

Les relations de dispersion sont reconstruites pour différents jeux de paramètres. Trois vitesses d'évaporation initiales $\tilde{v}_{\mathcal{E}0}$ sont étudiées. Pour chacune d'elles, entre quatre et six valeurs de Péclet d'évaporation $Pe_{\mathcal{E}}$ sont explorées. La fraction massique initiale de soluté φ_0 est fixée à 0,5, sauf pour la vitesse d'évaporation intermédiaire, pour laquelle deux compositions initiales sont testées : $\varphi_0 = 0,5$ et $0,3$.⁽¹⁾

La figure 4.8a compare les taux de croissance $\omega_{\mathcal{I}}$ extraits des simulations à ceux prédits par le modèle du chapitre 2 $\omega_{\mathcal{I},th}$. À petits nombres de Péclet d'évaporation $Pe_{\mathcal{E}0}$, c'est-à-dire lorsque la diffusion du soluté est lente devant la vitesse d'évaporation, les résultats des simulations sont bien décrits par le modèle de lubrification. En revanche, à plus haut Péclet d'évaporation, les simulations ne sont plus en accord avec le modèle. Cela peut se comprendre puisque le modèle suppose que la diffusion est immédiate sur l'épaisseur du film. Notons que l'influence de la diffusion n'est donc pas monotone : une diffusion trop rapide ou trop lente ralentissent tous deux l'instabilité.

Le Péclet d'évaporation ne semble pas capturer correctement la transition pour au moins deux raisons. Premièrement, le Péclet d'évaporation auquel se fait la transition

⁽¹⁾Le paramétrage des simulations a été fait initialement par rapport à la vitesse d'évaporation du liquide pur $\tilde{v}_{\mathcal{E}}^*$ au lieu de la vitesse effective d'évaporation $\tilde{v}_{\mathcal{E}0} = (1 - \varphi_0) \tilde{v}_{\mathcal{E}}^*$. À cause de ce paramétrage malheureux, le jeu de simulations dont la fraction initiale φ_0 est de 0,3 a en fait une vitesse initiale d'évaporation effective $\tilde{v}_{\mathcal{E}0}$ légèrement supérieure à celle dont la fraction initiale est de 0,5 : $1,4 \cdot 10^{-7}$ au lieu de 10^{-7} .



a Taux de croissance $\omega_{\mathcal{I}}$ en fonction du Péclet d'évaporation Pe_{ε_0} . Les courbes ne sont pas monotones : à mesure que la diffusion ralentit, l'instabilité est d'abord accélérée puis freinée.

b Taux de croissance $\omega_{\mathcal{I}}$ rapporté au taux de croissance prédit par le modèle de lubrification $\omega_{\mathcal{I},th}$ en fonction du Péclet d'instabilité $Pe_{\mathcal{I}}$.

Figure 4.8 Comparaison des taux de croissance obtenus par les simulations (points) à la prédiction du modèle de lubrification du chapitre 2 (lignes continues). Quatre ensembles de jeux de paramètres sont présentés : $\tilde{v}_{\varepsilon_0} = 10^{-8}$ et $\varphi_0 = 0,5$ (bleu), $\tilde{v}_{\varepsilon_0} = 10^{-7}$ et $\varphi_0 = 0,5$ (vert), $\tilde{v}_{\varepsilon_0} = 1,4 \cdot 10^{-7}$ et $\varphi_0 = 0,3$ (vert clair) et $\tilde{v}_{\varepsilon_0} = 10^{-6}$ et $\varphi_0 = 0,5$ (rouge). Les pointillés correspondent à une modélisation empirique pour prendre en compte la diffusion transverse en sommant le temps théorique de l'instabilité au temps de diffusion sur l'épaisseur du film, avec un facteur un tiers : $\tau_{\mathcal{I}} = \frac{1}{3} \tau_{D_{\perp}} + \tau_{\mathcal{I},th}$.

varie avec la vitesse d'évaporation. Deuxièmement, il est très faible, entre un millième et un centième. Cela nous encourage à construire un autre nombre sans dimension qui capture cette transition.

Nombre de Péclet de l'instabilité

Comme nous pensons que l'écart au modèle de lubrification est dû à la diffusion qui devient trop lente par rapport à l'instabilité, nous introduisons le nombre de *Péclet de l'instabilité* $Pe_{\mathcal{I}}$ qui compare le temps de diffusion sur l'épaisseur du film $\tau_{D_{\perp}}$ au temps théorique de l'instabilité $\tau_{\mathcal{I},th}$:

$$Pe_{\mathcal{I}} = \frac{\tau_{D_{\perp}}}{\tau_{\mathcal{I},th}} = \frac{\omega_{\mathcal{I},th} h_0^2}{D_{\ell}} \quad \text{avec} \quad \tau_{\mathcal{I},th} = \frac{1}{\omega_{\mathcal{I},th}} \quad (4.6)$$

La figure 4.8b reprend la comparaison des simulations et du modèle de lubrification en rapportant les taux de croissance $\omega_{\mathcal{I}}$ au taux théorique $\omega_{\mathcal{I},th}$ et en les traçant en fonction du nombre de Péclet de l'instabilité $Pe_{\mathcal{I}}$. Cette représentation permet de regrouper les données sur une courbe maîtresse : le nombre de Péclet d'instabilité rationalise l'écart au modèle de manière satisfaisante. Cette courbe maîtresse semble bien décrite par la fonction empirique f :

$$f(x) = \frac{1}{1 + x/3} \quad (4.7)$$

Cela signifie que les données suivent la loi :

$$\frac{\omega_{\mathcal{I}}}{\omega_{\mathcal{I},\text{th}}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{3} \text{Pe}_{\mathcal{I}}}$$

L'inverse de cette relation fait apparaître un temps *effectif* d'instabilité :

$$\tau_{\mathcal{I}} = \tau_{\mathcal{I},\text{th}} + \frac{1}{3} \tau_{\text{D}\perp} \quad (4.8)$$

Temps effectif de déstabilisation

Ce temps *effectif* de déstabilisation est simplement la somme du temps de diffusion à travers le film et le temps théorique de l'instabilité. Tout se passe comme s'il fallait simplement attendre que le soluté diffuse sur l'épaisseur du film pour que l'instabilité continue. Autrement dit, l'instabilité deviendrait trop rapide pour la diffusion, qui ne parvient plus à assurer le transport sur l'épaisseur du film. Cette interprétation est cohérente avec la description qualitative de l'instabilité présentée à la section 2.1.2, page 20. En effet, cette description expliquait que l'évaporation augmentait la concentration du soluté d'autant plus vite que le film était mince parce que le réservoir de liquide était moindre. Si la diffusion n'a plus le temps de se faire sur l'épaisseur du film, cette dernière ne peut plus être considérée comme un réservoir : la concentration augmente de la même manière en tout point de la surface du film et ainsi aucune contrainte Marangoni n'est générée. Cette interprétation est présentée sur la figure 4.9.

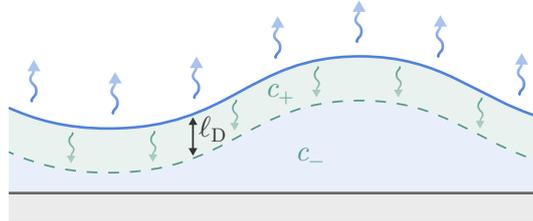


Figure 4.9 L'évaporation concentre le film en surface. Si la diffusion sur l'épaisseur de du film est rapide par rapport à l'instabilité, cette sur-concentration se répartit sur l'épaisseur du film et la concentration moyenne augmente d'autant plus que le film est fin. Au contraire, si la diffusion est plus lente que l'instabilité, la sur-concentration en surface n'a le temps de se répartir que sur une distance $\ell_D = \sqrt{D_\ell \tau_{\mathcal{I},\text{th}}}$, identique en tout point du film, de sorte que la concentration en surface reste homogène.

Cette explication semble donc satisfaisante. Le regroupement des données sur la courbe maîtresse indiquent que la diffusion transverse et le temps de l'instabilité sont les bons ingrédients pour expliquer l'écart au modèle. Cependant le temps effectif d'instabilité $\tau_{\mathcal{I}}$ (4.8) reste une loi empirique avec un facteur un tiers qui n'est pas expliqué. Cela appelle une analyse plus fine du profil de concentration dans l'épaisseur du film. Pour cela nous allons simplifier le problème en étudiant la stratification d'un soluté dans un film en évaporation, indépendamment de l'instabilité. Comme la transition a lieu à de petits nombres de Péclet d'évaporation, nous continuerons à nous placer dans cette limite, peu restrictive, dans la suite.

4.2.2 Profil en épaisseur : modèle en une dimension

Pour modéliser quantitativement le rôle de la diffusion transverse, nous nous intéressons à un système plus simple. En faisant reculer l'interface, l'évaporation concentre le soluté en surface, qui ensuite diffuse dans le film. Cette augmentation de la concentration en surface se traduit mathématiquement par la condition de Neumann à l'interface (4.1f), qui s'écrit, une fois adimensionnée :

$$\partial_n \varphi|_{\tilde{y}=\tilde{h}} = \text{Pe}_{\mathcal{E}}(\varphi_S) \varphi_S \quad \text{avec} \quad \text{Pe}_{\mathcal{E}}(\varphi_S) = \frac{v_{\mathcal{E}}(\varphi_S) h_0}{D_{\ell}} \quad \text{et} \quad \varphi_S = \varphi(\tilde{h}) \quad (4.9)$$

où φ_S est la valeur de la fraction en surface. Dans cette section, nous cherchons le profil de concentration induit par l'évaporation et pour cela un problème minimal est développé.

Problème minimal

Nous étudions l'évaporation d'un film contenant un soluté, mais qui reste plat et sans écoulement. Le problème devient donc invariant par translation selon l'axe horizontale x . Nous supposons de plus que la condition de Neumann (4.9) est constante, c'est-à-dire qu'elle ne dépend pas de la composition, et le recul de l'interface est négligé. Ce problème minimal est représenté sur la figure 4.10.

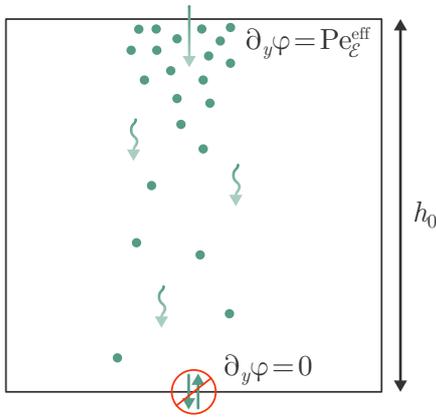


Figure 4.10 Problème minimal. Pour étudier le profil de concentration dans l'épaisseur d'un film liquide en évaporation, nous considérons un problème simplifié : la diffusion d'un traceur dans une boîte de hauteur h_0 avec une condition de flux au sommet, modélisant l'accumulation du soluté à cause de l'évaporation, et une condition d'imperméabilité en bas. Ce problème correspond au jeu d'équations (4.10).

Résoudre ce problème se résume à résoudre l'équation de la diffusion selon la direction verticale y , sur l'épaisseur du film, avec une condition d'imperméabilité au substrat et la condition de flux constant $\text{Pe}_{\mathcal{E}}^{\text{eff}}$ à la surface. Il fait donc intervenir les équations et conditions suivantes :

$$\text{équation de la diffusion : } \partial_t \varphi = \tilde{D}_{\ell} \partial_y^2 \varphi \quad (4.10a)$$

$$\text{condition à l'interface : } \partial_n \varphi|_{\tilde{y}=1} = \text{Pe}_{\mathcal{E}}^{\text{eff}} \quad (4.10b)$$

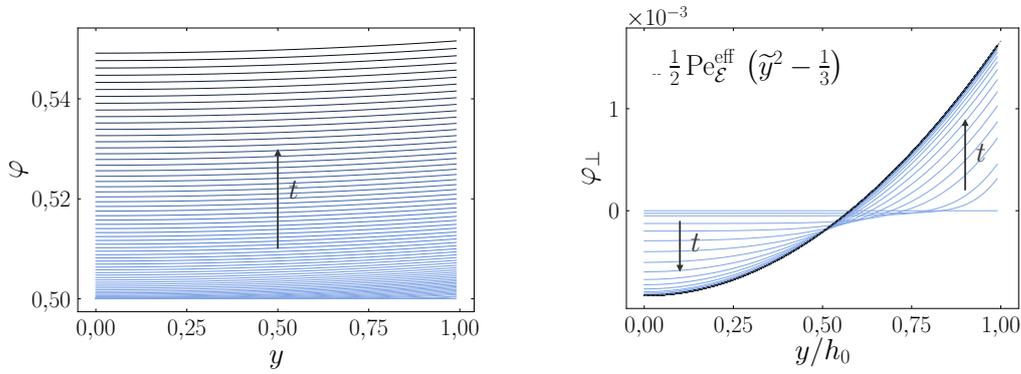
$$\text{condition au substrat : } \partial_n \varphi|_{\tilde{y}=0} = 0 \quad (4.10c)$$

$$\text{condition initiale : } \varphi(y, t = 0) = \varphi_0 \quad (4.10d)$$

Ce système d'équations, bien que simple, ne se résout pas directement, notamment à cause de la condition de Neumann non nulle à l'interface. Ce problème est donc d'abord résolu numériquement avec Basilisk, bien que tout autre solveur d'équations différentielles aurait pu être utilisé ici.

Coup de pouce numérique

La résolution numérique du système d'équation (4.10) procure les profils de concentrations présentés sur la figure 4.11a. Cette figure montre qu'avec ce nombre de Péclet d'évaporation, le principal effet de l'évaporation est d'augmenter la concentration moyenne du film. Ceci est cohérent avec l'hypothèse de diffusion immédiate effectuée au chapitre 2 : l'essentiel de l'augmentation de la concentration induit par l'évaporation est réparti sur toute l'épaisseur du film. Cependant, les profils ne sont pas tout à fait plats.



a Profils de fraction massique de soluté φ en fonction de la hauteur y rapportée à l'épaisseur du film h_0 .

b Profils réduits φ_{\perp} : profils de fraction massique auxquels la valeur moyenne a été soustraite. Les profils tendent vers une courbe maîtresse bien décrite par l'équation (4.13).

Figure 4.11 Profils de concentration de soluté sur l'épaisseur au cours du temps, du plus clair au plus foncé. Profils extraits d'une simulation numérique avec un nombre de Péclet effectif $\text{Pe}_{\mathcal{E}}^{\text{eff}}$ de $5 \cdot 10^{-3}$.

Pour mieux évaluer les variations de concentration dans l'épaisseur du film, la valeur moyenne de la concentration $\bar{\varphi}$ est retranchée. La figure 4.11b présentent ces profils réduits $\varphi_{\perp} = \varphi - \bar{\varphi}$. Il apparaît alors que les profils se regroupent rapidement sur une courbe maîtresse. Les profils réduits φ_{\perp} ne dépendent plus du temps à partir d'un certain temps, précisé dans l'annexe B.3.1. Cela nous encourage à chercher une solution à temps long comme la somme de deux termes : la fraction moyenne $\bar{\varphi}_{\infty}$, qui ne dépend que du temps, et l'écart à cette moyenne φ_{\perp}^{∞} , qui ne dépend que de l'espace.

Séparation des variables

Nous supposons l'existence d'une solution de la forme suivante à temps long :

$$\varphi(\tilde{t}, \tilde{y}) \xrightarrow{\tilde{t} \rightarrow +\infty} \bar{\varphi}_{\infty}(\tilde{t}) + \varphi_{\perp}^{\infty}(\tilde{y}) \quad (4.11)$$

En injectant cette solution dans le système d'équation (4.10), nous obtenons :

$$\text{équation de la diffusion : } d_{\tilde{t}}\bar{\varphi}_{\infty} = \tilde{D}_{\ell} d_{\tilde{y}}^2 \varphi_{\perp}^{\infty} \quad (4.12a)$$

$$\text{condition à l'interface : } d_n \varphi_{\perp}^{\infty} |_{\tilde{h}=1} = \text{Pe}_{\mathcal{E}}^{\text{eff}} \quad (4.12b)$$

$$\text{condition au substrat : } d_n \varphi_{\perp}^{\infty} |_{\tilde{h}=0} = 0 \quad (4.12c)$$

La condition initiale a été omise puisque nous cherchons une solution à temps long. L'équation de diffusion peut alors être intégrée selon y avec les conditions aux bords :

$$\varphi_{\perp}^{\infty}(\tilde{y}) = C + \frac{1}{2} \text{Pe}_{\mathcal{E}}^{\text{eff}} \tilde{y}^2 \quad \text{et} \quad d_{\tilde{t}}\bar{\varphi}_{\infty} = \tilde{D}_{\ell} \text{Pe}_{\mathcal{E}}^{\text{eff}}$$

Par ailleurs le terme φ_{\perp}^{∞} est défini comme étant l'écart à la moyenne, donc son intégrale sur l'épaisseur du film est nulle. Cette condition permet de fixer la constante d'intégration C :

$$\int_0^1 \varphi_{\perp}^{\infty}(\tilde{y}) d\tilde{y} = 0 \quad \text{donc} \quad \varphi_{\perp}^{\infty}(\tilde{y}) = \frac{1}{2} \text{Pe}_{\mathcal{E}}^{\text{eff}} \left(\tilde{y}^2 - \frac{1}{3} \right) \quad (4.13)$$

Cette solution est représentée sur la figure 4.11b : elle capture parfaitement la courbe maîtresse vers laquelle tendent les profils réduits φ_{\perp} .

La relaxation des profils de concentration vers cette courbe maîtresse est résolue dans l'annexe B.3.1. Cela est notamment possible grâce à l'absorption de la condition de flux à l'interface par la solution asymptotique (4.13).

L'étude de ce problème minimal nous a permis de comprendre quelle forme peut prendre la solution de l'équation de la diffusion avec ce type de condition aux limites. Nous pouvons vérifier si la solution mise en avant dans ce paragraphe reste valable dans des cas moins simplifiés.

Interface mobile et condition de Neumann variable

L'exemple du paragraphe précédent est revisité, en reprenant en compte le recul de l'interface et la dépendance de la condition de Neumann avec la composition en surface (4.9). Ce nouveau problème est illustré sur la figure 4.12.

Le système d'équations régissant ce problème s'écrit donc :

$$\text{équation de la diffusion : } \partial_{\tilde{t}}\varphi = \tilde{D}_{\ell} \partial_{\tilde{y}}^2 \varphi \quad (4.14a)$$

$$\text{condition à l'interface : } \partial_n \varphi |_{\tilde{y}=\tilde{h}} = \text{Pe}_{\mathcal{E}}(\varphi_S) \varphi_S \quad (4.14b)$$

$$d_{\tilde{t}}\tilde{h} = -\tilde{v}_{\mathcal{E}}(\varphi_S) \quad (4.14c)$$

$$\text{condition au substrat : } \partial_n \varphi |_{\tilde{y}=0} = 0 \quad (4.14d)$$

$$\text{condition initiale : } \varphi(\tilde{y}, t = 0) = \varphi_0 \quad (4.14e)$$

Notons que le nombre de Péclet d'évaporation $\text{Pe}_{\mathcal{E}}$ dépend de la composition en surface $\varphi_S = \varphi(\tilde{h})$ car la vitesse d'évaporation $v_{\mathcal{E}}$ en dépend à travers l'humidité de saturation \mathcal{H}_{sat} (4.1e) :

$$v_{\mathcal{E}}(\varphi_S) = -\text{Pe}_a D_{a,s} \partial_n \mathcal{H} \approx \text{Pe}_a D_{a,s} \frac{\mathcal{H}_{\text{sat}}(\varphi_S) - \mathcal{H}_{\infty}}{\mathcal{L}_A}$$

$$\text{et} \quad \text{Pe}_{\mathcal{E}}(\varphi_S) = \frac{v_{\mathcal{E}}(\varphi_S) h_0}{D_{\ell}}$$

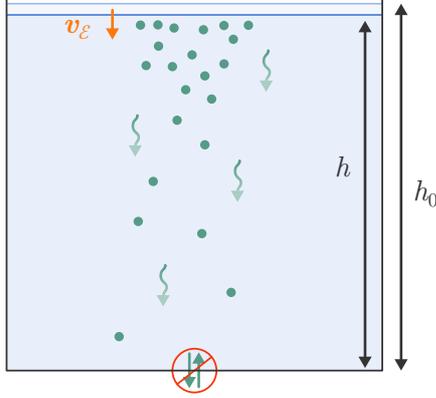


Figure 4.12 Problème simplifié avec interface mobile (ligne bleue) et condition de Neumann variable. Pour étudier le profil de concentration dans l'épaisseur d'un film liquide en évaporation, nous considérons la diffusion d'un soluté dans un film d'épaisseur initiale h_0 et dont la surface recule à une vitesse v_E , qui dépend de la concentration. Comme établi à la section 3.1.2, page 49, l'imperméabilité d'une interface en mouvement se traduit par une condition de Neumann à l'interface qui dépend de la vitesse de l'interface v_E et de la concentration du soluté. Ce problème correspond au jeu d'équations (4.14).

Nous reprenons la décomposition du profil de concentration avec d'une part sa valeur moyenne $\bar{\varphi}$ et l'écart à cette moyenne φ_{\perp} :

$$\bar{\varphi} = \frac{1}{h} \int_0^h \varphi d\tilde{y} \quad \text{et} \quad \varphi_{\perp} = \varphi - \bar{\varphi} \quad (4.15)$$

À présent, le profil réduit φ_{\perp} dépend du temps *via* la condition de Neumann qui l'inclut. Comme la composition et l'épaisseur évoluent sur l'échelle de temps de l'évaporation et que le nombre de Péclet d'évaporation Pe_E est supposé petit, leur évolution est lente devant le temps de diffusion. Nous pouvons donc faire une hypothèse de régime quasi permanent pour la composante φ_{\perp} . Autrement dit, lorsque la décomposition $\varphi = \bar{\varphi} + \varphi_{\perp}$ est injectée dans l'équation de la diffusion (4.14a), la dérivée temporelle du profil réduit φ_{\perp} peut être négligée devant les autres termes :

$$\tilde{D}_t \partial_{\tilde{y}}^2 \varphi_{\perp} = d_{\tilde{t}} \bar{\varphi} + \partial_{\tilde{t}} \varphi_{\perp} \approx d_{\tilde{t}} \bar{\varphi} \quad (4.16)$$

Grâce à cette hypothèse, nous retrouvons la même équation que dans le problème minimal (4.12a). L'intégration de cette équation selon l'ordonnée \tilde{y} procure l'expression du profil de concentration à temps longs φ_{\perp}^{∞} :

$$\varphi_{\perp}^{\infty}(\tilde{y}) \approx \frac{1}{2} \tilde{h} Pe_E(\varphi_S) \varphi_S \left[\left(\frac{\tilde{y}}{\tilde{h}} \right)^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (4.17)$$

Cette solution est similaire à celle du problème minimal (4.13).⁽²⁾

⁽²⁾ Passer de l'un à l'autre se résume à trois changements : (i) remplacer le nombre de Péclet effectif Pe_E^{eff} par la nouvelle condition de Neumann $Pe_E(\varphi_S) \varphi_S$, (ii) rapporter l'ordonnée y à l'épaisseur $h(t)$ au lieu de h_0 et (iii) ajouter en pré-facteur l'épaisseur adimensionnée \tilde{h} . Les deux premiers changements se comprennent bien, détaillons d'où vient le troisième. Le nombre de Péclet d'évaporation Pe_E a été défini avec l'épaisseur initiale h_0 : $Pe_E = h_0 v_E / D_t$, mais le nombre de Péclet réel à l'instant t , s'écrirait plutôt : $Pe_E^r = h v_E / D_t$, soit $Pe_E^r = \tilde{h} Pe_E$. Dit autrement, en adimensionnant l'ordonnée y avec l'épaisseur h à l'instant t au lieu de l'épaisseur initiale h_0 , la condition de Neumann (4.14b) s'écrit :

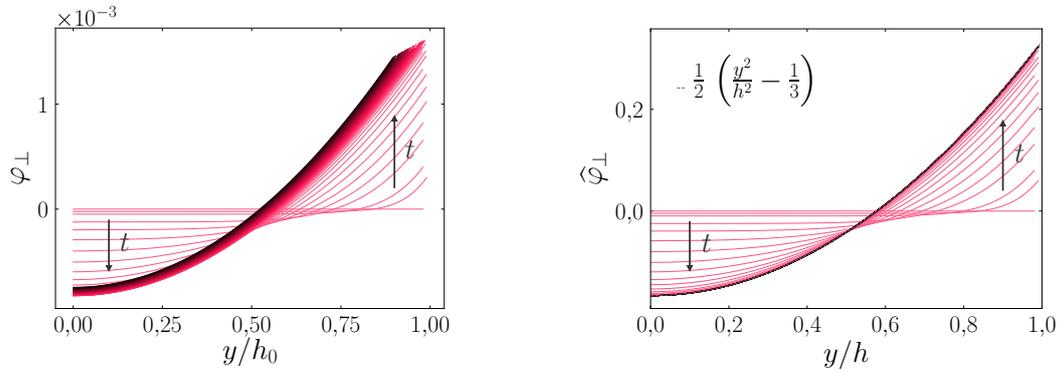
$$\partial_n \varphi|_{\tilde{y}^r=1} = \tilde{h} Pe_E(\varphi_S) \varphi_S = Pe_E^r(\varphi_S) \varphi_S$$

Remplacer le nombre de Péclet effectif Pe_E^{eff} de l'expression (4.13) par cette condition de Neumann donne bien l'expression (4.17).

Le problème est à nouveau résolu avec Basilisk en mettant à profit l'implémentation de l'évaporation présentée au chapitre précédent pour décrire le recul de l'interface et le fait qu'elle amasse le soluté en reculant. Cependant, dans ces simulations, la diffusion de la vapeur n'est pas résolue. Elle est modélisée par une vitesse d'évaporation effective qui dépend de la concentration :

$$v_{\mathcal{E}}(\varphi_S) = [1 - \varphi_S] v_{\mathcal{E}}^* \quad \text{donc} \quad \text{Pe}_{\mathcal{E}}(\varphi_S) = [1 - \varphi_S] \text{Pe}_{\mathcal{E}}^*$$

où $v_{\mathcal{E}}^*$ serait la vitesse d'évaporation effective du liquide pur et $\text{Pe}_{\mathcal{E}}^*$ le Péclet d'évaporation associé.⁽³⁾ Cette loi d'évaporation correspond à la modélisation de l'évaporation dans le modèle de lubrification (2.9), page 28, dans le cas de l'évaporation d'un mélange de deux espèces de mêmes masses molaire et volumique, dans une atmosphère sèche.



a Profils réduits φ_{\perp} : profils de fraction massique auxquels la valeur moyenne a été soustraite.

b Les profils redimensionnés $\hat{\varphi}_{\perp}$ tendent vers une courbe maîtresse bien décrite par l'équation (4.18).

Figure 4.13 Profils de concentration de soluté sur l'épaisseur au cours du temps, du plus clair au plus foncé. Profils extraits d'une simulation numérique avec un nombre de Péclet d'évaporation initial $\text{Pe}_{\mathcal{E}_0}$ de $5 \cdot 10^{-3}$.

La figure 4.13a présente les profils de concentration de soluté réduits φ_{\perp} . À cause du recul de l'interface et de la dépendance de la condition de Neumann avec la concentration, la courbe maîtresse vers laquelle tendent les profils réduits évolue au cours du temps. La prédiction pour la solution à temps longs (4.17) suggère de rapporter les profils au facteur $\tilde{h} \text{Pe}_{\mathcal{E}}(\varphi_S) \varphi_S$:

$$\hat{\varphi}_{\perp}(\tilde{y}) \equiv \frac{\varphi_{\perp}(\tilde{y})}{\tilde{h} \text{Pe}_{\mathcal{E}}(\varphi_S) \varphi_S} \approx \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\tilde{y}}{\tilde{h}} \right)^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (4.18)$$

La figure 4.13b montre que ce redimensionnement permet effectivement de regrouper les profils sur une unique asymptote. L'annexe B.3.2, page 180, évalue l'erreur introduite par l'approximation de régime quasi-permanent et permet de voir qu'elle est

⁽³⁾Notons que ce nombre de Péclet $\text{Pe}_{\mathcal{E}}^*$ compare la vitesse d'évaporation du liquide *pur* à la diffusion du *soluté* que ce liquide contient. Il n'a donc pas de sens physique, à moins de considérer des concentrations suffisamment faibles pour lesquelles l'impact du soluté sur la vitesse d'évaporation serait négligeable. Ici, il sert essentiellement d'intermédiaire de calcul.

d'ordre deux en Péclet d'évaporation $Pe_{\mathcal{E}}$. Cette annexe étudie aussi la relaxation des profils vers la solution asymptotique (4.17).

Ainsi, la décomposition de la fraction entre sa moyenne $\bar{\varphi}$, qui évolue dans le temps, et sa variation en épaisseur φ_{\perp} a permis de résoudre ce problème de diffusion et de donner une prédiction quantitative du profil de concentration en épaisseur : l'effet principal de l'évaporation reste d'augmenter la concentration moyenne mais elle induit également des variations de composition sur l'épaisseur du film.

Nous pouvons à présent utiliser la loi prédictive (4.17) pour estimer l'écart à la moyenne de la concentration en surface $\varphi_{\perp}(\tilde{h})$.

Concentration en surface

La loi (4.17) permet d'estimer la concentration en surface :

$$\varphi_S \equiv \varphi(\tilde{h}) = \bar{\varphi} + \varphi_{\perp}(\tilde{h}) \approx \bar{\varphi} + \frac{1}{3} \tilde{h} Pe_{\mathcal{E}}(\varphi_S) \varphi_S \quad (4.19)$$

Cette expression montre que la correction $\varphi_{\perp}(\tilde{h})$ augmente avec l'épaisseur du film.

Dans un film d'épaisseur variable, la sur-concentration en surface ne sera donc pas la même en tout point. Ces corrections sont faibles, puisqu'elles sont de l'ordre du Péclet d'évaporation $Pe_{\mathcal{E}}$. Cependant, le modèle en lubrification du chapitre 2 prédit des gradients horizontaux de composition moyenne $\bar{\varphi}$ faibles également. Les variations horizontales de composition en surface ont donc deux contributions : les variations de la composition moyenne et les variations transverses. Ces deux contributions sont comparées dans la section suivante.

4.2.3 Modèle de lubrification avec diffusion transverse

Les films liquides considérés étant très fins, de l'ordre de 1 à 200 μm , le temps de diffusion sur l'épaisseur du film $\tau_{D_{\perp}} = h_0^2/D_{\ell} \approx 3,2\text{s}$ est très court devant le temps d'évaporation $\tau_{\mathcal{E}} = h_0/v_{\mathcal{E}} \approx 40\text{min}$. Lors du développement du modèle en lubrification du chapitre 2, cette observation nous a amené à considérer que la diffusion homogénéisait immédiatement la concentration sur l'épaisseur du film. Cependant, le développement de la section précédente a permis de montrer que l'évaporation induisait des gradients verticaux de concentration du soluté dans le film, et ce même à des petits Péclet d'évaporation $Pe_{\mathcal{E}} = \tau_{D_{\perp}}/\tau_{\mathcal{E}}$: ils sont simplement de plus en plus faibles à mesure que la diffusion est rapide par rapport à l'évaporation.

Comme le temps de diffusion $\tau_{D_{\perp}}$ dépend au carré de l'épaisseur alors que celui d'évaporation $\tau_{\mathcal{E}}$ n'en dépend que linéairement, la sur-concentration en surface est d'autant plus *importante* que le film est *épais*. Inversement, il a été montré au chapitre 2 que la concentration moyenne *augmente* plus vite là où le film est plus *fin*, parce que le réservoir de liquide est moindre. Ainsi ces deux contributions à la concentration en surface sont antagonistes, comme l'illustre la figure 4.14.

Dans cette section, nous comparons d'abord ces deux contributions. Ensuite les variations verticales de composition sont incluses dans le modèle de lubrification pour compléter la description du système. Les expériences numériques de déstabilisation de film sont alors comparées à ce nouveau modèle.

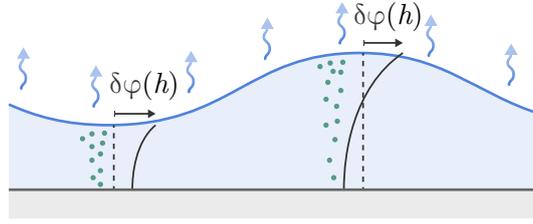


Figure 4.14 La concentration en surface d'un film en évaporation résulte de deux effets antagonistes. Le premier est celui considéré au chapitre 2 : plus le film est fin, plus le réservoir de liquide est faible, donc plus l'évaporation augmente la concentration moyenne. Le deuxième est celui mis en lumière par l'étude du problème minimal 4.2.2 : plus le film est épais, plus le profil de concentration en épaisseur est marqué, donc plus la sur-concentration en surface, par rapport à la concentration moyenne, est importante. Sur le schéma ci-dessus, les deux effets se compensent : les zones fines et épaisses ont la même concentration de surface.

Équilibre des contributions moyenne et transverse

Le gradient de concentration en surface peut être calculé en dérivant selon l'abscisse x l'expression (4.19) :

$$\partial_{\tilde{x}}\varphi_S = \partial_{\tilde{x}}\bar{\varphi} + \partial_{\tilde{x}}\left[\varphi_{\perp}(\tilde{h})\right] \approx \partial_{\tilde{x}}\bar{\varphi} + \frac{1}{3}\left[\text{Pe}_{\mathcal{E}}(\varphi_S)\varphi_S\partial_{\tilde{x}}\tilde{h} + \tilde{h}\partial_{\tilde{x}}\varphi_S\partial_{\varphi_S}(\text{Pe}_{\mathcal{E}}(\varphi_S)\varphi_S)\right]$$

En utilisant le paramètre $\beta \equiv -\partial_{\varphi_S}(v_{\mathcal{E}})/v_{\mathcal{E}}$, qui quantifie la variation relative de la vitesse d'évaporation avec la fraction du soluté, introduit au chapitre 2, cette dérivée se réécrit :

$$\partial_{\tilde{x}}\varphi_S \approx \partial_{\tilde{x}}\bar{\varphi} + \frac{1}{3}\text{Pe}_{\mathcal{E}}(\varphi_S)\left[\varphi_S\partial_{\tilde{x}}\tilde{h} + \tilde{h}(1 - \beta\varphi_S)\partial_{\tilde{x}}\varphi_S\right]$$

Le modèle de lubrification et les simulations s'accordent pour dire que les gradients de composition sont très faibles devant les gradients d'épaisseur adimensionnée. Comme par ailleurs les trois termes \tilde{h} , β et φ_S sont de l'ordre de l'unité, le terme contenant le gradient de composition $\partial_{\tilde{x}}\varphi_S$ peut-être négligé devant le terme contenant le gradient d'épaisseur $\partial_{\tilde{x}}\tilde{h}$. La relation précédente se simplifie alors en :

$$\partial_{\tilde{x}}\varphi_S \approx \partial_{\tilde{x}}\bar{\varphi} + \frac{1}{3}\text{Pe}_{\mathcal{E}}(\varphi_S)\varphi_S\partial_{\tilde{x}}\tilde{h} \quad (4.20)$$

Par ailleurs le modèle du chapitre 2 donne une relation approchée entre les gradients de composition moyenne et ceux d'épaisseur (2.26) :

$$\partial_{\tilde{x}}\bar{\varphi} \approx -\frac{\varphi_0\tilde{v}_{\mathcal{E}_0}}{\tilde{\omega}_{\mathcal{I}}}\partial_{\tilde{x}}\tilde{h} \quad (4.21)$$

En supposant que cette relation reste vraie, les deux contributions au gradient de concentration en surface s'annulent alors lorsque :

$$\frac{\varphi_0\tilde{v}_{\mathcal{E}_0}}{\tilde{\omega}_{\mathcal{I}}} \approx \frac{1}{3}\text{Pe}_{\mathcal{E}}\varphi_0 \quad \text{avec} \quad \text{Pe}_{\mathcal{E}} = \frac{\tilde{v}_{\mathcal{E}_0}}{\tilde{D}_{\ell}}$$

En introduisant à nouveau le nombre de Péclet de l'instabilité $Pe_{\mathcal{I}}$ qui compare le temps de diffusion sur l'épaisseur du film au temps de l'instabilité, cet équilibre donne :

$$Pe_{\mathcal{I}} \equiv \frac{\tau_{D\perp}}{\tau_{\mathcal{I}}} \equiv \frac{\tilde{\omega}_{\mathcal{I}}}{\tilde{D}_{\ell}} \approx 3$$

Les deux contributions au gradient de composition s'annulent lorsque le temps de diffusion est trois fois plus grand que celui de l'instabilité. Lorsque ces deux contributions s'équilibrent, le gradient de concentration en surface est nul, ce qui empêche les écoulements Marangoni, et donc l'instabilité, de se développer. Ce mécanisme explique donc le ralentissement de l'instabilité observé dans les expériences numériques à la section 4.2.1, page 103. Notamment, il permet de comprendre le facteur trois qui y apparaissait : ce dernier vient du facteur numérique dans l'expression de la concentration en surface (4.19).

Ainsi le ralentissement observé dans les simulations est dû à la faible sur-concentration en surface qui compense les gradients de composition moyenne. Cependant, pour décrire complètement ce ralentissement au delà de la transition, il faut prendre en compte les profils transverses d'épaisseur dans le modèle de lubrification.

Modèle complété

L'annexe D présente un développement détaillé de la prise en compte de la stratification verticale du soluté. Cette section en présente une approche simplifiée. En effet, pour tenir compte de cette stratification, il faut essentiellement utiliser l'expression de la concentration de surface $\varphi_S = \varphi(\tilde{h})$ (4.19) au lieu de la concentration moyenne sur l'épaisseur $\bar{\varphi}$, partout où la concentration est à évaluée en surface, notamment dans la contrainte Marangoni.⁽⁴⁾ Avec l'expression du gradient de composition en surface (4.20), l'équation (2.12a) établie au chapitre 2, traduisant l'équilibre des contraintes dans le film, s'écrit maintenant :

$$\tilde{q} = -\tilde{h}^2 \left[\frac{1}{2} \alpha (\tilde{\varphi}' + \frac{1}{3} Pe_{\mathcal{E}}(\varphi_S) \varphi_S \tilde{h}') + \frac{1}{3} \tilde{h} (\text{Bo} \tilde{h} + \tilde{\gamma} \tilde{\kappa})' \right]$$

Le chapitre 2 détaillait ensuite deux étapes : une linéarisation des équations en considérant de petites perturbations autour d'une étape de référence, puis une séparation des échelles de temps. Cette deuxième étape consistait à assimiler l'état de référence à l'état initial. Après ces deux étapes, l'expression du débit s'écrit :

$$\tilde{q} = - \left[\frac{1}{2} \alpha (\tilde{\varphi}' + \frac{1}{3} Pe_{\mathcal{E}_0} \varphi_0 \tilde{h}') + \frac{1}{3} (\text{Bo} \tilde{h} + \tilde{h}'')' \right]$$

Comme le nouveau terme fait apparaître une dérivée première de l'épaisseur, il peut être regroupé avec le terme de gravité :

$$\tilde{q} = -\frac{1}{2} \alpha \tilde{\varphi}' - \frac{1}{3} \left[\left(\frac{1}{2} \alpha Pe_{\mathcal{E}_0} \varphi_0 + \text{Bo} \right) \tilde{h} + \tilde{h}'' \right]' \quad (4.22)$$

⁽⁴⁾La vitesse d'évaporation dépend aussi de la concentration en surface et non de la concentration moyenne. Cependant, les variations de la vitesse d'évaporation avec la composition, ont finalement peu d'influence. Notamment les régimes asymptotiques établis au chapitre 2.2.2, page 34, ne font pas apparaître cette dépendance.

Tout se passe comme si nous avions un nombre de Bond effectif Bo^{eff} qui englobe le nouveau terme :

$$\text{Bo}^{\text{eff}} = \text{Bo} + \frac{1}{2} \alpha \text{Pe}_{\varepsilon_0} \varphi_0 \quad (4.23)$$

La suite du développement du modèle n'est donc pas à reprendre. Notamment *la relation de dispersion* est toujours donnée par l'équation (2.16) :

$$\tilde{\omega}(\tilde{k}) = -\frac{b(\tilde{k})}{2} \pm \sqrt{\left[\frac{b(\tilde{k})}{2}\right]^2 - c(\tilde{k})} \quad (4.24)$$

dans laquelle les coefficients b et c sont mis à jour avec le nombre de Bond effectif :

$$b = (\beta_0 \varphi_0 - 1) \tilde{v}_{\varepsilon_0} + \tilde{D}_\ell \tilde{k}^2 + \frac{1}{3} (\text{Bo}^{\text{eff}} + \tilde{k}^2) \tilde{k}^2$$

$$c = \beta_0 \varphi_0 \tilde{v}_{\varepsilon_0}^2 - \frac{1}{2} \varphi_0 \tilde{v}_{\varepsilon_0} \alpha \tilde{k}^2 + \frac{1}{3} (\beta_0 \varphi_0 - 1) \tilde{v}_{\varepsilon_0} (\text{Bo}^{\text{eff}} + \tilde{k}^2) \tilde{k}^2 + \frac{1}{3} (\text{Bo}^{\text{eff}} + \tilde{k}^2) \tilde{D}_\ell k^4$$

Le maximum de cette relation de dispersion est à comparer avec les expériences numériques.

Comparaison avec les simulations

Les taux de croissances obtenus avec les simulations numériques sont comparés au nouveau modèle sur la figure 4.15.

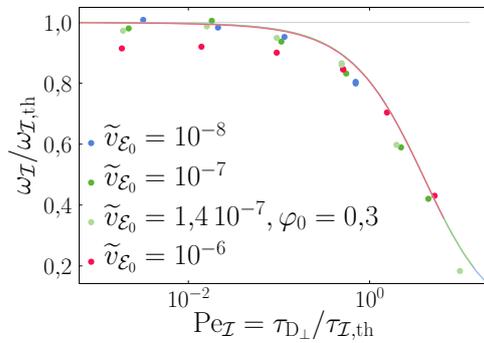


Figure 4.15 Taux de croissance $\omega_{\mathcal{I}}$ rapporté au taux de croissance prédit par le modèle avec diffusion immédiate sur l'épaisseur $\omega_{\mathcal{I},\text{th}}$ en fonction du Péclet d'instabilité $\text{Pe}_{\mathcal{I}}$. Les points correspondent aux expériences numériques, les lignes au modèle de lubrification avec stratification du soluté.

Cette amélioration du modèle de lubrification, qui prend en compte la stratification du soluté sur l'épaisseur, capture correctement les résultats des simulations sans paramètre ajustable. L'adéquation est encore meilleure avec le développement plus détaillé présenté dans l'annexe D. Cette dernière permet notamment de révéler un *terme correctif de convection latérale induit par la stratification verticale*.

Conclusion

L'analyse du problème minimal d'une équation de diffusion à une dimension avec une condition de flux à un bord et d'imperméabilité à l'autre, a permis de décrire quantitativement la stratification du soluté dans le film. Cette description a permis en retour de préciser grandement notre compréhension du rôle de la diffusion sur l'épaisseur du film. En effet, soutenu par les simulations, un modèle empirique basé sur la somme du temps de diffusion sur l'épaisseur et du temps d'instabilité (4.8) laissait penser que le ralentissement de l'instabilité à hauts nombres de Péclet était dû au fait que le soluté devait d'abord diffuser sur le film avant que l'instabilité puisse se poursuivre. L'analyse menée dans cette section nous a montré que cette image était erronée. En effet, il est plus correct de considérer que la concentration en surface est le résultat de la compétition entre le profil en épaisseur, qui tend à augmenter la concentration en surface avec l'épaisseur du film, et la concentration moyenne, qui augmente d'autant plus vite que le film est fin. Contrairement à la première image de l'instabilité, ce nouveau mécanisme suggère que l'homogénéisation du film sur l'épaisseur n'est jamais parfaite et que les gradients transverses de composition sont indépendants du taux de croissance : ils ne dépendent que du nombre de Péclet d'évaporation. En revanche, les gradients de composition moyenne, donnés par l'expression (4.21), diminuent quant à eux avec le taux de croissance. La compétition entre ces deux effets explique pourquoi le Péclet d'instabilité $Pe_{\mathcal{I}} = \tau_{D\perp}/\tau_{\mathcal{I}}$ capture la transition.

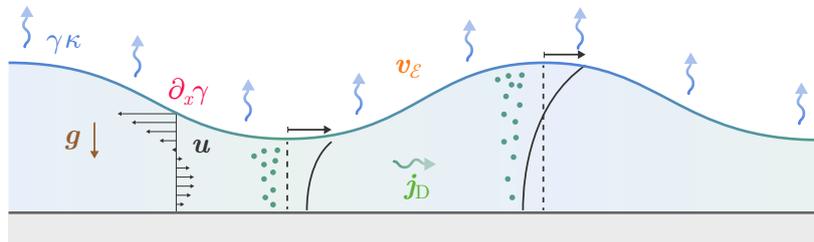


Figure 4.16 Bilan schématique des différents effets inclus dans la modélisation de la déstabilisation de film liquides binaires en évaporation : contrainte Marangoni, évaporation, gravité, pression de Laplace, diffusions latérale et verticale du soluté.

La prise en compte des profils de concentrations sur l'épaisseur du film complète le modèle développé au chapitre 2. L'ensemble des effets modélisés dans ce développement sont représentés sur la figure 4.16. Dans tous les régimes explorés, le moteur de l'instabilité reste le couplage de l'évaporation avec les contraintes Marangoni. Différents effets s'y opposent : des forces, la gravité et la pression de Laplace, qui induisent des contre-écoulements dans le film, et la diffusion du soluté qui, trop rapide latéralement, ou trop lente verticalement, induit dans les deux cas l'homogénéisation du soluté en surface et donc atténue les contraintes Marangoni. Ces effets ont été inclus dans un modèle quantitatif qui a été confronté avec succès, pour une partie, à des expériences et, pour le reste, à des simulations numériques.

Perspectives

Les expériences numériques ont permis de mettre en lumière un régime limité par la diffusion transverse, dans l'épaisseur du film, et de le décrire. Cependant, les outils développés dans le chapitre précédent dépassent largement l'utilisation qui en a été faite ici. Notamment, il serait facile de faire varier les différentes propriétés des deux fluides avec leur composition respective. Dans le film, faire dépendre fortement la viscosité et le coefficient de diffusion avec la composition permettrait d'observer les premières influences d'un effet de peau. Dans l'air, la dépendance de la masse volumique avec l'humidité permettrait d'étudier l'impact des écoulements de Grashof [46].⁽⁵⁾

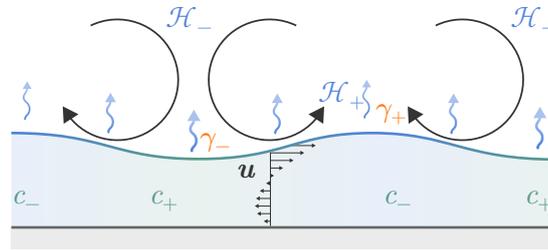


Figure 4.17 Influence des écoulements Marangoni dans l'air. Les rouleaux de convection induits dans l'air par les contraintes Marangoni, apportent *a priori* de l'air sec au niveau des creux, ce qui y accélérerait l'évaporation et donc l'augmentation de concentration de soluté. Ainsi les écoulements Marangoni dans l'air pourraient amplifier l'instabilité.

Un autre point intéressant serait d'étudier l'influence des écoulements Marangoni dans l'air. En effet, dans les expériences numériques présentées dans ce chapitre, nous nous sommes placés dans un régime où le transport de la vapeur était dominé par sa diffusion, en choisissant une taille de domaine L_∞ plus petite que la longueur aérodynamique \mathcal{L}_A . En réduisant le coefficient de diffusion de la vapeur,⁽⁶⁾ et donc en diminuant la distance \mathcal{L}_A , le transport de la vapeur pourrait être dominé par les écoulements Marangoni induits dans l'air, et ce transport pourrait avoir une rétroaction sur l'instabilité. Le principal effet de ces écoulements serait de renouveler l'air au dessus du film et donc d'accélérer l'évaporation. Cependant, comme illustré sur la figure 4.17, l'air sec arriverait au niveau des creux. L'accélération de l'évaporation y serait donc supérieure ce qui accélérerait également la mise en place des gradients de concentration de soluté et aurait une rétroaction positive sur les écoulements Marangoni. Il serait intéressant de confirmer cette intuition et de quantifier l'effet pour savoir s'il est pertinent de le prendre en compte.

⁽⁵⁾Pour cela, il faudrait probablement agrandir le domaine numérique, parce que ces écoulements dépendent de l'étendue spatiale du liquide en évaporation.

⁽⁶⁾Pour conserver une vitesse d'évaporation égale par ailleurs, une solution serait de jouer sur Pe_a , le rapport de la concentration massique en vapeur saturante du solvant pur c_{sat}^* par la masse volumique de son liquide ρ_ℓ .

Chapitre 5

Extension aux solutions de tensioactifs

Dans ce chapitre, une étude exploratoire sur la stabilité des films de solutions de tensioactifs est présentée. Différents comportements lors du séchage de films sont d'abord mis en évidence à l'aide d'expériences. Le modèle de lubrification développé dans les chapitres précédents est alors étendu aux tensioactifs pour comprendre ces comportements. L'étude présentée ici n'est pas achevée, notamment parce que le modèle n'est pas quantitativement confronté aux expériences. Cependant, elle illustre comment le modèle de lubrification peut être étendu à un cas plus complexe, qui par ailleurs est pertinent pour les applications industrielles.

Note. Les expériences présentées dans ce chapitre ont été réalisées par Anaëlle Chrétien et Clément Robert.

Sommaire du chapitre

5.1	Des tensioactifs pour stabiliser ?	118
5.2	Tension de surface dynamique	119
5.2.1	Méthode de la goutte pendante	119
5.2.2	Mécanisme qualitatif de déstabilisation	122
5.3	Extension du modèle de lubrification	123
5.3.1	Établissement de l'équation de surface	123
5.3.2	Régimes limités par l'adsorption et les écoulements de surface	128

5.1 Des tensioactifs pour stabiliser ?

Les *tensioactifs* sont des molécules qui se placent préférentiellement aux interfaces et qui en diminuent la tension. Ils sont essentiellement utilisés avec l'eau, dont la tension de surface est élevée. Ces molécules se composent alors d'une tête polaire, qui peut développer de fortes interactions avec les molécules d'eau, et d'une queue hydrophobe. Ce sont ces molécules qui confèrent au savon, au shampoing et aux liquides vaisselles leurs propriétés détergentes [7].

Les micelles. Ces molécules peuvent se regrouper sous forme d'assemblages appelés *micelles* [62]. Dans l'eau, la formation de micelles leur permet de maximiser les interactions de leur tête polaire avec l'eau, comme illustré sur la figure 5.1. La formation de micelles est soumise à un équilibre dynamique : les tensioactifs libres sont en équilibre avec ceux qui forment les micelles, et il y a des échanges permanents entre ces deux populations. À mesure que la concentration de la solution augmente, l'équilibre est de plus en plus favorable à la formation de micelles. Une concentration particulière est définie : la concentration micellaire critique (CMC) est la concentration à laquelle, un tensioactif ajouté a autant de chance de rejoindre les micelles que de rester libre dans la solution. En pratique, en-dessous la CMC, l'essentiel des tensioactifs reste libre dans la solution, et au-dessus, l'essentiel rejoint les micelles, de sorte que la concentration de tensioactifs libres reste constante.

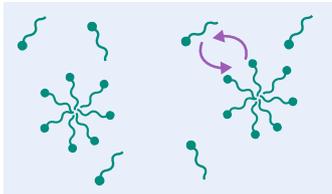


Figure 5.1 La structure particulière des tensioactifs conduit à la formation de regroupements de tensioactifs appelés micelles. Ces dernières sont soumises à un équilibre dynamique, dans le sens où les tensioactifs intègrent et quittent les micelles en permanence.

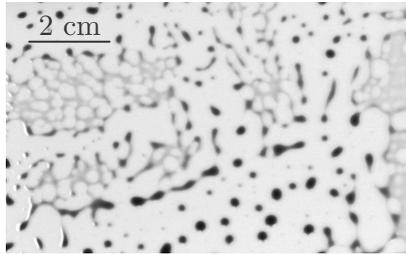
Stabilité des films. Ces molécules sont largement utilisées dans les formulations industrielles aqueuses pour stabiliser les solutions colloïdales et les émulsions. Elles améliorent également la stabilité des rideaux et le mouillage des films sur leur substrat [1].

Cependant, à l'instar du propylène glycol, en tant que molécule qui diffuse dans le liquide et qui abaisse sa tension de surface, un tensioactif pourrait amener le film à se déstabiliser pendant son séchage.

En effet, un film d'une solution aqueuse de dodécylsulfate de sodium (SDS) se déstabilise en quelques dizaines de secondes, comme reporté sur la figure 5.2. En revanche avec d'autres tensioactifs, comme le Dowfax ⁽¹⁾, le film reste stable jusqu'à son séchage. Ces deux tensioactifs sont représentés sur la figure 5.3.

Les solutions des deux tensioactifs testés, SDS et Dowfax, ont la même tension de surface à l'équilibre au-delà de leurs CMC. La différence de comportements peut donc provenir de la *dynamique* de cette tension de surface.

⁽¹⁾Le Dowfax est un mélange industriel.

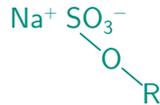


a Un film d'une solution de SDS à dix fois la CMC se déstabilise en quelques dizaines de secondes.

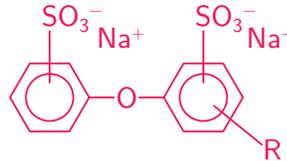


b Un film d'une solution de Dowfax à dix fois la CMC reste stable jusqu'à son séchage complet.

Figure 5.2 Stabilité de films aqueux avec des tensioactifs.



a Formule chimique du SDS. Sa CMC vaut 8,2 mmol/L



b Formule chimique du composé principal du Dowfax. Sa CMC vaut environ 0,6 mmol/L.

Figure 5.3 Formules chimiques développées **a** du SDS et **b** du Dowfax. Dans ces deux formules, R représente une chaîne aliphatique de douze carbones.

5.2 Tension de surface dynamique

Lorsque la surface d'une solution de tensioactifs est étirée, un certain temps est nécessaire pour que la tension de surface retrouve sa valeur d'équilibre [63, 64] : l'évolution de la tension de surface avant d'atteindre la valeur d'équilibre est appelée *tension de surface dynamique*⁽²⁾. Ce processus de relaxation peut être limité par deux étapes : le temps pour que les tensioactifs diffusent jusqu'à l'interface et le temps pour qu'ils s'y adsorbent [63, 65].

5.2.1 Méthode de la goutte pendante

Il existe de nombreuses méthodes pour caractériser cette relaxation [64]. Dans cette étude, nous utilisons la méthode de la *goutte pendante*. Cette dernière consiste à détecter la forme d'une goutte pendant au bout d'une aiguille. La forme de la goutte

⁽²⁾Brenner *et al.* [64] distinguent la tension de surface d'une surface au repos mais hors équilibre de celle d'une surface en écoulement. En effet, la viscosité de surface η_s ajoute une contribution à la tension effectivement mesurée γ_δ lorsqu'une surface est en écoulement :

$$\gamma_\delta = \gamma(t) + \eta_s \nabla_s \cdot \mathbf{u}$$

où $\gamma(t)$ est la tension de surface statique mais hors équilibre et $\nabla_s \cdot \mathbf{u}$ est la divergence surfacique du champ de vitesse. Dans ce travail nous ne faisons pas cette distinction et négligeons la contribution de la viscosité de surface.

résulte de l'équilibre en chaque point entre la pression hydrostatique et la pression de Laplace. Connaissant la masse volumique du liquide et la forme de la goutte, la tension de surface peut être déduite.

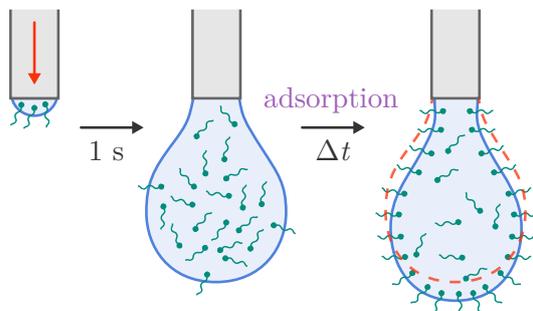


Figure 5.4 Le méthode de la goutte pendante permet de suivre la relaxation de la tension de surface vers l'équilibre.

Ainsi en formant une goutte rapidement, en moins d'une seconde, puis en suivant l'évolution de la forme de la goutte, la tension de surface dynamique peut être mesurée. La méthode est représentée sur la figure 5.4. Les mesures de tension de surface dynamique sont représentées sur la figure 5.5. La tension de surface des solutions de SDS semble immédiatement atteindre l'équilibre, ce qui signifie que le temps de relaxation de ces solutions de SDS est inférieur à la seconde, temps de formation initiale de la goutte. Pour explorer des temps plus courts, il faudrait utiliser d'autres méthodes, comme la méthode de *pression maximale de bulle* [66].

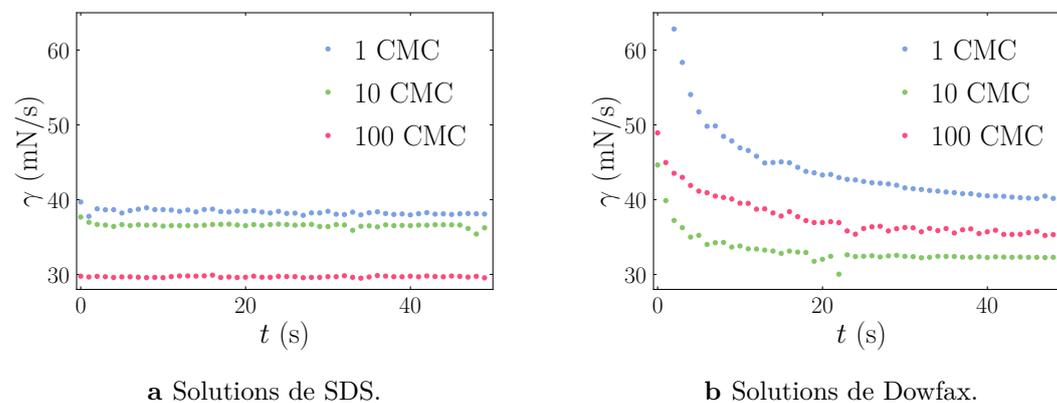


Figure 5.5 Mesure de la tension de surface dynamique par la méthode de la goutte pendante. Ces mesures ont été réalisées sur des solutions à 0,1, 1, 10 et 100 fois la CMC. Cependant, la méthode ne permettait pas de différencier la tension de surface des solutions à 0,1 fois la CMC de celle de l'eau pure.

En revanche, la relaxation de la tension de surface des solutions de Dowfax est bien observable sur une dizaine de secondes. Avant d'interpréter ce temps de relaxation, nous décrivons brièvement les modèles d'adsorption des tensioactifs.

Diffusion et barrière d'adsorption

Comme l'expliquent Ritacco *et al.* [65], lorsque l'interface est *peu peuplée* de tensioactifs, l'adsorption d'un tensioactif à l'interface est rapide devant le temps qu'il met pour diffuser jusqu'à l'interface. Le peuplement de l'interface est donc d'abord *limité par la diffusion*. Pendant cette étape, le peuplement suit une évolution décrite par Ward et Tordai [63, 65, 67]. Ensuite, lorsque l'interface est *peuplée*, l'adsorption est gênée par les tensioactifs déjà présents à l'interface. Pour les tensioactifs ioniques notamment, la répulsion électrostatique ajoute une barrière énergétique à franchir. La relaxation de la tension de surface vers l'équilibre peut alors être *limitée par l'étape d'adsorption* et suivre une loi exponentielle [63, 65].

Les relaxations de la tension de surface des solutions de Dowfax sont bien ajustées par des exponentielles, comme présenté sur la figure 5.6, en utilisant les expressions suivantes :

$$\gamma(t) = \gamma_{\text{éq}} + (\gamma_i - \gamma_{\text{éq}}) e^{-t/\tau_a} \quad (5.1)$$

où $\gamma_{\text{éq}}$ est la tension de surface à l'équilibre, γ_i la tension de surface initiale et τ_a le temps d'adsorption. Ces relaxations sont donc probablement limitées par l'étape d'adsorption. Les temps d'adsorption τ_a obtenus sont autour d'une dizaine de secondes pour chacune des solutions.

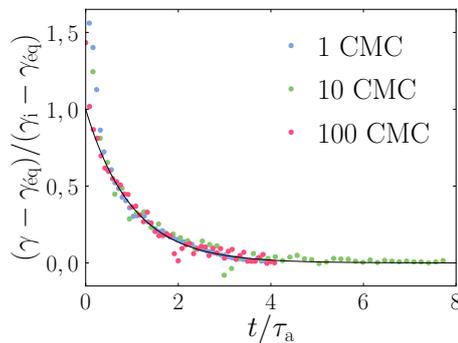


Figure 5.6 Tension de surface du Dowfax rapporté à la tension de surface initiale γ_i en fonction du temps rapporté au temps d'adsorption τ_a .

Les mesures ré-échelonnées sur la figure 5.6 montrent que les premiers points sont nettement au-dessus de l'exponentielle : pendant ces premières secondes de mesure, la relaxation est probablement encore limitée par la *diffusion*, avant que la barrière énergétique d'adsorption ne devienne prédominante. Aussi, la tension de surface *initiale* considérée dans l'équation (5.1) n'est pas la tension au début de l'expérience, qui est celle de l'eau pure, mais celle au début de la relaxation exponentielle.

Comme la résolution temporelle des mesures ne permet pas de décrire correctement le premier régime, la transition entre les deux régimes est difficile à déterminer. Le choix des points sur lesquels ajuster une exponentielle pour caractériser le second régime est donc arbitraire, ce qui conduit à une mesure peu précise. En effet, en fonction des points choisis le temps caractéristique d'adsorption varie de 7 à 18 secondes et ne semble pas varier significativement entre les trois solutions à une fois, dix fois et cent fois la CMC.

Cependant, l'ordre de grandeur de ce temps d'adsorption, d'environ dix secondes, permet d'affirmer que la relaxation des solutions de Dowfax est nettement plus lente

que celle des solutions de SDS. Par ailleurs des solutions de dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS) et de polysorbate 80 sont aussi testées. Les solutions de SDBS s'avèrent similaires à celles de SDS : les temps de relaxation de tension de surface sont inférieurs à la seconde et les films se déstabilisent en quelques dizaines de secondes. Au contraire, les solutions de polysorbate 80 s'avèrent similaires à celles de Dowfax : les temps d'adsorption sont de l'ordre de la dizaine de secondes et les films restent stables. Ces observations nous permettent d'avancer un mécanisme qualitatif pour expliquer la différence de stabilité de ces solutions.

5.2.2 Mécanisme qualitatif de déstabilisation

Nous pouvons proposer un scénario expliquant la différence de comportement entre ces différents tensioactifs en se basant sur le contraste observé entre leurs dynamiques d'adsorption. Comme pour les solutions binaires simples, nous supposons que la diffusion est immédiate sur l'épaisseur du film. Ainsi une zone plus fine du film, sera concentrée plus efficacement par l'évaporation, car le réservoir de liquide est moindre. La sur-concentration peut alors se résorber de deux manières différentes : soit les tensioactifs s'adsorbent à l'interface, soit ils diffusent dans le film. Un tensioactif lent à s'adsorber, comme le Dowfax ou le polysorbate 80, pourrait avoir le temps de diffuser dans le film avant de s'adsorber à l'interface. La tension de surface resterait alors homogène et la perturbation initiale ne serait pas amplifiée. Au contraire, un tensioactif rapide, comme le SDS ou le SDBS, aurait le temps de s'adsorber, de diminuer localement la tension de surface et de générer une contrainte Marangoni qui conduise la perturbation initiale à s'amplifier. Cette proposition de mécanisme est illustrée sur la figure 5.7. Ce mécanisme reste qualitatif et laisse des questions ouvertes, notamment sur le rôle des micelles et sur le temps qui doit être comparé au temps d'adsorption des tensioactifs.

Les micelles. La plupart des expériences décrites dans ce chapitre ont été réalisées au-delà de la CMC : quel rôle jouent les micelles ? Au dessus de la CMC, lorsque le film est sur-concentré à cause de l'évaporation, les tensioactifs libres ont une possibilité supplémentaire : diffuser dans le film, s'adsorber à l'interface ou intégrer une micelle. Intuitivement, le temps d'intégrer une micelle peut sembler plus court. Cependant, les équilibres entre les trois populations de tensioactifs — dans les micelles, à l'interface et libres dans la solution — sont dynamiques : il y a des échanges permanents entre ces populations. Ainsi, une sur-concentration de tensioactifs augmente momentanément les flux de tensioactifs libres vers les micelles et la surface. Bien qu'une partie, peut-être majoritaire, du surplus de tensioactifs libres intègrent les micelles, il peut suffire d'un petit flux net vers l'interface pour déclencher l'instabilité. Il semble difficile de discuter plus en détail cette question sans plus de données expérimentales. Dans la suite de ce chapitre, nous omettons la présence de micelles. Les expériences présentées se focalisaient au-dessus de la CMC parce que la tension de surface dynamique y était plus facilement mesurable. Cependant, les films de solutions de SDS sont également instables à 0,1 CMC, cela reste donc un cas intéressant à étudier.

Rapide par rapport à quoi ? Le mécanisme présenté ci-dessus est qualitatif. En effet, le temps auquel temps doit être comparé le temps d'adsorption n'est pas clai-

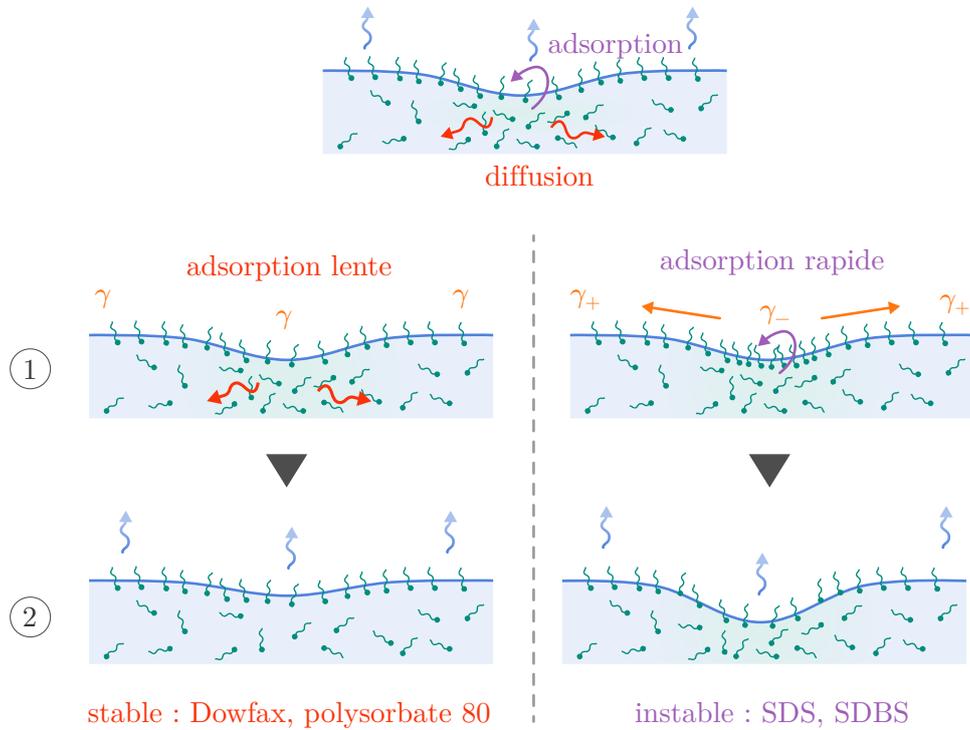


Figure 5.7 Mécanisme de déstabilisation.

rement identifié. Au moins trois candidats apparaissent : le temps de diffusion sur l'épaisseur, le temps de diffusion sur une longueur d'onde de l'instabilité ou le temps caractéristique de cette dernière. Pour éclaircir cette question et apporter des arguments quantitatifs à ce scénario, nous proposons dans la section suivante une extension du modèle de lubrification du chapitre 2, en prenant en compte un échange de soluté entre la surface et le film.

5.3 Extension du modèle de lubrification

Pour rationaliser les observations expérimentales et discuter l'importance du temps d'absorption d'un tensioactif, nous proposons dans cette section un modèle de lubrification en complétant le modèle développé au chapitre 2. L'établissement de l'équation de surface régissant l'évolution des tensioactifs adsorbés à l'interface sera d'abord détaillé. Ensuite les différentes étapes de l'analyse de stabilité linéaire seront simplement rappelées et les prédictions données par le modèle seront alors discutées.

5.3.1 Établissement de l'équation de surface

Nous supposons que la tension de surface γ dépend directement de la concentration surfacique *molaire* Γ de tensioactifs adsorbés à l'interface, via une relation linéaire :

$$\gamma = \gamma^* (1 - \alpha_\Gamma \Gamma) \quad (5.2)$$

où γ^* est la tension de surface de l'eau pure et α_Γ quantifie la variation relative de la tension de surface avec la concentration de tensioactifs adsorbés. Supposer une telle relation entre la tension de surface et la concentration surfacique revient à supposer que l'équilibre d'adsorption des tensioactifs est décrit par une isotherme d'adsorption de Henry, valable à faible concentration [63] :

$$\text{à l'équilibre : } \Gamma_{\text{éq}} = \sigma c_{n,\text{éq}} \quad (5.3)$$

où l'indice éq indique l'équilibre thermodynamique, c_n est la concentration molaire de tensioactifs dans le liquide et σ est une constante d'équilibre ayant la dimension d'une distance.

Comme la tension de surface dépend à présent de la concentration surfacique, introduire les tensioactifs dans le modèle de lubrification requiert d'établir une équation régissant la population adsorbée en surface. Pour cela, nous suivons le développement de Stones [68]. En partant d'un suivi *lagrangien* des tensioactifs, une équation *eulérienne* de transport est obtenue.

Advection de surface des tensioactifs

Dans un premier temps la diffusion de surface et les échanges avec le liquide sont mis de côté. Les tensioactifs en surface sont alors conservés. Ainsi la dérivée temporelle *particulaire* d'un ensemble de tensioactifs E_Γ , illustré sur la figure 5.8, est nulle :

$$\mathcal{D}_t \int_{E_\Gamma} \Gamma dS = 0$$

où \mathcal{D}_t est la dérivée particulaire et dS un élément de surface.

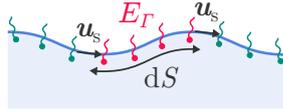


Figure 5.8 Illustration du suivi lagrangien d'un ensemble de tensioactifs E_Γ .

La surface sur laquelle cette intégration est calculée dépend du temps, puisqu'elle suit les tensioactifs de l'ensemble E_Γ . L'interversion de la dérivée et de l'intégrale s'écrit donc :

$$\int_{E_\Gamma} (\mathcal{D}_t \Gamma dS + \Gamma \mathcal{D}_t dS) = 0 \quad (5.4)$$

Or la croissance d'un élément de surface matériel est égale à la divergence de surfacique $\nabla_S \cdot \mathbf{u}$ [64], tout comme la croissance d'un élément de volume matériel est égale à la divergence du champ de vitesse :

$$\mathcal{D}_t dS = dS \nabla_S \cdot \mathbf{u} \quad (5.5)$$

Par ailleurs l'équation (5.4) est valable pour toute surface. En la faisant tendre vers zéro, une équation locale est obtenue :

$$\partial_t \Gamma + (\mathbf{u}_S \cdot \nabla_S) \Gamma + \Gamma \nabla_S \cdot \mathbf{u} = 0$$

En décomposant le champ de vitesse \mathbf{u} en une composante surfacique et une composante normale $\mathbf{u} = \mathbf{u}_S + u_n \mathbf{n}$, l'équation continue peut être écrite :

$$\partial_t \Gamma + (\mathbf{u}_S \cdot \nabla_S) \Gamma + \Gamma \nabla_S \cdot \mathbf{u}_S + \Gamma \nabla_S \cdot (u_n \mathbf{n}) = 0$$

Les deux termes faisant intervenir la vitesse surfacique \mathbf{u}_S sont regroupés un terme de convection surfacique $\nabla_S \cdot (\Gamma \mathbf{u}_S)$, et la divergence surfacique de la composante normale est décomposé deux termes :

$$\partial_t \Gamma + \nabla_S \cdot (\Gamma \mathbf{u}_S) + \Gamma \mathbf{n} \cdot \nabla_S u_n + \Gamma u_n \nabla_S \cdot \mathbf{n} = 0$$

or, par définition, la normale à l'interface est orthogonale à un gradient surfacique et la divergence de la normale est égal à la courbure κ :

$$\partial_t \Gamma + \nabla_S \cdot (\Gamma \mathbf{u}_S) + \Gamma u_n \kappa = 0 \quad (5.6)$$

Cette équation de conservation se comprend bien en faisant un bilan de quantité de tensioactif sur un élément d'interface : la variation temporelle de concentration $\partial_t \Gamma$ est égale à la différence entre ce qui rentre et sort de cet élément d'interface $\nabla_S \cdot (\Gamma \mathbf{u}_S)$. À ce bilan s'ajoute un terme de *gonflement* $\Gamma u_n \kappa$: sur une interface plane ou une interface dont la vitesse normale est nulle, ce terme est nul. En revanche, sur une interface courbe progressant selon sa normale, comme une goutte en train de gonfler, ce terme diminue la concentration de surface, simplement parce que la surface de l'interface augmente à quantité de tensioactifs constante. Cependant, dans la modélisation de l'instabilité de films minces en évaporation, ce terme de gonflement est négligeable devant le terme de convection, car les écoulements sont essentiellement tangents à l'interface et que la courbure est faible. En effet, ces deux termes s'écrivent en loi d'échelle :

$$\begin{aligned} \nabla_S \cdot (\Gamma \mathbf{u}_S) &\sim \Gamma \frac{u_t}{\lambda} + u_t \frac{\delta \Gamma}{\lambda} \sim \Gamma \frac{u_t}{\lambda} \\ \Gamma u_n \kappa &\sim \Gamma u_n \frac{\delta h}{\lambda^2} \end{aligned}$$

où u_t est la vitesse tangentielle à l'interface, λ la longueur d'onde de l'instabilité, $\delta \Gamma$ la perturbation de la concentration de surface au cours de l'instabilité et δh la perturbation d'épaisseur. Par ailleurs, l'incompressibilité de l'écoulement permet de lier la vitesse normale à la vitesse tangentielle :

$$\partial_x u_x + \partial_y u_y = 0 \quad \text{soit} \quad u_n \sim \frac{h}{\lambda} u_t$$

Le rapport du terme de gonflement sur le terme d'advection s'écrit donc :

$$\frac{\Gamma u_n \kappa}{\nabla_S \cdot (\Gamma \mathbf{u}_S)} \sim \frac{h \delta h}{\lambda^2} < \left(\frac{h}{\lambda} \right)^2 \ll 1$$

Comme par ailleurs la longueur d'onde est grande devant l'épaisseur du film, le terme de gonflement est *très* petit devant le terme d'advection. Nous l'omettons donc dans le suite de chapitre. En revanche, nous ajoutons au bilan (5.6) les termes de *diffusion de surface* et d'*échange avec le liquide*, comme illustré sur la figure 5.9 et détaillé dans la suite.

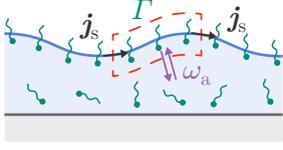


Figure 5.9 Le bilan de conservation des tensioactifs en surface résulte des flux de surface \mathbf{j}_S , convectifs et diffusifs, et des échanges avec le liquide sous-jacent.

Diffusion de surface et échanges avec le liquide

Adsorption et désorption. Les mesures expérimentales de la section précédente ont révélé des relaxations exponentielles (5.1) de la tension surface vers l'équilibre. Comme nous avons supposé une relation linéaire (5.2) entre la tension de surface et la concentration, nous supposons que la relaxation de la concentration surfacique Γ vers l'équilibre est aussi décrite par ces exponentielles :

$$\Gamma = \Gamma_{\text{éq}} + (\Gamma_i - \Gamma_{\text{éq}}) e^{-t/\tau_a}$$

Ces relaxations sont les solutions d'une équation différentielle du premier ordre :

$$d_t \Gamma = -\frac{1}{\tau_a} (\Gamma - \Gamma_{\text{éq}})$$

Nous supposons donc que l'adsorption et la désorption sont décrites par la loi suivante :

$$d_t \Gamma = -\omega_a (\Gamma - \sigma c_n) \quad (5.7)$$

où ω_a est le taux d'adsorption, l'inverse du temps caractéristique τ_a , et où la concentration à l'équilibre $\Gamma_{\text{éq}}$ a été exprimée en fonction de la concentration de tensioactifs dans le film c_n grâce à l'isotherme de Henry (5.3).

Si la concentration surfacique est inférieure à la concentration d'équilibre, la dérivée temporelle est positive : les tensioactifs s'adsorbent. Inversement, si elle est supérieure, la dérivée temporelle est négative, les tensioactifs se désorbent. Cette équation décrit donc les deux processus. Elle suppose cependant des taux d'adsorption et de désorption symétriques.

Diffusion de surface. La diffusion de surface est prise en compte en ajoutant au flux convectif $\Gamma \mathbf{u}_S$, un flux de diffusion surface \mathbf{j}_S^D :

$$\mathbf{j}_S = \Gamma \mathbf{u}_S + \mathbf{j}_S^D \quad \text{avec} \quad \mathbf{j}_S^D = -D_S \nabla_S \Gamma \quad (5.8)$$

où D_S est le coefficient de diffusion surfacique des tensioactifs adsorbés.

Ainsi en ajoutant les termes d'adsorption (5.7) et de diffusion surfacique (5.8) au bilan de conservation des tensioactifs adsorbés, donné par l'équation (5.4), nous obtenons une équation régissant l'évolution de la concentration surfacique Γ :

$$\partial_t \Gamma = -\omega_a (\Gamma - \sigma c_n) - \nabla_S \cdot (\Gamma \mathbf{u}_S - D_S \nabla_S \Gamma) - \Gamma u_n \kappa$$

Cette équation peut à présent être simplifiée grâce à l'hypothèse de grandes longueurs d'onde.

Grandes longueurs d'onde en deux dimensions

Au paragraphe précédent, il a été montré que l'hypothèse des grandes longueurs d'onde permettait de négliger le terme de gonflement. Sans ce terme et en deux dimensions l'équation devient :

$$\partial_t \Gamma = -\omega_a (\Gamma - \sigma c_n) - \partial_s (\Gamma u_t - D_S \partial_s \Gamma) \quad (5.9)$$

où ∂_s est la dérivée selon l'abscisse curviligne le long de l'interface. Cette dérivée peut être écrite en fonction de la dérivée par rapport à l'abscisse x :

$$\partial_s = \frac{1}{\partial_x s} \partial_x$$

De plus, en décrivant l'interface avec la hauteur du film $h(x, t)$, le petit élément d'interface ds s'écrit :

$$ds = \sqrt{dx^2 + dh^2} \quad \text{donc} \quad \partial_x s = \sqrt{1 + (\partial_x h)^2}$$

Par ailleurs, le vecteur tangent et la composante tangentielle du champ de vitesse s'écrivent :

$$\mathbf{t} = \frac{1}{\partial_x s} \begin{pmatrix} 1 \\ \partial_x h \end{pmatrix} \quad \text{donc} \quad u_t = \mathbf{u} \cdot \mathbf{t} = \frac{1}{\partial_x s} (u + v \partial_x h)$$

L'hypothèse des grandes longueurs d'onde conduit à supposer que les pentes $\partial_x h$ sont faibles. Les dérivées selon l'abscisse curviligne ∂_s et la vitesse tangentielle s'écrivent donc au premier ordre :

$$\partial_s \approx \partial_x \quad \text{et} \quad u_t \approx u|_h$$

où $u|_h$ est la vitesse horizontale en $y = h$, c'est-à-dire en surface. Ainsi l'équation de surface (5.9) s'écrit :

$$\partial_t \Gamma = -\omega_a (\Gamma - \sigma c_n) - \partial_x (\Gamma u|_h - D_S \partial_x \Gamma) \quad (5.10a)$$

Nous utilisons cette équation pour modéliser l'évolution du champ de concentration des tensioactifs. Elle complète le système d'équations (2.11) établi au chapitre 2⁽³⁾ :

$$q = -\frac{h^2}{\eta_\ell} \left[\frac{1}{2} \alpha_\Gamma \partial_x \Gamma + \frac{h}{3} \partial_x (\rho_\ell g h + \gamma \kappa) \right] \quad (5.10b)$$

$$\partial_t h = -\partial_x q - v_\mathcal{E} \quad (5.10c)$$

$$\partial_t (h c_n) = -\partial_x (c_n q - D_\ell h \partial_x c_n) + \omega_a (\Gamma - \sigma c_n) \quad (5.10d)$$

Seules deux modifications ont été apportées dans ces équations. La tension de surface dépend à présent de la concentration surfacique Γ , la contrainte Marangoni fait donc apparaître le gradient de cette concentration surfacique à la place du gradient de concentration du soluté dans le liquide. L'adsorption à l'interface se fait au dépend de la concentration dans le film, donc le terme miroir au terme d'adsorption a été ajouté à l'équation de conservation du soluté, de sorte que la quantité total de tensioactifs est bien conservée. L'analyse linéaire de stabilité peut alors être menée sur ce système de quatre équations, ce qui est l'objet de la section suivante.

⁽³⁾Nous supposons donc la diffusion transverse immédiate dans cette modélisation.

5.3.2 Régimes limités par l'adsorption et les écoulements de surface

Cette section présente l'analyse linéaire de stabilité du système d'équation (5.10). Les différentes étapes de cette analyse sont similaires à celles détaillées au chapitre 2, mais plus calculatoires à cause de l'équation additionnelle sur la population en surface Γ . Ces étapes ne seront donc pas détaillées. En revanche, les prédictions obtenues grâce à l'analyse de stabilité seront discutées. Sans confrontation aux expériences, cette discussion sera spéculative mais permettra de mettre en évidence différents régimes.

Détermination du taux de croissance le plus instable

Les différentes étapes de l'analyse linéaire de stabilité détaillées dans le chapitre 2 sont appliquées au nouveau système (5.10) de quatre équations : établissement d'un état de référence homogène et sans écoulement puis linéarisation des équations en considérant de petites perturbations sinusoïdales autour de l'état de référence. Comme pour les mélanges binaires au chapitre 2, cette seconde étape permet de substituer le débit dans les autres équations et donc d'éliminer une des équations. Cependant, comme nous partons avec une équation supplémentaire, celle de surface (5.10a), nous obtenons alors un système, portant sur les perturbations, formé de trois équations, au lieu des deux obtenues au chapitre 2. Par conséquent, la recherche de solution exponentielle conduit à une équation polynomiale du troisième degré sur le taux de croissance ω , au lieu d'un polynôme du deuxième degré :

$$\omega^3 + b(k)\omega^2 + c(k)\omega + d(k) = 0 \quad (5.11)$$

où les coefficients b , c et d dépendent du vecteur d'onde k et font intervenir des couplages entre tous les effets en jeu : la contrainte Marangoni, la gravité, la pression de Laplace, la diffusion latérale dans le film, le transport de surface, l'évaporation et l'adsorption.

Bien qu'il existe des expressions systématiques donnant les solutions d'un polynôme du troisième degré, ces expressions sont complexes. Étant donné par ailleurs la complexité des coefficients b , c et d , il semble difficile d'aller plus loin analytiquement. En revanche, les solutions $\omega(k)$ du polynôme (5.11) peuvent être déterminées numériquement. En calculant ces solutions sur une grande gamme de vecteurs d'onde k , la relation de dispersion $\omega(k)$ peut être reconstruite. Enfin, le maximum de cette relation peut être déterminé numériquement pour obtenir la longueur d'onde la plus instable $\lambda_{\mathcal{I}}$ et le taux de croissance correspondant $\omega_{\mathcal{I}}$.

Ces opérations sont alors répétées en faisant varier les valeurs des différents paramètres du modèle, comme le taux d'absorption ω_a .

Exploration de différents paramètres

Le modèle contient de nombreux paramètres, cependant, en les faisant varier autour des paramètres expérimentaux, nous nous rendons compte que la plupart d'entre eux ont peu d'importance. Par exemple, la figure 5.10 reporte l'évolution du taux de croissance $\omega_{\mathcal{I}}$ avec le paramètre α_{Γ} , qui quantifie la variation relative de la tension de

surface avec la concentration surfacique. Ce graphique montre qu'au-delà d'une certaine valeur du paramètre α_Γ , le taux de croissance atteint un plateau, signifiant que ce paramètre n'influe plus l'instabilité. Cela peut paraître étonnant puisqu'il quantifie directement l'efficacité d'un gradient de tensioactif à générer une contrainte Marangoni.

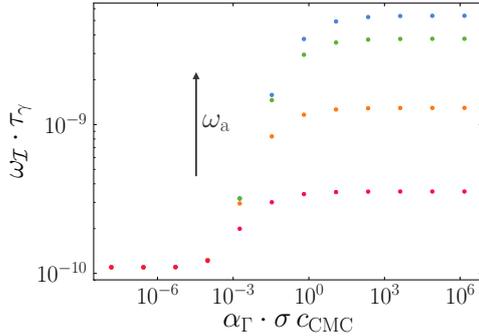


Figure 5.10 Taux de croissance $\omega_{\mathcal{I}}$ adimensionné par le temps capillaire $\tau_\gamma = \eta_\ell h/\gamma$ en fonction du paramètre α_Γ adimensionné par la concentration surfacique à l'équilibre à la CMC selon le modèle : σc_{CMC} . Le modèle ne prend pas en compte la formation de micelles, mais la CMC donne tout de même un ordre de grandeur de concentration pertinent pour les solutions de tensioactifs.

Par ailleurs, une estimation de la valeur de ce paramètre nous place pas loin de ce plateau. En effet, la dépendance que nous avons supposée pour la tension surface (5.2) peut s'écrire :

$$\alpha_\Gamma = \frac{\gamma^* - \gamma}{\gamma^* \Gamma} \approx \frac{\gamma^* - \gamma}{\gamma^* \sigma c_n}$$

Or la plupart des tensioactifs abaissent la tension de surface l'eau autour de 35 mN/m à leurs CMC respectives. C'est notamment le cas pour les quatre tensioactifs testés dans cette étude. Ainsi, le paramètre α_Γ adimensionné par σc_{CMC} est estimé autour de l'unité :

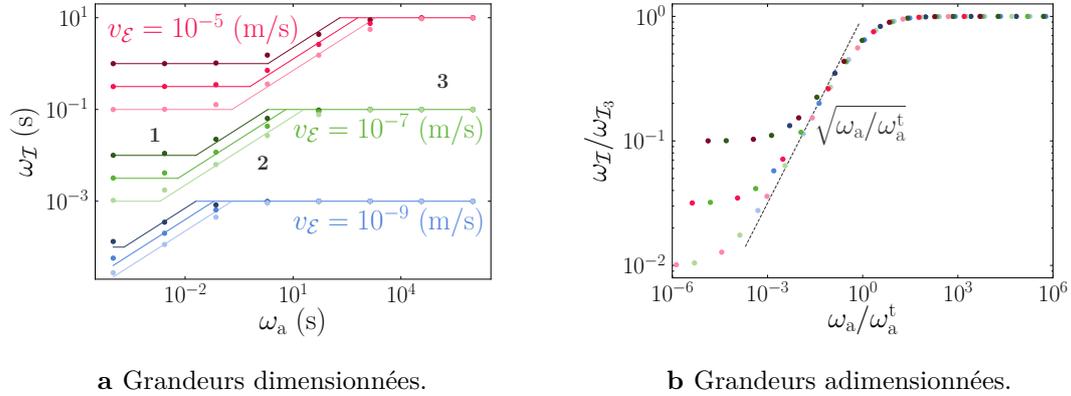
$$\alpha_\Gamma \sigma c_{\text{CMC}} \approx \frac{\gamma^* - \gamma_{\text{CMC}}}{\gamma^*} \approx 1$$

Cette estimation est approximative. En effet, s'il est raisonnable de supposer des relations linéaires entre la tension de surface γ , la concentration de surface Γ et la concentration dans le liquide c_n dans le cadre de l'analyse de stabilité linéaire qui étudie de faibles perturbations autour d'un état de référence ; extrapoler ces relations de l'eau pure à la CMC l'est moins. Cependant, cet ordre de grandeur nous motive à étudier plus en détail ce qui limite l'instabilité sur ce plateau.

La figure 5.11a présente l'évolution du taux de croissance $\omega_{\mathcal{I}}$ en fonction du taux d'adsorption ω_a pour différentes vitesses d'évaporation et différentes épaisseurs.

Ce graphique met en évidence trois régimes, numérotés **1**, **2** et **3**. Dans le premier régime, le taux de croissance de l'instabilité est égal à l'inverse du temps d'évaporation $\tau_{\mathcal{E}} = \frac{h_0}{v_{\mathcal{E}}}$. L'hypothèse selon laquelle le temps d'évaporation est long devant celui de l'instabilité n'est plus valable. Ce régime sort donc de la validité du modèle et ne sera pas plus discuté.

Dans le second régime le taux de croissance $\omega_{\mathcal{I}}$ augmente avec le taux d'adsorption des tensioactifs : l'instabilité est donc limitée par cette adsorption. Au-delà d'un certain taux d'adsorption, cette dernière est suffisamment rapide pour ne plus limiter l'instabilité. Un troisième régime se met alors en place, dans lequel le taux de croissance ne dépend plus ni du taux d'adsorption, ni de l'épaisseur du film.



a Grandeurs dimensionnées.

b Grandeurs adimensionnées.

Figure 5.11 Évolution du taux de croissance avec le taux d'adsorption des tensioactifs. Les prédictions du modèle (les points) ont été calculées pour trois vitesses d'évaporation (bleu, rouge et vert) et pour trois épaisseurs différentes (foncé, moyen et clair). **a** Ces prédictions sont bien capturées par les expressions empiriques (5.12) (lignes continues). **b** Rapporter le taux de croissance $\omega_{\mathcal{I}}$ au taux de croissance du troisième régime $\omega_{\mathcal{I}_3}$ (5.12b) et le taux d'adsorption ω_a au taux d'adsorption de transition ω_a^t (5.13) permet de collapser ces modèles sur une courbe maîtresse.

Faire varier les autres paramètres du système permet de se rendre compte que ces deux derniers régimes sont robustes et ne dépendent que très peu des autres paramètres. Des expressions empiriques du taux de croissance peuvent alors être proposées pour les deux régimes **2** et **3** :

$$\text{régime } \mathbf{2} : \quad \omega_{\mathcal{I}_2} = \sqrt{\frac{v_{\mathcal{E}} \omega_a}{2 h_0}} \quad (5.12a)$$

$$\text{régime } \mathbf{3} : \quad \omega_{\mathcal{I}_3} = \frac{v_{\mathcal{E}}}{2 \sigma} \quad (5.12b)$$

Ces deux expressions ne font intervenir que la vitesse d'évaporation $v_{\mathcal{E}}$, l'épaisseur du film h_0 , le taux d'adsorption ω_a et la constante d'équilibre σ entre les concentrations surfaciques et dans le film. Ces expressions sont finalement plus simples que celles des régimes asymptotiques capillaires et gravitaires des solutions binaires simples, données par les équations (2.22).

Les deux taux de croissance donnés par les expressions (5.12) sont égaux pour un taux d'adsorption de transition ω_a^t :

$$\text{transition} : \quad \omega_a^t = \frac{v_{\mathcal{E}} h_0}{2 \sigma^2} \quad (5.13)$$

Adimensionner le taux de croissance $\omega_{\mathcal{I}}$ par le taux de croissance du troisième régime $\omega_{\mathcal{I}_3}$ (5.12b) et le taux d'adsorption par le taux d'adsorption de transition ω_a^t (5.13) permet de collapser les prédictions du modèle sur une courbe maîtresse, comme présenté sur la figure 5.11b. Les deux régimes, **2** et **3**, sont alors bien visibles.

Au delà de ce taux de croissance de transition ω_a^t , ce n'est plus l'adsorption qui limite l'instabilité. Nous pourrions penser que si l'adsorption peut être considérée instan-

tanée, nous devrions retrouver les solutions binaires simples étudiées au chapitre 2. Cependant, ce n'est pas le cas.

Régime d'adsorption immédiate

Si l'adsorption est immédiate, cela signifie qu'en chaque instant, la concentration surface Γ est à l'équilibre avec la concentration en solution c_n : $\Gamma = \sigma c_n$. Nous pourrions donc être tentés de remplacer Γ par σc_n dans le système d'équations (5.10) partout où la concentration surfacique apparaît. Le système d'équations se réduirait alors à celui établi au chapitre 2. Cependant, en opérant cette substitution nous éliminons le *transport effectué en surface*. En effet, bien qu'immédiate, l'adsorption des tensioactifs ne peut pas être mise de côté : l'écoulement en surface transporte les tensioactifs adsorbés et participe donc à la répartition des tensioactifs dans le film.

Ainsi pour considérer une adsorption immédiate tout en conservant la contribution des écoulements de surface, il faut d'abord sommer les deux équations régissant la concentration surfacique (5.10a) et la concentration en solution (5.10d) :

$$\partial_t(h c_n) + \partial_t \Gamma = -\partial_x (c_n q - D_\ell h \partial_x c_n) - \partial_x (\Gamma u|_h - D_S \partial_x \Gamma)$$

avant de passer à la limite d'adsorption immédiate $\Gamma = \sigma c_n$:

$$\partial_t [(h + \sigma) c_n] = -\partial_x [c_n (q + \sigma u|_h) - (D_\ell h + D_S \sigma) \partial_x c_n] \quad (5.14)$$

Cette opération permet d'éliminer l'équation portant sur la concentration surfacique Γ , tout en conservant la contribution du transport de surface. Le système ayant été réduit d'une équation, effectuer l'analyse de stabilité linéaire sur ce système conduit à une équation du deuxième degré sur le taux de croissance $\omega(k)$, comme au chapitre 2. L'analyse peut donc être poursuivie analytiquement et le régime asymptotique **3**, donné par l'équation (5.12b), est retrouvé. Dans ce régime, l'instabilité est limitée par le transport de surface. En effet, les écoulements Marangoni allant toujours des basses tensions vers les hautes tensions, l'écoulement de surface apporte toujours des tensioactifs là où la tension est élevée et y abaisse la tension : ce transport convectif de surface est toujours stabilisant.

Bilan

Cette modélisation a donc permis de quantifier le rôle du temps d'adsorption et de mettre en évidence un régime où ce temps limite effectivement l'instabilité. Elle a aussi permis d'identifier un second effet qui peut limiter l'instabilité dans des films de solutions tensioactifs : le transport des tensioactifs adsorbés en surface.

Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, une étude exploratoire sur les films de solutions de tensioactifs a été menée. Des expériences de stabilité de films et des mesures de tension de surface dynamique ont mis en évidence que la rapidité d'adsorption des tensioactifs semblait être un paramètre décisif dans la stabilité des films. En modélisant l'adsorption des tensioactifs et leur transport en surface, le modèle de lubrification développé au chapitre 2 a pu être complété et a montré l'importance de ces deux effets.

Ainsi pour assurer la stabilité d'un film pendant son séchage, il vaut mieux ajouter un tensioactif lent à s'adsorber. Ce message va à l'encontre de ce qui est préconisé par la littérature. En effet, lors de l'étape d'étalement, il faut un tensioactif suffisamment rapide à s'adsorber pour abaisser la tension de surface du liquide et améliorer son mouillage pour assurer un bon dépôt [1], comme illustré sur la figure 5.12. Un compromis est donc à trouver pour assurer à la fois un bon mouillage du film lors du dépôt et une bonne stabilité lors de son séchage.

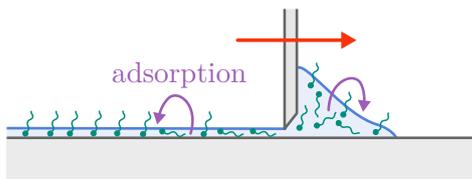


Figure 5.12 Lors de l'étalement d'une solution de tensioactifs, les interfaces sont initialement fraîches. Si l'étalement est trop rapide par rapport à l'adsorption des tensioactifs, l'amélioration du mouillage conférée par les tensioactifs ne sera pas effective.

Les prédictions du modèle appellent à être confrontées à des expériences qui caractérisent quantitativement la déstabilisation de films de solutions de tensioactifs. Par ailleurs, le modèle pourrait être complété en ajoutant la diffusion transverse et en prenant des relations moins restrictives entre la tension de surface, la concentration surfacique et la concentration dans le film.

Deuxième partie

Genèse et vie des bulles

Chapitre 6

Temps de vie des bulles

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'effet miroir de celui étudié dans les chapitres précédents : les contraintes Marangoni induites par l'évaporation peuvent également conduire un film à cicatriser. Pour mesurer l'ampleur de cet effet, nous caractérisons expérimentalement la longévité qu'il confère aux bulles assises au sommet d'un bain d'un mélange d'eau et d'éthanol, une manière de générer des films suspendus, c'est-à-dire sans substrat.

Sommaire du chapitre

6.1 Cicatrisation des films liquides en évaporation	136
6.2 Montage expérimental automatisé	137
6.3 Résultats et discussion	140

6.1 Cicatrisation des films liquides en évaporation

Dans les chapitres précédents, nous nous sommes concentrés sur des mélanges binaires dont le composé qui s'évapore le plus rapidement est celui de tension de surface la plus élevée, conduisant à la déstabilisation du film. Lorsque le contraste de tension de surface est inversé, le couplage de l'évaporation avec les contraintes Marangoni peut conduire un film à cicatriser. Ce mécanisme de cicatrisation est illustré sur la figure figure 6.1. C'est notamment le cas du mélange de l'eau avec l'éthanol. Dans ce chapitre, nous conservons la convention d'appeler solvant le composé qui s'évapore le plus rapidement, ici l'éthanol, et soluté celui qui s'évapore le plus lentement, ici l'eau. Cette cicatrisation accélérée a déjà été étudiée par Wilson dans le cadre de films de résines déposées sur substrat [3].

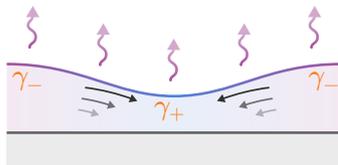


Figure 6.1 Cicatrisation des films en évaporation. Le film s'appauvrit d'autant plus vite en solvant que le film est mince, car le réservoir de liquide est moindre. Si le solvant est le composé ayant la plus faible tension de surface, cet appauvrissement induit une contrainte Marangoni tirant le fluide des zones plus épaisses vers celles plus minces : le film cicatrise.

Temps de vie des bulles

Une autre conséquence de la stabilisation de films liquides par l'évaporation est la longévité de certaines bulles au sommet d'un bain. En effet, si une bulle assise au sommet d'un bain d'eau pure ou d'éthanol pur éclate immédiatement, la même bulle au sommet d'un bain eau – éthanol peut rester stable plusieurs dizaines de minutes. En effet, le film de la bulle étant très mince il s'appauvrit rapidement en éthanol, déclenchant une contrainte Marangoni du bain vers la bulle. Cette contrainte s'oppose aux drainages capillaire et gravitaire et allonge donc considérablement la vie de la bulle, comme schématisé sur la figure 6.2.

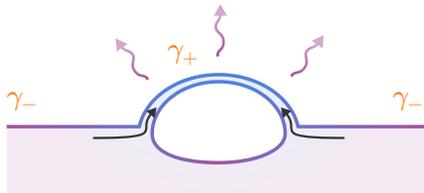


Figure 6.2 L'appauvrissement rapide en éthanol du film de la bulle par évaporation génère une contrainte Marangoni qui contre-balance les drainages capillaire et gravitaire et qui peut régénérer la bulle.

Différents mécanismes augmentant la longévité des bulles sont déjà traités dans la littérature. Par exemple, Debrégeas *et al.* étudient le drainage de bulles très visqueuses [69]. Champougnny *et al.* traitent de la vie de bulles avec des tensioactifs [70]. Poulain *et al.* présentent différents aspects de la vie des bulles avec des pollutions et commencent à discuter l'effet que peut avoir l'évaporation avec un modèle partiellement empirique [71]. Menesses *et al.* étudient la longévité de bulles au sommet d'un bain d'un

solvant pur mais extrêmement volatil [72]. Dans ce cas, l'évaporation est telle que le refroidissement qu'elle induit génère une contrainte Marangoni thermo-capillaire suffisante pour régénérer continûment la bulle. Chandran Suja *et al.* étudient l'effet que l'évaporation a sur la longévité d'un film liquide de mélanges [73]. Cependant, avec le mélange d'huiles qu'ils utilisent, il serait possible que la longévité ne soit pas due à l'évaporation, mais un mécanisme de rigidification de l'interface, proche du cas des tensioactifs [74].

Dans ce chapitre, le début d'une étude expérimentale de la longévité des bulles au sommet d'un bain eau – éthanol est présenté. L'étude n'a pas pu être achevée dans le cadre de ce doctorat, il s'agit donc ici de détailler avant tout le système expérimental et les premiers résultats obtenus.

6.2 Montage expérimental automatisé

Pour étudier le temps de vie des bulles au sommet d'un bain eau – éthanol, des bulles sont générées dans un aquarium et leur temps de vie est chronométré. Cette section décrit d'abord le système expérimental puis son automatisation, qui permettra de faire une analyse statistique des temps de vie mesurés.

Montage expérimental

L'aquarium est schématisé sur la figure 6.3. Il est percé par dessous par une aiguille à partir de laquelle des bulles d'air peuvent être générées à l'aide d'un pousse-seringue. Comme la source de la longévité des bulles est supposée être l'évaporation de l'éthanol, il aurait été souhaitable de mesurer la teneur en éthanol de l'atmosphère. Cette mesure étant difficile, nous compensons ce manque en ajoutant une aspiration au-dessus de l'aquarium de sorte que l'atmosphère ne se sature pas en éthanol et qu'un régime permanent puisse rapidement se mettre en place au dessus de l'aquarium.

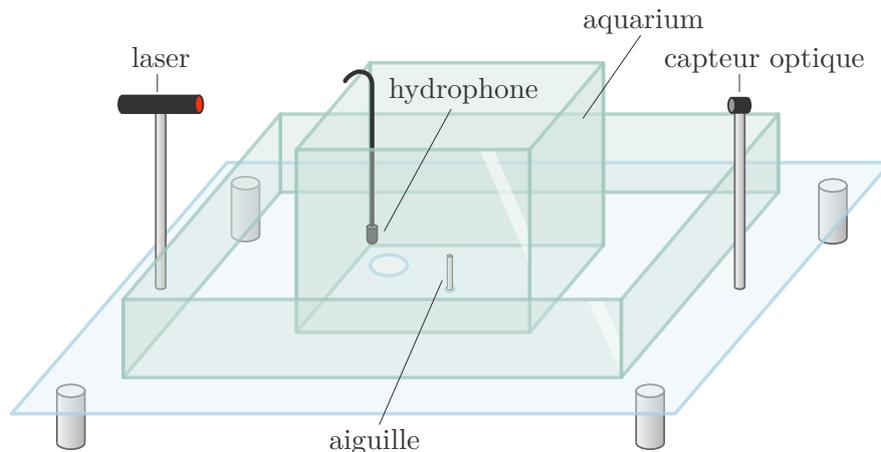


Figure 6.3 Aquarium équipé d'une aiguille pour générer des bulles, d'un hydrophone, d'un laser, d'un capteur optique positionné en face du laser et d'une aspiration non représentée sur le schéma.

L'aquarium est aussi équipé d'un laser et d'un capteur optique placés l'un en face de l'autre juste au-dessus du niveau du liquide. Ce duo sert à détecter l'arrivée et l'éclatement de la bulle, comme illustré sur la figure 6.4a. Un hydrophone est aussi ajouté pour mesurer la taille des bulles générées. En effet, lorsqu'une bulle se détache d'une aiguille, elle oscille par compression et dilatation successives, comme schématisé sur la figure 6.4b. La fréquence f_M de ces oscillations est appelée *fréquence de Minnaert* [75]. Cette fréquence est donnée par l'expression suivante :

$$f_M = \frac{1}{2\pi R_b} \sqrt{\frac{3k_a p}{\rho_\ell}} \quad (6.1)$$

où R_b est le rayon de la bulle, k_a le coefficient adiabatique du gaz, égal à 1,4 pour l'air, p la pression et ρ_ℓ la masse volumique du liquide. Comme cette fréquence dépend du rayon de la bulle, ce dernier peut être mesuré en écoutant la bulle avec un hydrophone.



a Lorsqu'une bulle est au sommet du bain, elle atténue le signal reçu par le capteur placé en face du laser. La bulle est piégée au centre d'un anneau de téflon de sorte qu'elle ne dérive pas et qu'elle reste dans l'alignement du laser et du capteur.

b Lorsqu'une bulle se détache d'une aiguille, elle se comprime et se dilate périodiquement. Cette oscillation, appelée résonance de Minnaert, naît de la compétition entre la compressibilité de la bulle et l'inertie du liquide environnant.

Figure 6.4 Schéma de principe des deux méthodes utilisées pour détecter les bulles : **a** un faisceau laser et **b** l'oscillation de Minnaert.

Ce montage permet de mesurer le rayon et le temps de vie d'une bulle. Cependant, il s'avère que la mesure de ce temps de vie est très dispersée : deux bulles générées dans les mêmes conditions peuvent durer des temps différents d'un facteur un à cent. Cette étude requiert donc une étude statistique du temps de vie et donc un grand nombre de mesures. Pour cela, le montage est automatisé.

Automatisation du bullage

Le schéma d'automatisation est présenté de manière simplifiée sur la figure 6.5 : de l'air est poussé par le pousse-seringue, ce dernier est arrêté lorsque l'hydrophone entend une bulle, un chronomètre est déclenché quand le capteur optique détecte l'arrivée en surface de la bulle, puis arrêté à son éclatement. Le pousse-seringue est alors réactivé.

Cependant, pour que le système soit autonome, il est nécessaire de lui donner les moyens de se remettre en marche si une étape ne s'est pas déroulée correctement. Le schéma d'automatisation effectivement utilisé est donc plus complexe. Il est décrit dans l'annexe E.

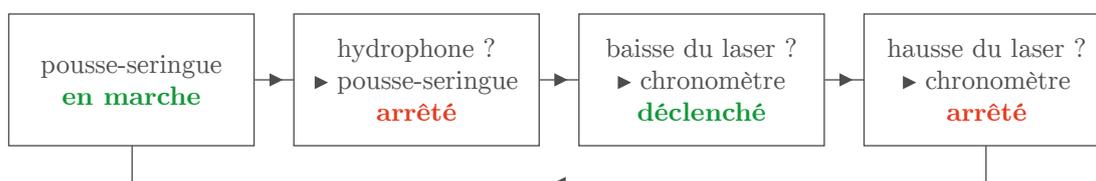


Figure 6.5 Schéma simplifié de l'automatisation.

Automatiser le montage consiste donc à faire communiquer les différents éléments entre eux de sorte qu'une nouvelle bulle soit générée quand la précédente a éclaté. Cette automatisation est concrétisée grâce à une carte Red Pitaya. Cette dernière possède une partie oscilloscope qui peut acquérir des signaux jusqu'à 125 MHz et un système d'exploitation Linux sur lequel un programme peut être exécuté. Le programme peut alors récupérer les signaux, les analyser, les enregistrer et les prendre en compte pour ses actions futures. Le fonctionnement de cette carte est décrit sur la figure 6.6.

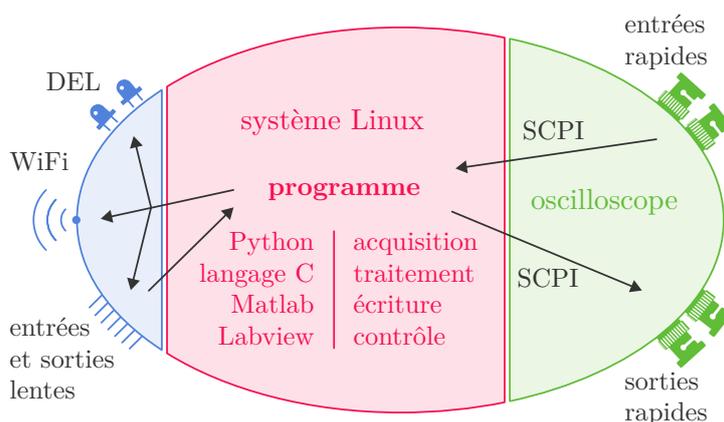


Figure 6.6 Une carte Red Pitaya est une carte électronique possédant à la fois un système d'exploitation Linux, partie rouge, et les capacités d'acquisition d'un oscilloscope, partie verte. Le système d'exploitation permet d'exécuter un programme écrit en Python, langage C, Matlab ou Labview. Ce programme peut communiquer avec la partie oscilloscope grâce à la norme SCPI (*Standard Commands for Programmable Instruments*), qui pour sa part peut acquérir des signaux jusqu'à 125 MHz. Les signaux acquis par la partie oscilloscope peuvent alors être traités, enregistrés et utilisés pour prendre des décisions sur la suite du programme. La carte est également dotée d'une borne WiFi, ainsi que de sorties et d'entrées lentes. Ces dernières peuvent notamment servir à activer des appareils, comme le pousse-seringue.

La figure 6.7 présente un exemple de signal acquis et traité par la carte : la mesure par l'hydrophone de la résonance de Minnaert d'une bulle.

Le montage présenté permet donc de mesurer le temps de vie d'un grand nombre de bulles de manière automatisée. Les résultats de ces mesures sont présentés dans la section suivante.

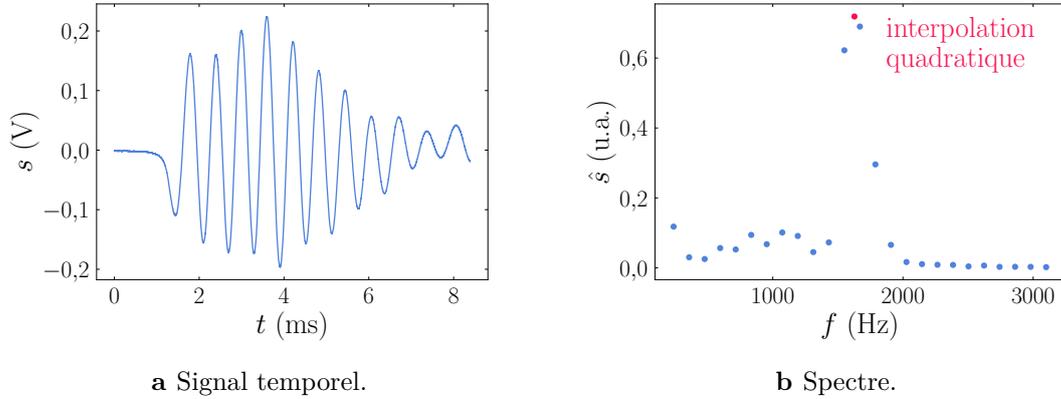


Figure 6.7 Mesure de la fréquence de Minnaert. **a** L’hydrophone permet de transformer la vibration acoustique émise par la résonance d’une bulle en un signal électrique échantillonné par la carte Red Pitaya. **b** La carte calcule ensuite la transformée de Fourier du signal. Une interpolation quadratique est utilisée pour déterminer le maximum du spectre. Sur cet exemple, la fréquence de Minnaert de la bulle est à $1,6 \text{ kHz} \pm 3 \%$, son rayon est donc de 1,8 mm.

6.3 Résultats et discussion

Le temps de vie de bulles τ_b est statistiquement caractérisé pour des bains d’eau – éthanol contenant six fractions massiques d’éthanol différentes : 4 %, 8 %, 12 %, 16 %, 25 % et 34 %. La tension de surface de ces mélanges est d’autant plus faible que la fraction d’éthanol augmente. Ainsi les bulles générées sont de plus en plus petites, de 2 mm, pour la solution la plus pauvre en éthanol, à 1,4 mm, pour la solution la plus riche. ⁽¹⁾ À titre d’exemple, la figure 6.8 présente la distribution des temps de vie dans un bain à 16 % en éthanol.

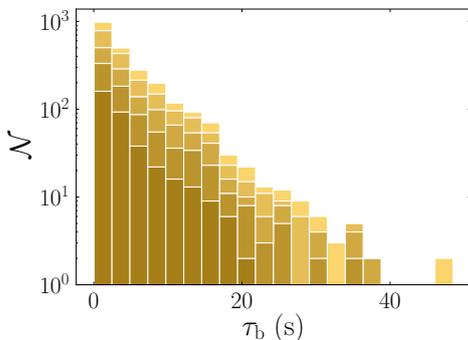


Figure 6.8 Distribution des temps de vie de bulles à la surface d’un bain contenant une fraction de 16 % en masse d’éthanol. Le nombre de bulles \mathcal{N} est reporté en échelle semi-logarithmique en fonction du temps de vie τ_b . Cette distribution a été établie sur deux milliers de bulles. Les différentes teintes correspondent à différentes séries d’expériences.

⁽¹⁾Idéalement, le rayon de l’aiguille devrait être adapté pour conserver une taille de bulle constante.

Des distributions de temps de vie exponentielles

À l'instar de la distribution reportée sur la figure 6.8, toutes les distributions mesurées semblent suivre une loi exponentielle décroissante :

$$\mathcal{N}/\mathcal{N}_0 = e^{-\tau_b/\tau_b^*} \quad (6.2)$$

où τ_b^* est un temps de vie caractéristique et \mathcal{N}_0 un facteur de normalisation. La figure 6.9 présente l'ensemble des distributions ré-échelonnées avec les paramètres obtenus en ajustant des exponentielles sur les distributions. ⁽²⁾

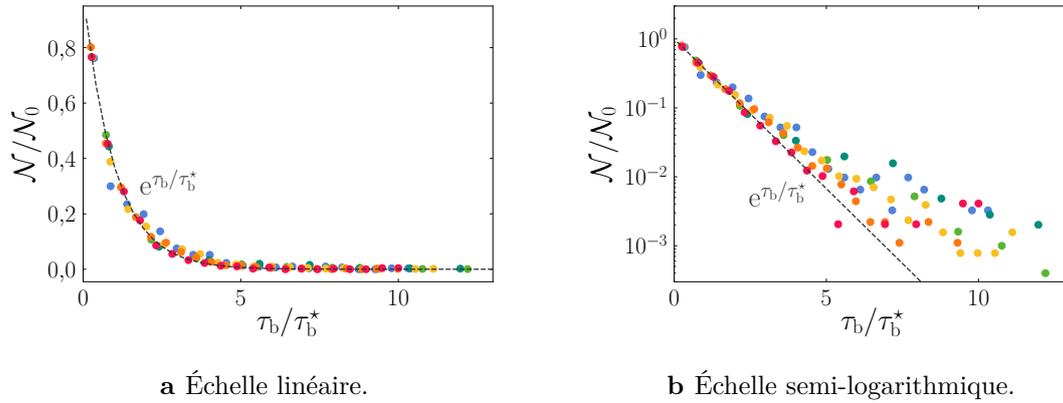


Figure 6.9 Ensemble des distributions des temps de vie mesurés. Ces distributions sont adimensionnées par le temps de vie caractéristique τ_b^* et le facteur de normalisation \mathcal{N}_0 obtenus en ajustant l'exponentielle (6.2) aux distributions.

Évolution des temps de vie avec la composition

Les évolutions du temps de vie caractéristique τ_b^* et du temps de vie moyen $\bar{\tau}_b$, défini comme la moyenne de tous les temps de vie, avec la composition sont reportées sur la figure 6.10. Sur la gamme de composition étudiée, ces deux caractéristiques statistiques des distributions semblent augmenter linéairement avec la fraction d'éthanol. Si l'augmentation se comprend en considérant le mécanisme esquissé à la section 6.1, nous n'avons pas de modèle à proposer pour expliquer la linéarité de l'évolution.

Pollutions

Les expériences ont été arrêtées à cause d'un problème de pollution de l'aquarium. En effet, lorsque nous avons voulu mesurer le temps de vie de bulles au sommet de l'aqua-

⁽²⁾ Il peut être tentant de mesurer le temps caractéristique en calculant une régression linéaire sur le logarithme de la distribution, plutôt que d'ajuster une exponentielle en échelle linéaire. Cependant, quand l'exponentielle tend vers zéro, des variations infimes en valeur absolue deviennent grandes en échelle logarithmique. La régression linéaire donne alors trop d'importance à ces fluctuations. C'est particulièrement important ici, car un nombre de bulles proche de zéro signifie qu'il y a peu de bulles et que le poids statistique de cette valeur est donc faible. Sur la figure 6.9b, il est visible qu'une régression linéaire aurait donné des temps caractéristiques τ_b^* assez différents. Ces temps seraient faussés par des queues de distributions peu significatives.

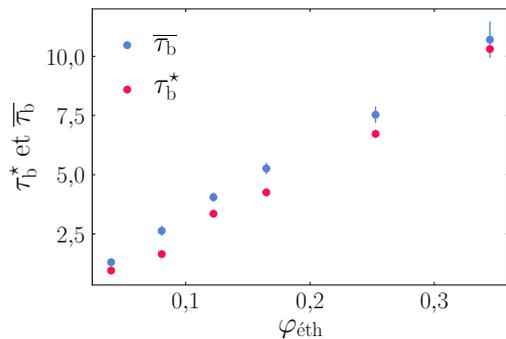


Figure 6.10 Évolution du temps de vie caractéristique τ_b^* et temps de vie moyen $\bar{\tau}_b$ des bulles avec la fraction massique en éthanol du bain.

rium rempli d'eau distillée uniquement, les bulles n'éclataient plus immédiatement, mais duraient plusieurs secondes, alors que des bulles générées dans les mêmes conditions dans d'autres récipients éclataient immédiatement. Ces pollutions proviennent probablement du joint utilisé pour monter l'aquarium. Il a déjà été montré que des contaminants en faibles quantités pouvaient également allonger grandement le temps de vie d'une bulle [70]. Il n'est pas impossible que ces pollutions aient été déjà présentes lors des mesures précédentes. Nous espérons cependant que leur effet était négligeable devant celui de l'éthanol.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons commencé à considérer l'effet cicatrisant des écoulements Marangoni induits par évaporation. Cet effet stabilisant intervient lorsque le composé qui s'évapore le plus rapidement est celui dont la tension de surface est la plus faible. Il a été sondé expérimentalement en mesurant son impact sur la longévité de bulles au sommet d'un bain eau – éthanol. Cela a été l'occasion de mettre en place un montage automatisé pour construire des distributions de temps de vie sur des milliers de bulles. Grâce à ces distributions, une évolution linéaire du temps de vie des bulles avec la fraction d'éthanol a été mise en évidence entre 4 et 34 % massique.

Cependant, plusieurs questions restent ouvertes. Notamment, une bulle sur un bain d'éthanol pur éclate immédiatement, il serait donc intéressant de déterminer la fraction d'éthanol au-delà de laquelle le temps de vie redescend et de comprendre ce qui fixe cette fraction critique. La compétition entre les effets stabilisants, induits par l'évaporation, et les perturbations, qui conduisent les temps de vis à être si largement distribués, est un autre point à élucider. ⁽³⁾

En plus du problème de pollution, cette étude s'est heurtée à une autre difficulté expérimentale : générer les bulles une à une. En effet, lorsque de l'air est poussé tout doucement à travers une aiguille à l'aide d'un pousse-seringue, une série de bulles peut être expulsée d'un coup. Ce phénomène entrave l'automatisation, puisque les différentes bulles s'influencent mutuellement et faussent les signaux reçus par le capteur optique. La formation de ces séries de bulles motive donc une étude à part entière qui est l'objet du chapitre suivant.

⁽³⁾Une étude similaire est en cours au laboratoire Navier à l'École des Ponts.

Chapitre 7

Bullage en série

Pour générer une bulle dans un liquide, comme dans l'étude précédente, la méthode la plus simple à mettre en œuvre est de pousser de l'air avec une seringue à travers une aiguille. Cependant, l'expérience montre qu'obtenir une bulle unique par cette méthode peut être difficile car plusieurs bulles à la suite sont souvent produites, même avec un débit d'air faible. Dans ce chapitre, nous étudions les conditions d'apparition de ce train de bulles expérimentalement et numériquement. Les observations obtenues sont alors rationalisées grâce à un modèle mêlant thermodynamique et hydrodynamique.

Note. Le problème étudié ici n'est pas régi par les mêmes ingrédients physiques que ceux des chapitres précédents, les notations ne sont donc pas conservées. Notamment, ω n'est plus un taux de croissance et le temps τ_γ n'est plus un temps visco-capillaire mais inertio-capillaire.

Sommaire du chapitre

7.1	Un geyser capillaire	144
7.2	Thermodynamique d'une bulle liée à un réservoir	146
7.2.1	Détermination du potentiel thermodynamique	146
7.2.2	Application à une bulle liée à un réservoir	148
7.3	Contribution hydrodynamique	152
7.4	Prédiction du nombre de bulles libérées	155
7.5	Perspectives : dynamique du détachement	156

7.1 Un geyser capillaire

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté un montage automatisé pour mesurer le temps de vie de bulles à la surface d'un bain liquide. Cette étude nécessitait l'obtention d'une bulle unique à chaque fois que la bulle précédente éclatait. Émettre plusieurs bulles à la fois posait deux problèmes. Le premier était la difficulté de donner à l'automate les moyens de s'apercevoir que plusieurs bulles avaient été relâchées. Ce problème est propre à l'automatisation de l'expérience. Le second problème était que les différentes bulles pouvaient s'influencer entre elles. Par exemple, l'éclatement de l'une peut provoquer l'éclatement de l'autre. Ce second problème est bien plus général : dès qu'une étude s'intéresse au comportement d'une bulle, il peut être important que la bulle soit seule [76, 77]. Ce chapitre vise donc à élucider l'apparition de ces *trains de bulles* en s'appuyant d'abord sur des expériences, puis en développant un modèle permettant de comprendre et de contrôler ce phénomène.

Observation expérimentale

De l'air est lentement poussé d'une seringue dans un liquide au repos via une aiguille. Au bout de deux à vingt secondes, entre une et douze bulles sont expulsées en l'espace d'une demie seconde. Le système reste alors à nouveau immobile pendant deux à vingt secondes avant qu'une autre série de bulles soit expulsée de la seringue. Le nombre de bulles relâchées à chaque événement de bullage dépend notamment du volume du réservoir de la seringue, comme montré sur la figure 7.1.

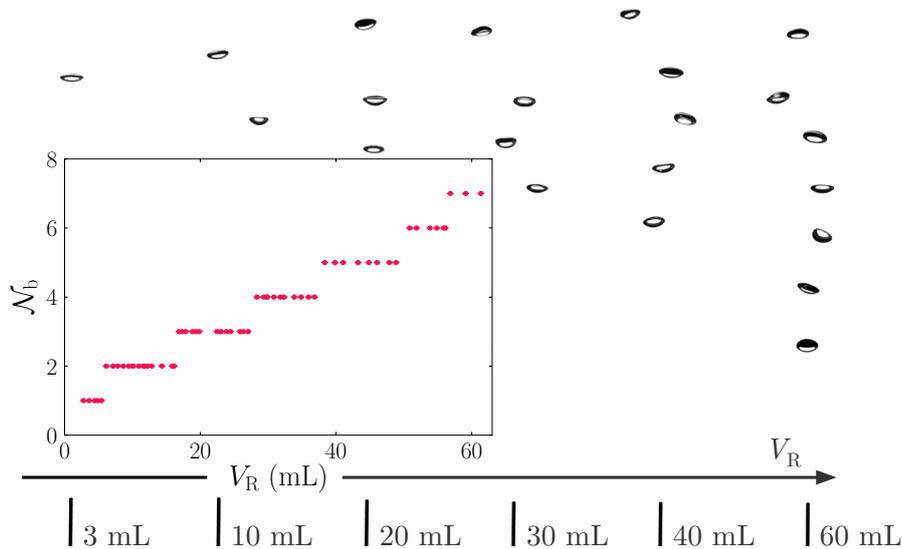


Figure 7.1 Série de photographies des trains de bulles obtenus avec des volumes de réservoir de seringue différents. **Insert.** Nombre de bulles expulsées \mathcal{N}_b en fonction du volume de réservoir. Données obtenues en poussant l'air à 0,4 mL/min via une aiguille de 0,2 mm de rayon et 25 mm de long.

Nous cherchons à comprendre quel mécanisme peut conduire à la formation de ces trains de bulles et pourquoi le volume de seringue affecte le nombre de bulles relâchées.

Quel mécanisme ?

À mesure qu'une bulle grandit à la tête de l'aiguille, la pression de Laplace p_γ commence par croître, jusqu'à ce que la bulle atteigne une forme hémisphérique. Au-delà, la courbure de l'interface diminue, donc la pression de Laplace également : la bulle grandit alors très vite et se détache. Pour générer la première bulle, la surpression du réservoir $p_R - p_0$ doit donc être supérieure à la pression de Laplace correspondant à l'hémisphère p_{γ_0} :

$$p_{\gamma_0} = \frac{2\gamma}{r_a} \quad (7.1)$$

Après que la première bulle s'est détachée, nous pourrions penser que la formation d'une nouvelle bulle nécessite d'atteindre à nouveau cette surpression dans le réservoir, comme schématisé sur la figure 7.2. Pourtant, plusieurs bulles s'échappent en moins d'une seconde. Le système est donc hystérétique.

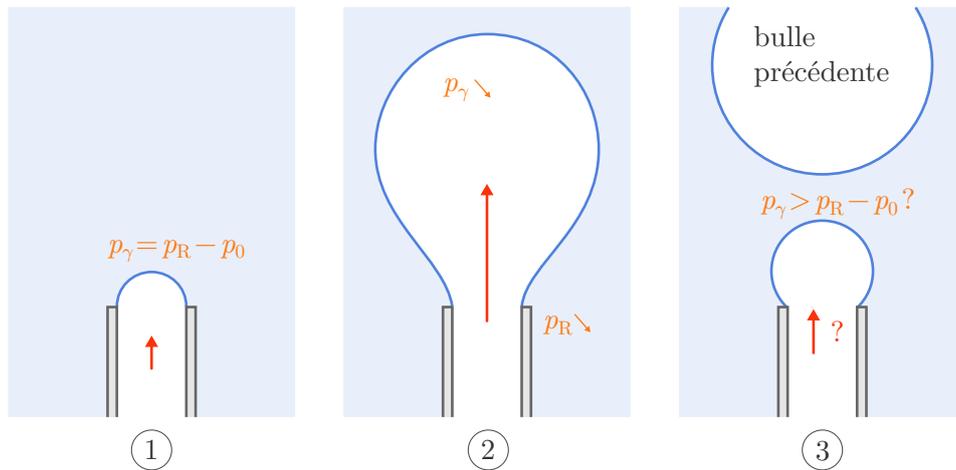


Figure 7.2 Description qualitative de la formation d'une bulle. Étape ① : lorsque de l'air est injecté à travers une aiguille, une calotte sphérique se forme. Si l'air est injecté de manière quasi-statique, la pression de Laplace équilibre la surpression du réservoir, ce qui fixe la taille de la bulle. À mesure que l'air est comprimé dans le réservoir, la pression de Laplace augmente et la bulle gonfle. Étape ② : au-delà de l'hémisphère, la courbure de la bulle diminue donc la pression de Laplace ne peut plus compenser la surpression du réservoir. Le système est donc instable et la bulle grandit très vite. Pendant ce temps, de l'air sort du réservoir donc sa pression diminue. Étape ③ : Juste après le détachement de la bulle, une petite bulle résiduelle reste attachée à l'aiguille. La pression du réservoir a diminué mais la bulle résiduelle a peut-être un volume suffisant pour que la pression de Laplace associée soit inférieure à cette surpression.

Des expériences numériques réalisées avec Basilisk permettent de reproduire les résultats expérimentaux. Ces simulations sont présentées dans l'annexe F.1. Elles sont effectuées en faisant l'hypothèse que l'écoulement est incompressible, ce qui nous permet d'éliminer les ondes acoustiques de la liste des candidats pouvant induire cette hystérésis.

De plus, des expériences ont été effectuées en utilisant des aiguilles fabriquées dans différents matériaux, présentant des mouillabilités différentes : des trains de bulles sont toujours générés. L'angle de contact ne semble donc pas être déterminant.

Comme le représente la figure 7.2, la bulle pourrait avoir après le détachement de la bulle précédente, un volume suffisamment important pour que la pression de Laplace soit plus faible que la surpression du réservoir. Pour étudier plus en détail cette hypothèse, nous développons dans la section suivante un modèle thermodynamique permettant de mieux comprendre comment évolue la pression dans la bulle.

7.2 Thermodynamique d'une bulle liée à un réservoir

Dans cette section nous développons un modèle thermodynamique pour décrire une bulle assise au sommet d'une aiguille et liée à un réservoir. Pour cela nous partons des premiers principes et déterminons quel est le potentiel thermodynamique de ce système. Cette modélisation permettra de mettre en évidence une barrière énergétique que la bulle doit franchir pour se libérer.

7.2.1 Détermination du potentiel thermodynamique

L'énergie interne U d'un système composé d'une seule espèce est une grandeur extensive, fonction de trois propriétés extensives : l'entropie S , le volume V , et la quantité de matière N . Les dérivées premières de l'énergie interne par rapport à l'entropie, le volume et la quantité de matière sont respectivement la température T , la pression p et le potentiel chimique μ :

$$\begin{aligned} T &= \partial_S U, & p &= -\partial_V U, & \mu &= \partial_N U \\ dU &= T dS - p dV + \mu dN \end{aligned} \quad (7.2)$$

L'énergie interne, l'entropie, le volume et la quantité de matière sont toutes des grandeurs extensives. L'énergie interne est donc une fonction homogène du premier ordre par rapport aux trois variables S , V et N .⁽¹⁾ Le théorème d'Euler peut alors être appliqué, ce qui permet d'écrire l'énergie interne du système comme suit :

$$U = T S - p V + \mu N \quad (7.3)$$

⁽¹⁾Cela n'implique pas que l'énergie interne est linéaire par rapport à ces trois variables. Par exemple la fonction $f(x, y, z) = \frac{y \cdot x}{z} \cos\left(\frac{x^2}{y^2}\right) + z$ est homogène du premier ordre, mais n'est pas linéaire.

Relation de Gibbs-Duhem et expression du potentiel chimique

Cette expression peut alors être différenciée et soustraite à l'équation (7.2), ce qui conduit à la relation de Gibbs-Duhem :

$$S dT - V dp + N d\mu = 0$$

Appliquée à la transformation d'un système fermé⁽²⁾ constitué d'un gaz idéal, à température constante, cette relation conduit à une expression du potentiel chimique en fonction du volume :

$$\begin{aligned} N d\mu = V dp \quad \text{avec} \quad p = \frac{N R T}{V} \\ d\mu = -R T d \ln V \quad \text{donc} \quad \mu = \mu_1 - R T \ln \frac{V}{V_1} \end{aligned} \quad (7.4)$$

où μ_1 et V_1 sont des constantes.

Choix du bon potentiel

Le second principe de la thermodynamique stipule que l'entropie d'un système isolé ne peut que croître. En considérant un petit système en contact avec un système plus grand, appelé *extérieur* dans la suite, le second principe peut s'écrire :

$$dS_t = dS + dS_{\text{ext}} \geq 0 \quad (7.5)$$

où l'indice t indique le système total isolé, constitué du petit système et de l'extérieur, et l'indice ext indique l'extérieur.

Le premier principe stipule quant à lui qu'une variation d'énergie interne provient des échanges de chaleur δQ , de travail δW ⁽³⁾ et de quantité de matière δN :

$$dU = \delta Q + \delta W + \mu \delta N$$

Considérant que l'extérieur est continûment à l'équilibre et que sa transformation est réversible, nous pouvons écrire sa variation d'énergie interne :

$$dU_{\text{ext}} = T_0 dS_{\text{ext}} - p_0 dV_{\text{ext}} + \mu_0 dN_{\text{ext}} \quad (7.6)$$

où T_0 , p_0 et μ_0 sont la température, la pression et le potentiel chimique du système extérieur. Comme le système total, formé du petit système et de l'extérieur, est isolé, les sommes de leurs volumes et de leurs quantités de matière sont conservées :

$$dV_{\text{ext}} + dV = 0 \quad \text{et} \quad dN_{\text{ext}} + dN = 0$$

En revanche, nous introduisons une énergie de surface γ entre les deux systèmes. La conservation de l'énergie totale du système s'écrit donc :

$$dU_{\text{ext}} + dU + \gamma dA = 0$$

⁽²⁾système fermé : un système qui n'échange pas de matière avec l'extérieur.

⁽³⁾Nous considérons ici uniquement le travail des forces de pression. L'influence de la gravité est étudiée dans l'annexe F.2.

où A est l'aire de l'interface entre les deux systèmes. L'expression (7.6) du premier principe appliquée à l'extérieur peut donc être écrite :

$$T_0 dS_{\text{ext}} = -dU - \gamma dA - p_0 dV + \mu_0 dN \quad (7.7)$$

Si le système est fermé, l'expression (7.7), combinée au second principe (7.5), conduit à l'inégalité suivante :

$$\begin{aligned} d(U - T_0 S + p_0 V + \gamma A) &\leq 0 \\ \text{ou } dG &\leq 0 \quad \text{avec } G = U - T_0 S + p_0 V + \gamma A \end{aligned}$$

Cette inégalité montre que G est le potentiel thermodynamique qui est minimisé à l'équilibre. En utilisant l'expression intégrée de l'énergie interne, donnée par l'équation (7.3), ce potentiel s'écrit :

$$G = (T - T_0) S - (p - p_0) V + \gamma A + \mu N \quad (7.8)$$

Nous pouvons à présent utiliser ce potentiel pour étudier la stabilité d'une bulle au sommet d'une aiguille et relié à un réservoir.

7.2.2 Application à une bulle liée à un réservoir

Nous considérons un système fermé composé de la bulle et du réservoir, supposé de volume constant V_R . Le potentiel à minimiser pour déterminer l'équilibre thermodynamique du système est donc le potentiel G . Son expression intégrale (7.8) est réécrite en supposant un équilibre thermique $T = T_0$, en utilisant l'expression du potentiel chimique (7.4) et en prenant comme référence le potentiel d'une bulle hémisphérique :

$$G_b = p_0 (V - V_R - V_0) + \gamma (A_b - A_{b,0}) - N R T \ln \frac{V}{V_R + V_0}$$

où V est le volume total du système, A_b est l'aire de l'interface de la bulle avec le milieu extérieur, $A_{b,0}$ celle d'une bulle hémisphérique, V_0 son volume et p_0 la pression extérieure, c'est-à-dire la pression atmosphérique corrigée par la pression hydrostatique de l'aquarium.

Nous choisissons d'adimensionner les volumes par le volume d'une bulle hémisphérique $V_0 = \frac{2}{3} \pi r_a^3$, la pression par sa pression de Laplace $p_{\gamma_0} = 2\gamma/r_a$ et l'énergie par leur produit $G_0 = p_{\gamma_0} V_0$. En écrivant les grandeurs adimensionnées avec un tilde, l'énergie libre s'écrit :

$$\begin{aligned} \tilde{G}_b &= \tilde{p}_0 v + \frac{1}{2} a - \nu \ln \left(1 + \frac{v}{\tilde{V}_R + 1} \right) \\ \text{avec } v &= \tilde{V} - 1, \quad a = \frac{A_b - A_{b,0}}{V_0/r_a} \quad \text{et} \quad \nu = \frac{N R T}{p_{\gamma_0} V_0} \end{aligned} \quad (7.9)$$

où nous avons introduit la quantité de matière adimensionnée ν et les grandeurs réduites v et a . Elles quantifient respectivement l'écart au volume et à l'aire de l'hémisphère, adimensionnées par le volume de l'hémisphère et le rapport de ce volume sur le rayon de l'aiguille.

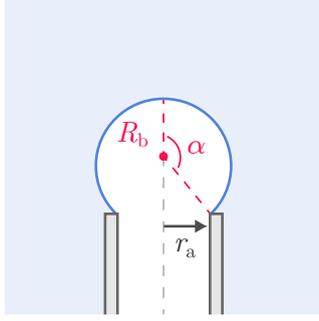


Figure 7.3 Bulle sur une aiguille. La bulle est approximée par une sphère tronquée. Son état de gonflement est décrit par l'angle α . L'aire A_b et le volume V_b de la bulle sont des fonctions bijectives de l'angle α . La position de bulle peut donc indifféremment être décrite par l'une de ces trois propriétés.

En introduisant l'angle α défini sur la figure 7.3, les grandeurs réduites v et a s'écrivent :

$$v = \frac{(1 - \cos \alpha)(2 + \cos \alpha)}{2 \sin \alpha (1 + \cos \alpha)} - 1 \quad \text{et} \quad a = -\frac{3 \cos \alpha}{1 + \cos \alpha}$$

L'expression (7.9) fait apparaître trois paramètres sans dimension : la pression extérieure \tilde{p}_0 , la quantité de matière ν et le volume du réservoir \tilde{V}_R , tous trois adimensionnés. Linéariser cette expression va permettre de réduire ces trois paramètres à un seul.

Linéarisation

Nous linéarisons l'expression du potentiel thermodynamique (7.9) en supposant le volume réduit v petit comparé au volume adimensionné $\tilde{V}_R + 1$. Ce volume correspond au volume de référence du système : la somme du volume du réservoir et du volume d'une bulle hémisphérique. Le volume du réservoir de la seringue étant grand devant le volume des bulles générées, cette approximation est justifiée. Une fois linéarisé, le potentiel thermodynamique s'écrit :

$$\tilde{G}_b = -\left(\frac{\nu}{\tilde{V}_R + 1} - \tilde{p}_0\right)v + \frac{1}{2}a$$

Au milieu du bullage

Nous nous plaçons au milieu d'une série de bulle. La quantité de matière adimensionnée ν est alors réécrite comme la différence entre la quantité de matière ν_i que le système contient avant qu'aucune bulle n'ait quitté le système, et la quantité de matière ν_{perte} que contenaient les bulles qui ont déjà quitté le système :

$$\nu = \nu_i - \nu_{\text{perte}} = (\tilde{p}_0 + 1)(\tilde{V}_R + 1) - \nu_{\text{perte}}$$

donc $\left(\frac{\nu}{\tilde{V}_R + 1} - \tilde{p}_0\right) = 1 - \omega$ avec $\omega = \frac{\nu_{\text{perte}}}{\tilde{V}_R + 1} = \frac{RT}{p_{\gamma_0}(\tilde{V}_R + V_0)} N_{\text{perte}}$ (7.10)

où ω est un paramètre qui quantifie la quantité de matière perdue, mais qui correspond aussi au volume de gaz échappé et à la perte de surpression dans le réservoir. En effet, comme expliqué sur la figure 7.2, lors de la génération de la première bulle, la pression du réservoir doit être élevée jusqu'à la surpression correspondant à la

pression de Laplace d'une hémisphère p_{γ_0} . C'est le niveau de pression initial du système $p_i \equiv p_R(t=0) = p_0 + p_{\gamma_0}$. Ensuite, en relâchant les bulles, la pression du réservoir p_R diminue. Il peut être montré que le paramètre ω est égal à la perte de pression par rapport au niveau initial, adimensionné par la pression p_{γ_0} :

$$\begin{aligned} p_R &= \frac{NRT}{V_R + V_b} = \frac{RT}{V_R + V_0(1+v)} (N_i - N_{\text{perte}}) \\ &\approx \frac{RT}{V_R + V_0} (N_i - N_{\text{perte}}) \left(1 - \frac{v}{\tilde{V}_R + 1}\right) \\ &\approx (p_i - \omega p_{\gamma_0}) \left(1 - \frac{v}{\tilde{V}_R + 1}\right) \approx p_i - \omega p_{\gamma_0} \end{aligned}$$

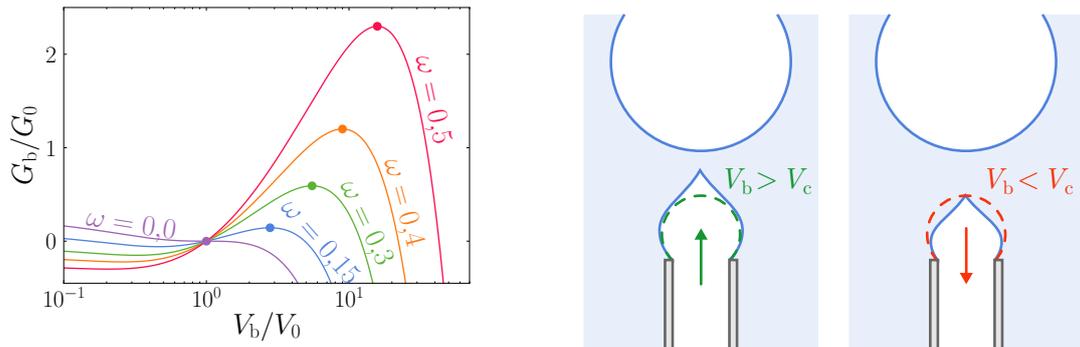
Ainsi :

$$\omega \approx \frac{p_i - p_R}{p_{\gamma_0}}$$

Finalement le potentiel est réécrit à l'aide du paramètre ω :

$$\tilde{G}_b = -(1-\omega)v(\alpha) + \frac{1}{2}a(\alpha) \quad (7.11)$$

Ce potentiel est donc une fonction de l'angle α , qui décrit la position de la bulle sur l'aiguille, et du seul paramètre ω , qui quantifie la quantité de matière qui a déjà quitté le système. Les quantités réduites v et a sont des fonctions bijectives de l'angle α , le paysage énergétique que voit la bulle au sommet de l'aiguille peut donc être représenté de manière équivalente en fonction de l'angle α , de v ou de a . L'évolution du paysage énergétique de la bulle avec le paramètre ω est représentée la figure 7.4a et est discutée ci-dessous.



a Évolution du paysage énergétique de la bulle $G_b(V_b)$ donné par l'expression (7.11) avec le paramètre ω . À mesure que les bulles s'échappent, la barrière énergétique s'élève et se décale vers des volumes supérieurs.

b Le modèle prévoit qu'une bulle dont le volume est supérieur à un certain volume critique V_c , appelé *volume de rétention*, croît et s'échappe. Inversement, Si son volume est inférieur, elle devrait rester piégée.

Figure 7.4 Paysage énergétique et volume de rétention.

Barrière énergétique et volume de rétention

Lorsque le paramètre ω est nul, c'est-à-dire quand le système n'a pas encore relâché de bulle et que la surpression dans le réservoir vaut exactement la pression de La-

place d'une hémisphère p_{γ_0} , le potentiel ne fait que décroître donc la bulle grandit et s'échappe. Dès que le paramètre ω n'est plus nul, le modèle thermodynamique prévoit la mise en place d'une barrière énergétique qui augmente avec le paramètre ω , c'est-à-dire à mesure que les bulles s'échappent. La position de cette barrière correspond à un volume critique, supérieur au volume de l'hémisphère, que nous appelons *volume de rétention* et que nous notons V_c . Une fois adimensionné par le volume d'une hémisphère V_0 , ce volume critique ne dépend que de l'unique paramètre ω . Si la bulle à l'extrémité de l'aiguille a un volume supérieur à ce volume critique, cette dernière croît, se détache et le bullage continue. À mesure que les bulles s'échappent du système, la pression dans le réservoir diminue, ce qui a pour effet d'augmenter le volume critique de rétention et d'élever la barrière énergétique. Lorsque la bulle à l'extrémité de l'aiguille a un volume inférieur au volume critique de rétention, le bullage s'arrête.

Cette modélisation peut être confrontée aux expériences en comparant les volumes des bulles attachées à l'aiguille, juste après le détachement de la bulle précédente, au volume de rétention prédit par le modèle.

Comparaison avec les expériences et les simulations

Les volumes des petites bulles résiduelles qui restent accrochées à l'aiguille sont mesurés dans les expériences et dans les simulations numériques. L'évolution de cette petite bulle étant très rapide, la mesure de son volume nécessite une haute cadence d'acquisition couplée à une bonne résolution spatiale. La figure 7.5 présente deux images juste avant et après le détachement de la bulle avec des résolutions spatiale de $5\ \mu\text{m}$ et temporelle de $10\ \mu\text{s}$, obtenues avec une première caméra rapide. Le volume théorique de rétention de la bulle dépend du paramètre ω qui correspond à la quantité de matière qui a déjà quitté le système. Pour cela, nous mesurons dans les expériences, le volume des bulles qui se sont déjà échappées grâce une deuxième caméra rapide avec un grandissement moindre.

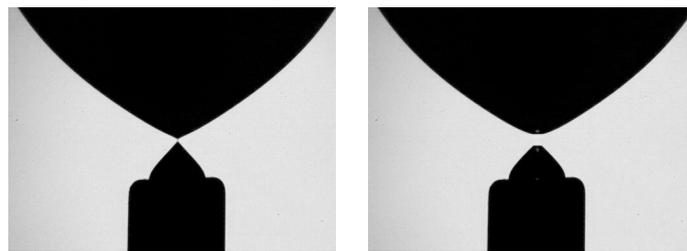


Figure 7.5 Photographies prises juste avant et juste après le détachement d'une bulle, les deux images sont prises à $10\ \mu\text{s}$ d'intervalle. Pendant ce laps de temps, la pointe de la bulle se rétracte, mais le reste de la bulle gonfle. L'aiguille fait $0,4\ \text{mm}$ de diamètre.

Les volumes des petites bulles restant attachées à l'aiguille, juste après le détachement de la bulle précédente, peuvent alors être comparés au volume de rétention théorique. Ces volumes sont reportés sur la figure 7.6 en fonction du paramètre ω , en distinguant les cas où la nouvelle bulle croît (symboles creux) des cas où le bullage s'arrête (symboles pleins).

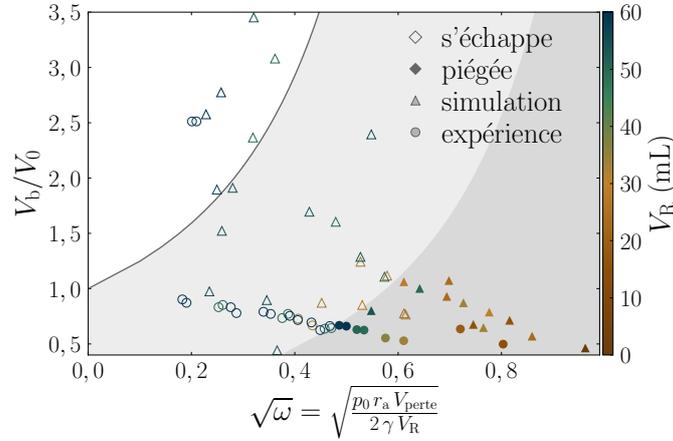


Figure 7.6 Volume critique de rétention. La ligne grise est la prédiction du modèle : si le volume de la bulle attachée à l’aiguille est au-dessus, la bulle devrait grandir et le bullage continuer, autrement, elle devrait rester piégée et le bullage devrait s’arrêter. Les bulles qui s’échappent effectivement sont indiquées par un marqueur creux, les bulles qui restent par un marqueur plein. La couleur des marqueurs indique le volume du réservoir des différentes expériences (marqueurs ronds) et simulations (triangles), du marron au bleu.

Le paramètre ω rationalise bien les données, dans le sens où il divise le diagramme de la figure 7.6 en deux domaines : l’un regroupant tous les cas où le bullage s’arrête (domaine gris foncé) et l’autre regroupant tous les cas où le bullage continue (domaines gris clair et blanc). Cependant, la séparation entre les deux domaines s’opère à des volumes nettement plus faibles que le volume de rétention prédit par le modèle thermodynamique : les bulles de la zone gris clair croissent alors qu’elles sont plus petites que le volume de rétention.

Ce modèle purement statique est donc insuffisant. Par ailleurs, les photographies de la figure 7.5 ont déjà permis de souligner que le phénomène est très rapide, il faut donc ajouter un ingrédient cinétique.

7.3 Contribution hydrodynamique

Juste après le détachement de la bulle précédente, la vitesse de croissance de la nouvelle bulle n’est pas nulle, comme illustré sur la figure 7.7.

Si l’inertie propre de la bulle est négligeable, ce n’est pas le cas du liquide qui l’environne [78, 79]. Cette énergie cinétique peut permettre à la bulle d’atteindre le volume critique de rétention V_c , de franchir la barrière énergétique et donc d’être libérée. Ainsi, juste après le détachement d’une bulle, le bullage pourrait continuer si la somme des énergies thermodynamique et cinétique est supérieure à la barrière énergétique. La contribution hydrodynamique est illustré sur la figure 7.8.

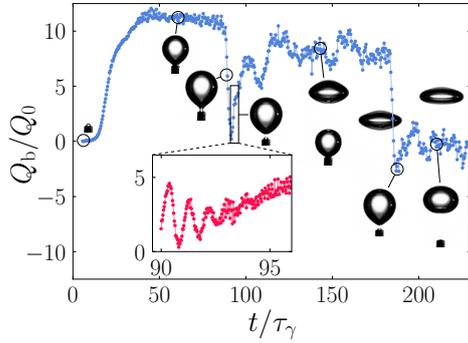


Figure 7.7 Débit au cours d'un bullage. Débit volumique Q_b de croissance de la bulle attachée à l'aiguille, rapporté au débit $Q_0 = V_0/\tau_\gamma$, en fonction du temps, rapporté au temps inertio-capillaire $\tau_\gamma = \sqrt{\rho r_a^3/\gamma}$. Ce débit est calculé en dérivant par rapport au temps le volume de la bulle attachée à l'aiguille : $Q_b = \partial_t V_b$. **Insert.** Détail de l'évolution du débit volumique juste après le détachement de la bulle précédente.

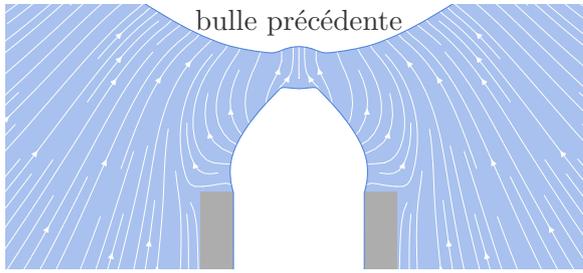


Figure 7.8 Illustration des effets hydrodynamiques : lignes de courant mesurées sur les expériences numériques juste après le détachement de la bulle précédente.

Énergie cinétique de masse ajoutée d'une bulle croissant au sommet d'une aiguille

Nous devons évaluer l'énergie cinétique du liquide environnant la bulle, appelée *énergie cinétique de masse ajoutée*. Pour cela, nous modélisons le champ de vitesse autour d'une bulle croissant sur une aiguille comme la somme de deux contributions : celle d'une sphère en expansion et celle d'une sphère en translation, car le centre de la bulle s'élève tandis qu'elle grandit. Ces deux contributions correspondent à des problèmes classiques de mécanique des fluides. Leur somme s'écrit :

$$\mathbf{u}(r, t) = \frac{R_b^2}{r^2} \frac{Q_b}{A_b} \mathbf{e}_r + \frac{R_b^3}{r^3} u_b \left(\cos \theta \mathbf{e}_r + \frac{1}{2} \sin \theta \mathbf{e}_\theta \right) \quad (7.12)$$

où $Q_b = \partial_t V_b$ est le débit de croissance de la bulle, A_b sa surface, R_b son rayon de courbure, u_b est la vitesse verticale du centre de courbure, et r et θ sont les coordonnées dans le référentiel sphérique.

Comme dans le modèle thermodynamique, nous supposons que la bulle est une sphère tronquée et nous décrivons sa position avec l'angle α , comme présenté sur la figure 7.3. Le rayon de courbure R_b et la surface A_b peuvent alors être exprimés en fonction de l'angle α et le rayon de l'aiguille r_a :

$$R_b = \frac{r_a}{\sin \alpha}, \quad A_b = 2\pi r_a^2 \frac{1 - \cos \alpha}{\sin^2 \alpha}$$

Nous estimons l'énergie cinétique de masse ajoutée E_c en intégrant la densité d'énergie correspondant à ce champ de vitesse sur le cône C_α semi-infini de demi-angle au sommet α , comme représenté sur la figure 7.9 :

$$E_c = \iiint_{C_\alpha} \frac{1}{2} \rho_\ell \mathbf{u}^2 dV \quad (7.13)$$

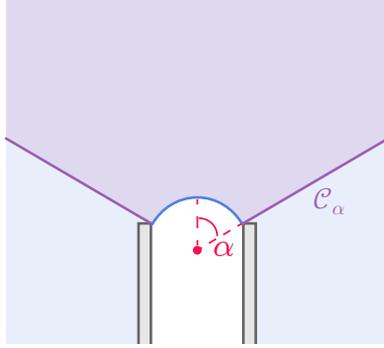


Figure 7.9 Cône d'intégration. L'énergie cinétique du liquide environnant la bulle est intégrée sur le cône \mathcal{C}_α de demi-angle au sommet α représenté en violet sur le schéma.

Une fois adimensionné, le résultat de cette intégration s'écrit :

$$\tilde{E}_c = \frac{1}{4 \sin \alpha} \left[(1 + \cos \alpha) \tilde{Q}_b \left(\frac{\tilde{Q}_b}{3} + \frac{\tilde{u}_b}{2} \right) + \frac{2 + \cos \alpha (1 + \cos \alpha)}{4 (1 + \cos \alpha)} \tilde{u}_b^2 \right]$$

où \tilde{Q}_b est le débit de croissance de la bulle adimensionné par l'échelle de débit $Q_0 = V_0/\tau_\gamma$, avec τ_γ le temps inertio-capillaire $\tau_\gamma = \sqrt{\rho r_a^3/\gamma}$ et \tilde{u}_b la vitesse du centre de courbure de la bulle adimensionnée par r_a/τ_γ .

Pour plus de lisibilité, cette expression de l'énergie cinétique peut être écrite :

$$\tilde{E}_c = f_1(\alpha) \tilde{Q}_b^2 + f_2(\alpha) \tilde{Q}_b \tilde{u}_b + f_3(\alpha) \tilde{u}_b^2 \quad (7.14)$$

où f_1 , f_2 et f_3 sont trois fonctions de l'angle α :

$$f_1(\alpha) = \frac{1 + \cos \alpha}{12 \sin \alpha}, \quad f_2(\alpha) = \frac{1 + \cos \alpha}{8 \sin \alpha} \quad \text{et} \quad f_3(\alpha) = \frac{2 + \cos \alpha (1 + \cos \alpha)}{16 \sin \alpha (1 + \cos \alpha)}$$

Avec l'expression (7.14), il suffit de mesurer expérimentalement la vitesse du centre de courbure de la bulle u_b , son débit de croissance Q_b et son volume V_b , juste après le détachement de la bulle précédente pour estimer son énergie cinétique de masse ajoutée. Cette énergie peut alors être ajoutée à l'énergie potentielle fournie par le modèle thermodynamique (7.11) pour prédire si la bulle a l'énergie nécessaire pour franchir la barrière énergétique.

Comparaison avec les expériences

L'énergie totale $G_b + E_c$ est calculée pour chaque bulle observée dans les expériences et les simulations. Ces énergies sont reportées sur la figure 7.10 en fonction du paramètre ω .

Les données expérimentales et numériques sont en bon accord avec le critère énergétique du modèle thermodynamique, et ce, sans paramètre ajustable. Aussi, en connaissant les paramètres de la bulle juste après le détachement de la précédente, nous pouvons prédire si la nouvelle bulle s'échappe ou non. En revanche, cela ne permet pas directement de prédire le nombre de bulles libérées lors d'un événement de bullage.

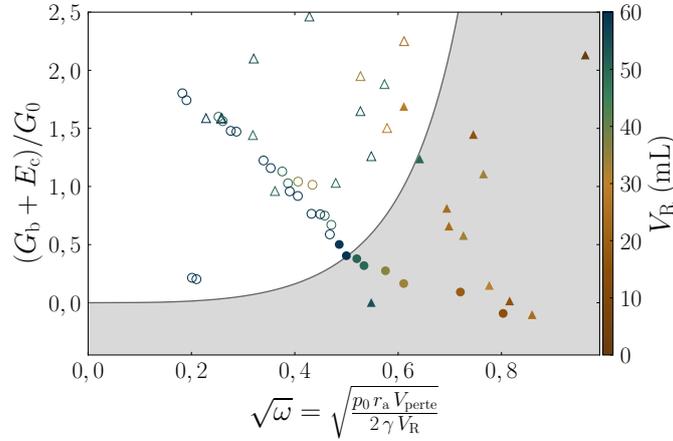


Figure 7.10 Énergie critique de rétention. La ligne grise est la prédiction du modèle : si l'énergie de la bulle attachée à l'aiguille est supérieure, la bulle devrait grandir et le bullage continuer, autrement, elle devrait rester piégée et le bullage devrait s'arrêter. Les bulles qui s'échappent effectivement sont indiquées par un marqueur creux, les bulles qui restent par un marqueur plein. La couleur des marqueurs indique le volume du réservoir des différentes expériences (ronds) et simulations (triangles), du marron au bleu.

7.4 Prédiction du nombre de bulles libérées

Les données expérimentales s'alignent suivant une ligne monotone sur la figure 7.10. Ainsi, les points expérimentaux ne croisent la ligne séparant les deux domaines qu'en un seul point, donc pour une seule valeur du paramètre $\omega = \omega_c$. Cela nous permet de prédire la longueur du train de bulles généré : le bullage continue jusqu'à ce que le réservoir se vide suffisamment pour dépasser ω_c . Pour la série d'expériences présentée sur la figure 7.10, ω_c est estimé par lecture graphique à environ 0,25 : que quel que soit le volume du réservoir, le bullage continue jusqu'à ce que le système ait perdu environ un quart de sa surpression initiale. Cependant, plus le réservoir est grand, plus cette perte de pression correspond à une quantité de matière importante et donc à plus de bulles. En écrivant que la quantité de matière perdue N_{perte} correspond à un volume de bulles libérées V_{perte} grâce à la loi des gaz parfaits, le paramètre ω défini par l'expression (7.10) peut être réécrit :

$$\omega = \frac{p_0 V_{\text{perte}}}{p_{\gamma_0} (V_R + V_0)}$$

Ainsi en mesurant le volume d'une bulle qui se détache V_d , nous pouvons prédire le nombre de bulles relâchés \mathcal{N}_b en fonction des paramètres du système :

$$\mathcal{N}_b = \text{ceil} \left(\frac{\omega_c (\tilde{V}_R + 1)}{\tilde{p}_0 \tilde{V}_d} \right) \quad (7.15)$$

où ceil est la fonction qui arrondit à l'entier supérieur. Sur la figure 7.11, cette prédiction est confrontée avec un bon accord aux trains de bulles présentés en introduction.

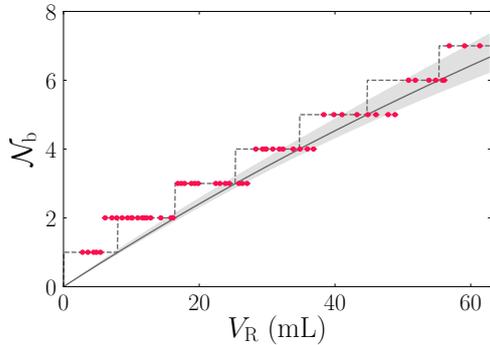


Figure 7.11 Nombre de bulles relâchées \mathcal{N}_b à chaque événement de bullage en fonction du volume de réservoir V_R . Les résultats expérimentaux (points rouges) sont comparés au modèle (ligne grise en pointillé) donné par l'expression (7.15). La ligne grise continue correspond au modèle avant d'arrondir à l'entier supérieur et la zone grise qui l'entoure indique l'incertitude qui vient de la détermination de ω_c .

Bilan

Les trains de bulles sont donc dûs à l'inertie du liquide environnant la petite bulle laissée sur l'aiguille après le détachement de la bulle précédente. L'énergie cinétique apportée est suffisante pour vaincre la barrière énergétique liée à la pression de Laplace. La combinaison des modèles thermodynamique et hydrodynamique a permis de décrire quantitativement la formation des trains de bulles et de proposer une loi prédisant le nombre de bulles générés. Cependant, pour obtenir cette loi, nous avons eu besoin de mesurer la valeur critique ω_c à partir de laquelle le bullage s'arrête. Il serait préférable de pouvoir avoir une loi donnant cette valeur critique pour être parfaitement prédictif. Comme nous allons le voir, il semblerait que cette valeur soit fixée par la dynamique du détachement des bulles.

7.5 Perspectives : dynamique du détachement

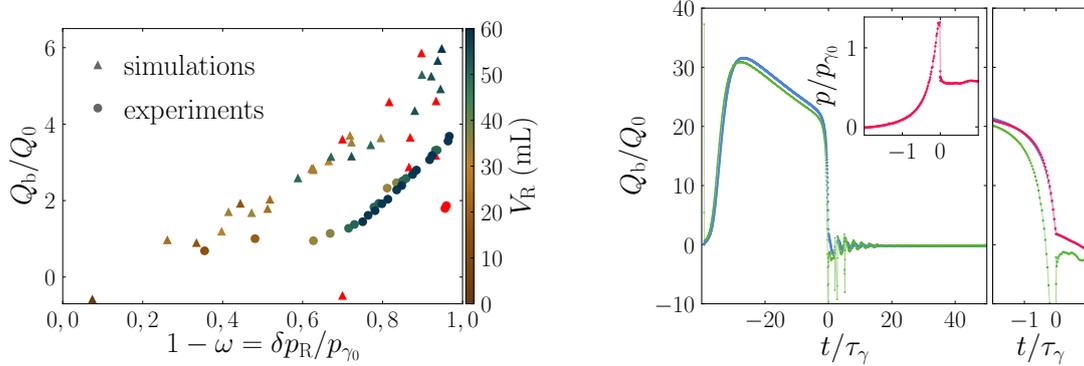
La valeur critique ω_c a pu être définie parce que les points expérimentaux étaient alignés sur une même ligne sur le diagramme d'énergie de la figure 7.10 : c'est la valeur du paramètre ω à l'intersection entre cette ligne et la prédiction théorique. Si les points expérimentaux étaient répartis de manière désordonnée sur le diagramme, il n'aurait pas été possible de définir une telle intersection.

Débit de croissance juste après le détachement

L'alignement des points expérimentaux sur le diagramme suggère qu'il existe une relation entre l'énergie du système et la valeur du paramètre ω . Connaître cette relation, permettrait de prédire où les expériences se placent sur le diagramme et donc de déterminer la valeur critique ω_c . L'énergie reportée sur le diagramme de la figure 7.10 est essentiellement égale à l'énergie cinétique de masse ajoutée, qui dépend avant tout du débit de croissance Q_b . La figure 7.12a présente l'évolution de cette grandeur juste après le détachement de la bulle précédente.

Les mesures expérimentales et numériques du débit de croissance Q_b juste après le détachement de la bulle précédente s'alignent également.⁽⁴⁾ Comme détaillé dans la

⁽⁴⁾Comme pour l'énergie, les expériences et simulations ne se superposent pas. Nous pensons que cela est dû à la compressibilité de l'écoulement qui n'est pas prise en compte dans les simulations numériques, mais cette hypothèse n'a pas été vérifiée.



a Débit de croissance Q_b en fonction de $1 - \omega$, qui correspond à la surpression résiduelle du réservoir. Au cours du bullage, il arrive que la nouvelle bulle croisse suffisamment vite pour rattraper la bulle précédente avant de se détacher de l'aiguille. La coalescence des deux bulles génère une onde capillaire qui se propage jusqu'à l'aiguille et force le détachement de la nouvelle bulle. Ces détachements ne suivent pas la même dynamique les autres : ils sont indiqués en rouge.

b Gauche. Débit de croissance Q_b mesuré (bleu) dans une simulation numérique au cours laquelle une seule bulle a été générée, comparé au débit prédit par un écoulement de Poiseuille stationnaire (7.16) (vert). **Insert.** Signal de pression mesuré au moment du détachement. **Droite.** Détail du débit au moment du détachement (bleu) avec les deux prédictions stationnaire (7.16) (vert) et instationnaire (7.17) (rouge).

Figure 7.12 Analyse du débit de croissance de la bulle attachée à l'aiguille lors du détachement de la bulle précédente.

légende de la figure, les seules mesures qui s'en écartent sont celles qui correspondent aux bulles nées de la coalescence des deux bulles précédentes.

Écoulement dans l'aiguille

Déterminer la loi qui donne la dépendance de ce débit avec le paramètre ω est la clef pour prédire la dépendance de l'énergie cinétique et donc la valeur critique ω_c . Un exemple de débit de croissance de bulle mesuré dans une simulation est reporté sur la figure 7.12b : le débit augmente rapidement lors du début de la croissance de la première bulle, puis décroît doucement, puis enfin chute brutalement lors du détachement de la bulle. L'échelle temporelle a été dilatée sur le graphique de droite. Ce dernier montre qu'au moment précis du détachement, le débit change de pente mais est continu. Ainsi le débit juste après le détachement résulte de la décroissance abrupte du débit pendant ce détachement.

Dans les simulations, la pression peut être mesurée de part et d'autre de l'aiguille : à sa base, au niveau de la connexion avec le réservoir, et à sa pointe, au niveau de la bulle. Nous pouvons donc calculer le débit prédit par la loi de Poiseuille Q_b^P :

$$Q_b^P = \frac{\pi r_a^4}{8 \eta_a L_a} \Delta p \quad (7.16)$$

où η_a est la viscosité de l'air, L_a la longueur de l'aiguille et Δp la différence de pression de part et d'autre de l'aiguille. Cette prédiction est comparée au débit mesuré dans

la simulation sur la figure 7.12b : si sur la vue globale (gauche), l'accord semble bon, le détail (droite) montre que l'expression du débit (7.16) ne capture pas le débit au moment exact du détachement. En effet, le rayon du ligament d'air qui joint les deux bulles tend alors vers zéro, donc la pression diverge, conformément à la mesure de pression à la tête de l'aiguille, reportée dans l'insert de la figure 7.12b. Par conséquent, le débit prédit par un écoulement de Poiseuille stationnaire est nettement négatif.

Inertie de l'air contenu l'aiguille. Comme le débit évolue rapidement juste avant le détachement, nous prenons en compte le terme instationnaire dans l'équation de Poiseuille :

$$\rho_a \partial_t u = -\partial_x p + \eta_a \frac{1}{r} \partial_r (r \partial_r u) \quad (7.17)$$

Cette équation est résolue numériquement en prenant comme données d'entrée le signal de pression extrait des simulations. L'accord entre débit qui en découle et le débit mesuré dans les expériences numériques est présenté sur la dilatation temporelle de la figure 7.12b (droite). Le fait que cet accord soit bon, alors que le débit prédit par un écoulement de Poiseuille stationnaire est négatif, a une signification forte. En effet, si le débit lors du détachement était négatif, il n'y aurait jamais de train de bulles, puisque la nouvelle bulle commencerait par se rétracter. Ainsi c'est l'inertie de l'air s'écoulant dans l'aiguille qui retarde la décroissance du débit et qui lui permet d'être positif au moment du détachement.

Conclusion

L'apparition de trains de bulles lorsque de l'air est poussé à travers une aiguille avec une seringue a d'abord été mise en évidence expérimentalement. Ces expériences ont également permis de montrer que la longueur de ces trains de bulles dépendait du volume d'air que contenait la seringue. Un modèle thermodynamique du système, constitué de la bulle et du réservoir, a révélé l'existence d'une barrière énergétique que les bulles devaient franchir pour s'échapper et une modélisation de l'écoulement autour de la bulle a montré que l'énergie cinétique de masse ajoutée pouvait permettre à la bulle de surmonter cette barrière. De plus, une relation empirique a pu être déterminée entre le débit de croissance des bulles, juste après le détachement de la bulle précédente, et le paramètre ω , qui quantifie la perte de surpression du réservoir. Celle-ci mène à une prédiction quantitative du nombre de bulles qui se compare avec succès aux expériences.

Enfin, l'analyse du débit de croissance des bulles attachées à l'aiguille a permis de donner des pistes pour comprendre la valeur de ce débit au moment du détachement. Notamment, il a été montré que ce débit ne pouvait être positif que grâce à l'inertie de l'écoulement d'air dans l'aiguille. Cependant pour prédire sa valeur, il faudrait modéliser le signal de pression qui le génère. Ce signal de pression est dû au resserrement du ligament d'air joignant les deux bulles juste avant sa rupture. Sa résolution est la prochaine étape pour compléter la modélisation de la génération des trains de bulles [80–84].

Conclusion générale

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'impact de l'évaporation sur la stabilité des films liquides de mélanges binaires. L'objectif était d'apporter un éclairage sur l'apparition de défauts à grandes longueurs d'onde lors du séchage de revêtements déposés par voie liquide.

Dans le chapitre 2, nous avons présenté des expériences modèles en étalant des films d'un mélange eau – propylène glycol dans une enceinte à humidité contrôlée. Ces films se désagrégeaient alors spontanément et nous avons montré que cette déstabilisation était d'autant plus rapide que le film liquide était mince. Un modèle analytique a ensuite été développé pour montrer comment l'évaporation de l'eau pouvait induire des gradients de composition et conduire les films à se déstabiliser, rationalisant ainsi les observations expérimentales. Plusieurs régimes ont été mis en évidence en fonction du frein dominant : la diffusion latérale du soluté dans le film, la pression de Laplace ou la gravité. Le modèle a capturé correctement les taux de croissance mesurés dans les expériences sans paramètre ajustable. De plus, il a fourni des pistes pour limiter l'instabilité. Par exemple, le modèle prédit que dans le régime capillaire, le taux de croissance est sublinéaire avec la vitesse d'évaporation. Ainsi, en séchant plus vite, nous pouvons espérer obtenir un revêtement sec avant que l'instabilité n'ait pu se développer significativement.

Dans la gamme de paramètres explorée expérimentalement, le temps de diffusion sur l'épaisseur du film était plus petit que le temps de l'instabilité : l'hypothèse d'homogénéisation immédiate était donc raisonnable. Cependant, en vue d'étendre le modèle à une gamme plus large de paramètres, notamment à des vitesses d'évaporation supérieures, il était nécessaire de revenir sur cette hypothèse et d'élucider les profils de concentration du soluté sur l'épaisseur du film pendant sa déstabilisation. Pour cela une étude numérique a été proposée.

Dans le chapitre 3, des implémentations numériques des éléments physiques moteurs de l'instabilité, l'évaporation et la contrainte Marangoni, ont été détaillées. L'implémentation de l'évaporation s'est composée essentiellement de trois étapes : (i) le maintien de la saturation en vapeur de solvant à l'interface, (ii) le calcul de la vitesse d'évaporation en y mesurant le gradient de vapeur et (iii) la condition de Neumann sur la concentration du soluté qui s'y applique. Pour ajouter les contraintes Marangoni, nous avons utilisé une formulation intégrale de la tension de surface, qui inclut à la fois la pression de Laplace et la contrainte Marangoni. La plupart des aspects de ces implémentations a été testée sur des problèmes simples pour lesquelles des solutions analytiques existent. Couplés à Basilisk, un solveur des équations de Navier-Stokes,

ces ajouts ont permis de réaliser des expériences numériques de la déstabilisation de films en évaporation.

Ces simulations sont présentées dans le chapitre 4 : elles ont notamment mis en évidence un ralentissement de l'instabilité lorsque le temps de diffusion sur l'épaisseur du film n'est plus petit devant le temps de l'instabilité. L'étude du problème simplifié d'un film liquide plan, sans écoulement mais en évaporation, nous a ensuite permis d'élucider la stratification du soluté dans le film. Il a alors été montré que le ralentissement de l'instabilité mesuré dans les expériences numériques était dû à cette stratification : la sur-concentration induite en surface par l'évaporation est d'autant plus importante que le film est épais, ce qui peut compenser les gradients de composition de moyenne qui sont à l'origine de l'instabilité. Cette stratification a été ajoutée au le modèle de lubrification développé au chapitre 2. Le nouveau modèle a capturé les résultats obtenus numériquement sans paramètre ajustable.

Dans le but de se rapprocher des solutions utilisées industriellement, le chapitre 5 a été l'objet d'une étude plus exploratoire sur la stabilité des films de solutions de tensioactifs. Certains tensioactifs, comme le dodécylsulfate de sodium, peuvent conduire le film liquide à se désagréger lors de son évaporation, tandis que d'autres non. Grâce à des mesures de tension de surface dynamique, il a été montré que le temps d'adsorption du tensioactif semblait être un paramètre décisif pour expliquer ces deux comportements. Le modèle de lubrification du chapitre 2 a alors été complété en ajoutant une équation régissant le transport des tensioactifs adsorbés en surface. Ce modèle reste spéculatif, puisqu'il n'a pas été confronté aux expériences durant ce doctorat. Cependant, il révèle deux régimes : un premier où l'instabilité est effectivement limitée par le temps d'adsorption du tensioactif à l'interface et un second où elle est limitée par le transport convectif de surface des tensioactifs adsorbés. Le principal message de cette étude est que pour assurer la stabilité d'un revêtement lors de son séchage, mieux vaut employer un tensioactif lent à s'adsorber.

Alors que les chapitres précédents se concentraient sur la déstabilisation de films lors de leur évaporation, nous nous sommes intéressés dans le chapitre 6 à l'effet miroir : si le contraste de tension de surface est inversée, l'évaporation peut stabiliser un film. Ceci a été illustré dans le cas de bulles placées au sommet d'un bain eau – éthanol, qui peuvent y rester plusieurs minutes avant d'éclater. Ce chapitre a été l'occasion de détailler l'automatisation d'une expérience de bullage avec une carte Red Pitaya dans le but d'obtenir des mesures sur des milliers de bulles. Les distributions de temps de vie obtenues se sont avérées bien décrites par des exponentielles décroissantes, permettant ainsi de définir deux grandeurs statistiques : la moyenne et un temps caractéristique correspondant à la décroissance de l'exponentielle. L'expérience a été arrêtée à cause d'une pollution de l'aquarium. Cependant, les résultats préliminaires indiquaient que le temps moyen et le temps caractéristique de ces distributions augmentaient linéairement avec la fraction d'éthanol sur la gamme explorée, de 4 % à 34 % massique.

L'étude du chapitre 6 s'était heurtée à une seconde difficulté expérimentale : générer des bulles uniques dans un aquarium. En effet en poussant doucement de l'air à travers une aiguille, un train d'une dizaine de bulles peut être généré d'un coup. Ce problème a été adressé dans le dernier chapitre. Des expériences ont d'abord révélé

l'importance du volume d'air contenu dans la seringue de laquelle l'air est poussé. Un modèle thermodynamique a alors permis de mettre en évidence qu'une bulle encore attachée à l'aiguille devait franchir une barrière énergétique avant de s'échapper. Une modélisation simplifiée de l'écoulement autour de la bulle a montré que l'inertie du liquide environnant la nouvelle bulle encore attachée à l'aiguille pouvait lui permettre de surmonter cette barrière énergétique. Associées, ces deux modélisations prédisent l'échappée des bulles observée expérimentalement et numériquement, sans paramètre ajustable. Le nombre de bulles générées lors d'un événement de bullage peut alors être prédit.

Aussi, sur les deux problèmes de bullage en série et de déstabilisation de films en évaporation, la combinaison d'expériences, de simulations numériques et de modélisation a permis de démêler de nombreux effets, de souligner l'importance de certains face à d'autres et ainsi de gagner en compréhension sur ces sujets.

Perspectives

Bullage en série. La loi permettant de prédire le nombre de bulles libérées à chaque événement de bullage repose sur la détermination d'une valeur critique ω_c du paramètre ω , au-delà de laquelle le bullage s'arrête. Cependant, déterminer cette valeur critique n'est possible uniquement grâce à la relation qui semble exister entre le débit de croissance de la nouvelle en fonction du paramètre ω . Ainsi, pour être totalement prédictif, il faudrait comprendre cette relation, qui semble liée à la dynamique du détachement de la bulle précédente.

Temps de vie des bulles. Sachant qu'une bulle au sommet d'un bain d'éthanol pur éclate immédiatement, nous nous attendons à ce que le temps de vie décroît au-delà d'une certaine fraction. L'étude mériterait donc d'être achevée pour déterminer la fraction qui maximise le temps de vie. Un effort de modélisation est aussi nécessaire pour comprendre la dépendance du temps vie avec la composition du bain.

Implémentations numériques. Les implémentations numériques de l'évaporation et des contraintes Marangoni qui ont été développées sont fonctionnelles, cependant plusieurs points d'améliorations ont été soulevés au cours du chapitre 3. Notamment, l'implémentation actuelle des contraintes Marangoni ne peut pas décrire une interface trop courbée. Il serait donc intéressant de trouver un moyen pour jongler entre les fonctions hauteurs horizontale et verticale pour décrire n'importe quelle interface.

Désagrégation de films en évaporation. Ce travail a permis d'apporter un éclairage sur les écoulements générés dans les films en évaporation et sur l'évolution de leur composition. Cependant, nous nous sommes concentrés sur des systèmes modèles et avons éclipsé certains effets physiques. Il reste donc encore du chemin à parcourir avant d'obtenir un modèle prédictif valable dans les procédés industriels. Un premier pas serait de confronter l'extension du modèle aux tensioactifs à une caractérisation expérimentale quantitative et paramétrée de l'instabilité. Ensuite il serait intéressant d'étudier des films qui se solidifient en séchant, en ajoutant des particules ou des polymères, de sorte à pouvoir étudier la compétition entre l'instabilité et la solidification, qui bloque toute future évolution du film. Enfin, comprendre l'effet des écoulements dans l'air surplombant le film semble capital pour concevoir le séchage idéal du film.

Annexe A

Précisions sur le modèle de lubrification

Dans cette annexe, plusieurs compléments sont apportés à la modélisation développée dans le chapitre 2. La première section discute certains choix pour définir la convection et la diffusion. Notamment, la diffusion est définie comme étant l'écart de transport des différentes espèces par rapport au flux convectif induit par l'écoulement. Dans la seconde partie, les bilans de masse et de quantité de mouvement à une interface entre deux fluides sont établis. L'emphase est alors mise sur les écoulements de Stefan qui découlent de la dilatation des espèces lors de leur passage des phases liquide à vapeur.

Sommaire de l'annexe

A.1 Fractions, concentrations et transport	164
A.2 Courants de Stefan & pression de recul	166
A.2.1 Courants de Stefan & vitesse d'évaporation	166
A.2.2 Pression de recul	169

A.1 Fractions, concentrations et transport

Vitesse d'un fluide

Le champ de vitesse d'un fluide correspond au déplacement moyen des espèces qui le compose. Cette moyenne peut être pondérée de différentes façons [85] : par la quantité de matière, par la masse ou par le volume de chacune des espèces. Chaque moyenne correspond donc à une définition différente pour le champ de vitesse. Les quantités associées à la masse sont annotées d'un exposant m, celles à la quantité de matière d'un exposant n et et celles au volume d'un exposant V. Les concentrations sont notées c , les fractions φ , les champs de vitesse \mathbf{u} et les débits surfaciques \mathbf{j} . Les différents vitesses s'écrivent :

$$\begin{aligned} \mathbf{u}^m &= \frac{1}{\rho} \sum_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha}^m & \mathbf{u}^n &= \frac{1}{c^n} \sum_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha}^n & \mathbf{u}^V &= \sum_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha}^V \\ \text{avec } \rho &= \sum_{\alpha} c_{\alpha}^m & c^n &= \sum_{\alpha} c_{\alpha}^m \\ \text{et } \mathbf{j}_{\alpha}^m &= M_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha}^n & \mathbf{j}_{\alpha}^V &= v_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha}^n \end{aligned}$$

où α désigne indistinctement l'une des espèces constituant le fluide, M_{α} sa masse molaire et v_{α} son volume molaire. La concentration associée au volume est un volume par unité de volume, il s'agit donc aussi de la fraction volumique et sa somme sur toutes les espèces vaut l'unité.

Pour chaque espèce, les flux diffusifs $\mathbf{j}_{D,\alpha}$ sont définis comme étant l'écart par rapport à la convection :

$$\mathbf{j}_{D,\alpha}^m = \mathbf{j}_{\alpha}^m - c_{\alpha}^m \mathbf{u}^m \quad \mathbf{j}_{D,\alpha}^n = \mathbf{j}_{\alpha}^n - c_{\alpha}^n \mathbf{u}^n \quad \mathbf{j}_{D,\alpha}^V = \mathbf{j}_{\alpha}^V - \varphi_{\alpha}^V \mathbf{u}^V$$

Avec cette définition, quelle que soit la définition de la vitesse, la somme des flux diffusifs est nécessairement nulle :

$$\sum_{\alpha} \mathbf{j}_{D,\alpha}^m = \mathbf{0} \quad \sum_{\alpha} \mathbf{j}_{D,\alpha}^n = \mathbf{0} \quad \sum_{\alpha} \mathbf{j}_{D,\alpha}^V = \mathbf{0}$$

En revanche, pour une espèce donnée, les différentes définitions du flux diffusif, relatives aux différentes vitesses, ne sont pas équivalentes :

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_{D,\alpha}^m &= \mathbf{j}_{\alpha}^m - c_{\alpha}^m \mathbf{u}^m = M_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha}^n - c_{\alpha}^m \mathbf{u}^m = M_{\alpha} \mathbf{j}_{D,\alpha}^n + c_{\alpha}^m (\mathbf{u}^n - \mathbf{u}^m) \\ \text{donc } \mathbf{j}_{D,\alpha}^m &\neq M_{\alpha} \mathbf{j}_{D,\alpha}^n \end{aligned}$$

Autrement dit, la différence entre le flux diffusif relatif à la masse et le flux diffusif relatif à la quantité de matière n'est pas juste que l'un est un flux massique et l'autre un flux molaire. En effet ils sont chacun définis comme l'écart par rapport à des flux convectifs différents.

L'équation de Navier-Stokes résulte du bilan de quantité de mouvement sur une particule fluide de masse donnée. La vitesse considérée est donc celle pondérée par les *concentrations massiques*. C'est donc cette définition du champ de vitesse que nous avons utilisé au cours de ce travail.

Flux de Fick

Le second principe de la thermodynamique stipule que l'entropie est croissante dans un système isolé. Il en découle que les flux diffusifs vont à l'inverse des gradients de concentration et homogénéisent le milieu. La *loi empirique de Fick* suppose une relation linéaire entre le flux et le gradient de concentration :

$$\mathbf{j}_{D,\alpha}^m = -D_\alpha^c \nabla c_\alpha^m = -D_\alpha^\varphi \rho \nabla \varphi_\alpha^m$$

Utiliser le gradient de *concentration* massique ou de *fraction* massique mène à deux coefficients de diffusion différents, notés ici D_α^c et D_α^φ . À ce stade, rien ne nous empêche de définir le flux diffusif relatif à la vitesse *massique* avec un gradient de concentration ou fraction *molaire*, définissant un nouveau coefficient de diffusion. Notons qu'un coefficient de diffusion est donc relatif à deux choix : par rapport à quelle vitesse (massique, molaire, volumique) et par rapport à quel gradient (concentration massique ou autre, fraction massique ou autre) le flux diffusif est défini.

Mélanges binaires

Pour une mélange binaire, la compensation des flux diffusifs s'écrit :

$$\begin{aligned} D_\alpha^c \nabla c_\alpha^m + D_\beta^c \nabla c_\beta^m = \mathbf{0} \quad \text{donc} \quad (D_\alpha^c - D_\beta^c) \nabla c_\alpha^m = -D_\beta^c \nabla \rho \quad (\text{A.1}) \\ \text{ou} \quad D_\alpha^\varphi \rho \nabla \varphi_\alpha^m + D_\beta^\varphi \rho \nabla \varphi_\beta^m = \mathbf{0} \quad \text{donc} \quad D_\beta^\varphi = D_\alpha^\varphi = D^\varphi \end{aligned}$$

Écrire les flux diffusifs relativement aux fractions présente l'avantage de mener à un coefficient d'inter-diffusion commun pour les deux espèces. Avec un gradient de concentration, la symétrie est perdue. En supposant que les *volumes massiques spécifiques* des deux espèces v_α^m sont constants, c'est-à-dire ne dépendent pas eux-mêmes de la composition, le coefficient de diffusion relatif aux concentrations peut être écrit en fonction de celui relatif aux fractions :

$$D_\alpha^c = \frac{D^\varphi}{1 + c_\alpha^m (v_\alpha^m - v_\beta^m)}$$

Si les volumes massiques des deux espèces sont égaux, tous ces coefficients de diffusion sont égaux. En effet, si les deux espèces ont le même volume massique, la densité ne dépend pas de la composition, donc le gradient de masse volumique de l'équation (A.1) est nul et la symétrie est retrouvée.

Thermomécanique des milieux continus

La thermomécanique des milieux continus encourage une écriture du flux de diffusion relatif à la fraction plutôt qu'à la concentration. En effet, tout comme pour l'équation Navier-Stokes, les bilans thermodynamiques sont appliqués à une particule de fluide de masse donnée [86]. Rappporter la différentielle de l'énergie interne à une masse donnée permet de faire apparaître la fraction massique comme la variable conjuguée au *potentiel chimique*, dont le flux diffusif découle. Comme expliqué au chapitre 4, l'énergie interne est une grandeur extensive, fonction de trois grandeurs extensives :

l'entropie S , le volume V , and les quantités de matière N_α . Des noms et des notations sont donnés aux dérivées premières : la température T , le pression p et le potentiel chimique μ_α .

$$T = \partial_S U, \quad p = -\partial_V U, \quad \mu_\alpha = \partial_{N_\alpha} U$$

$$dU = T dS - p dV + \sum_\alpha \mu_\alpha dN_\alpha$$

Rapporté à une particule de fluide de masse fixée δm , cette différentielle s'écrit :

$$de = T ds - p d\left(\frac{1}{\rho}\right) + \sum_\alpha \mu_\alpha^m d\varphi_\alpha^m$$

$$\text{avec } e = \frac{U}{\delta m}, \quad s = \frac{S}{\delta m} \quad \text{et} \quad \mu_\alpha^m = \frac{\mu_\alpha}{M_\alpha}$$

où e , s et μ_α^m sont respectivement l'énergie interne, l'entropie et le potentiel chimique *massique*.

Bilan

Pour ces raisons, dans ce travail, nous pondérons les champs de vitesse par la masse et définissons les coefficients de diffusion relativement à ce champ de vitesse et à la fraction massique, en abandonnant les m en exposant. Cependant, cela ne veut pas dire que c'est le *bon* coefficient de diffusion. Dans tous les cas, le flux de Fick est une linéarisation, dont le coefficient de proportionnalité dépend du point de fonctionnement.

A.2 Courants de Stefan & pression de recul

En s'évaporant, le solvant se dilate, ce qui génère un écoulement dans la vapeur, appelé *courant de Stefan* [41], comme schématisé sur la figure A.1a. Ce courant a deux effets. Il participe à l'évacuation de la vapeur au loin de la surface du liquide et ajoute donc un terme convectif dans la vitesse d'évaporation. Ces courants correspondent aussi à des flux de quantité de mouvement à l'interface et induisent une pression supplémentaire dans le liquide, appelée *pression de recul*. Cette annexe établit des expressions simples pour la vitesse d'évaporation, les courants de Stefan et la pression de recul à partir de bilans de masse et de quantité de mouvement au niveau de l'interface.

A.2.1 Courants de Stefan & vitesse d'évaporation

Bilan de masse à l'interface

Le bilan de matière sur un volume de contrôle autour d'un élément d'interface, comme représenté sur la figure A.1b, montre que les flux de masses de part et d'autres doivent de compenser pour chaque espèce α [48] :

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_{l,\alpha} - c_{l,\alpha} \mathbf{v}_I &= \mathbf{j}_{a,\alpha} - c_{a,\alpha} \mathbf{v}_I \quad \text{avec} \quad \mathbf{j}_\alpha = c_\alpha \mathbf{u} + \mathbf{j}_\alpha^D \\ c_{l,\alpha} (\mathbf{u}_l - \mathbf{v}_I) + \mathbf{j}_{l,\alpha}^D &= c_{a,\alpha} (\mathbf{u}_a - \mathbf{v}_I) + \mathbf{j}_{a,\alpha}^D \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

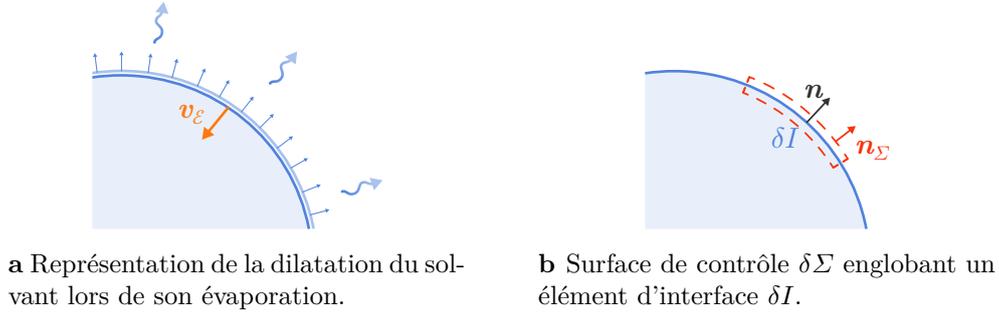


Figure A.1 Écoulements de Stefan.

où c_{α} et \mathbf{j}_{α} sont des concentrations et flux massiques, \mathbf{v}_{Γ} la vitesse de l'interface et où les exposants ℓ et a indiquent les quantités évaluées du côté du liquide et de l'air respectivement.

Vitesse d'évaporation

Nous supposons qu'un seul composé est présent à la fois dans les deux phases : le solvant, que nous notons s . L'équation (A.2) est sommée sur tous les composants du liquide :

$$\rho_{\ell} (\mathbf{u}_{\ell} - \mathbf{v}_{\Gamma}) = c_{a,s} (\mathbf{u}_a - \mathbf{v}_{\Gamma}) + \mathbf{j}_{a,s}^D \quad (\text{A.3})$$

Par définition, les flux diffusifs se compensent mutuellement dans le liquide, comme expliqué dans la section A.1. Nous définissons la vitesse d'évaporation $\mathbf{v}_{\mathcal{E}}$ comme l'écart entre la vitesse de l'interface et la vitesse du liquide :

$$\mathbf{v}_{\mathcal{E}} = \mathbf{v}_{\Gamma} - \mathbf{u}_{\ell} \quad \text{donc} \quad \mathbf{v}_{\mathcal{E}} = -\frac{c_{a,s}}{\rho_{\ell} - c_{a,s}} (\mathbf{u}_a - \mathbf{u}_{\ell}) - \frac{1}{\rho_{\ell} - c_{a,s}} \mathbf{j}_{a,s}^D \quad (\text{A.4})$$

La vitesse d'évaporation fait apparaître la différence de vitesse à l'interface entre l'air et le liquide $\mathbf{u}_a - \mathbf{u}_{\ell}$. En effet, la transformation du liquide, très dense, en vapeur, peu dense, induit un saut de vitesse et un écoulement dans la vapeur, appelé *courant de Stefan*. La vitesse d'évaporation correspond directement à la quantité de solvant qui quitte l'interface sous forme vapeur. L'expression (A.4) montre que ce flux de vapeur fait apparaître les deux moyens de transport : la convection, grâce aux courants de Stefan, et la diffusion.

Amplitude des courants de Stefan

La vapeur de solvant s'évacue par diffusion, mais la diffusion est essentiellement un échange de molécules : l'*excès global de gaz* résultant de l'évaporation ne peut pas être évacué par diffusion et c'est cet excès global qui est à l'origine des courants de Stefan. L'équation (A.2) est donc à nouveau sommée, cette fois sur tous les composés, du liquide et de l'air, afin de faire disparaître toute diffusion :

$$\rho_{\ell} (\mathbf{u}_{\ell} - \mathbf{v}_{\Gamma}) = \rho_a (\mathbf{u}_a - \mathbf{v}_{\Gamma}) \quad (\text{A.5})$$

$$\text{donc} \quad \mathbf{u}_a - \mathbf{u}_{\ell} = - (r_{\rho} - 1) \mathbf{v}_{\mathcal{E}} \quad \text{avec} \quad r_{\rho} = \frac{\rho_{\ell}}{\rho_a} \quad (\text{A.6})$$

où r_ρ est le rapport de densité entre le liquide et l'air.

Divergence du champ de vitesse

Les courants de Stefan correspondent à un saut de vitesse à l'interface. Localement, la divergence du champ de vitesse n'est donc pas nulle [48, 51]. L'expression de la divergence du champ de vitesse peut être reliée à la vitesse d'évaporation en l'intégrant sur un volume de contrôle Ω enserrant un élément d'interface δI , comme représenté sur la figure A.1b :

$$\iiint_{\Omega} \nabla \cdot \mathbf{u} \, dV = \oiint_{\Sigma} \mathbf{u} \cdot \mathbf{n}_{\Sigma} \, dS$$

où Σ est la surface du volume Ω et \mathbf{n}_{Σ} la normale à cette surface, orientée vers l'extérieure. L'intégrale sur la surface Σ est décomposée entre une intégrale côté liquide et une côté air, puis en faisant tendre le volume Ω vers zéro tout en englobant l'interface, l'intégrale sur la surface s'écrit alors :

$$\oiint_{\Sigma} \mathbf{u} \cdot \mathbf{n}_{\Sigma} \, dS = \iint_{\Sigma_{\ell}} \mathbf{u}_{\ell} \cdot \mathbf{n}_{\Sigma} \, dS + \iint_{\Sigma_{\text{a}}} \mathbf{u}_{\text{a}} \cdot \mathbf{n}_{\Sigma} \, dS \quad (\text{A.7})$$

$$= \iint_{\delta I} (\mathbf{u}_{\text{a}} - \mathbf{u}_{\ell}) \cdot \mathbf{n} \, dS \quad (\text{A.8})$$

Ainsi localement :

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = (\mathbf{u}_{\text{a}} - \mathbf{u}_{\ell}) \cdot \mathbf{n} \delta_{\text{S}}(x_{\text{I}}) \quad (\text{A.9})$$

où $\delta_{\text{S}}(x_{\text{I}})$ est un Dirac surfacique sur l'interface. Cette dernière équation, écrite en fonction de la vitesse d'évaporation en utilisant l'expression du saut de vitesse (A.6), conduit à :

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = -(r_\rho - 1) v_{\mathcal{E}} \cdot \mathbf{n} \delta_{\text{S}}(x_{\text{I}}) \quad (\text{A.10})$$

Courants de Stefan contre diffusion

En injectant l'expression des courants de Stefan (A.6) dans celle de la vitesse d'évaporation (A.4), la vitesse d'évaporation peut-être exprimée en fonction de la diffusion uniquement, tout en prenant en compte les écoulements de Stefan :

$$v_{\mathcal{E}} = -\frac{1}{\rho_{\ell}(1 - \varphi_{\text{a,s}})} \mathbf{j}_{\text{a,s}}^{\text{D}} \quad (\text{A.11})$$

À l'ébullition, la pression de vapeur saturante d'un liquide pur en ébullition vaut la pression atmosphérique : juste à la surface du liquide, l'air est uniquement constitué de vapeur de solvant. Autrement dit, la fraction de vapeur saturante vaut l'unité et l'expression (A.11) diverge, ce qui signifie que la vitesse d'évaporation devient grande devant la contribution diffusive : la contribution des écoulement de Stefan devient importante. En revanche, loin de l'ébullition, par exemple de l'eau à température ambiante, la pression de vapeur saturante vaut 2,3 kPa, ce qui revient à une fraction massique de 1,5 %, petite devant l'unité. La vitesse de l'évaporation se réduit alors à l'expression utilisée dans le modèle en lubrification du chapitre 2.

Nous pouvons distinguer dans l'expression (A.4) de la vitesse d'évaporation, la contribution des courants de Stefan $\mathbf{v}_{\mathcal{E}}^{\text{S}}$ et celle de la diffusion $\mathbf{v}_{\mathcal{E}}^{\text{D}}$:

$$\mathbf{v}_{\mathcal{E}} = \mathbf{v}_{\mathcal{E}}^{\text{S}} + \mathbf{v}_{\mathcal{E}}^{\text{D}} \quad \text{avec} \quad \mathbf{v}_{\mathcal{E}}^{\text{S}} = -\frac{c_{\text{a,s}}}{\rho_{\ell} - c_{\text{a,s}}} (\mathbf{u}_{\text{a}} - \mathbf{u}_{\ell}) \quad \text{et} \quad \mathbf{v}_{\mathcal{E}}^{\text{D}} = -\frac{1}{\rho_{\ell} - c_{\text{a,s}}} \mathbf{j}_{\text{a,s}}^{\text{D}}$$

ainsi $\frac{\mathbf{v}_{\mathcal{E}}^{\text{S}}}{\mathbf{v}_{\mathcal{E}}} = \frac{r_{\rho} - 1}{r_{\rho} - \varphi_{\text{a,s}}} \varphi_{\text{a,s}} \approx \varphi_{\text{a,s}}$ car $r_{\rho} \gg 1 > \varphi_{\text{a,s}}$

La contribution des écoulements de Stefan dans la vitesse d'évaporation est directement *égale* à la fraction de vapeur de solvant à l'interface.

A.2.2 Pression de recul

Bilan de quantité de mouvement à l'interface

Le bilan de quantité de mouvement sur un élément de volume Ω , qui englobe un élément d'interface δI , équilibre la variation de quantité de mouvement de Ω avec les forces qui s'y exercent, les flux entrants et sortants et les contraintes $\boldsymbol{\sigma}$ qui s'appliquent sur la frontière Σ du volume de contrôle :

$$\begin{aligned} \partial_t \iiint_{\Omega} \rho \mathbf{u} \, dV &= \iiint_{\Omega} [\mathbf{f} + (\nabla_{\text{S}} \gamma - \gamma \kappa \mathbf{n}) \delta_{\text{S}}(\mathbf{x}_{\text{I}})] \, dV \\ &\quad - \iint_{\Sigma} \rho \mathbf{u} (\mathbf{u} - \mathbf{v}_{\text{I}}) \cdot \mathbf{n}_{\Sigma} \, dS + \iint_{\Sigma} \boldsymbol{\sigma} \mathbf{n}_{\Sigma} \, dS \end{aligned}$$

où \mathbf{f} sont toutes les forces volumiques comme la gravité, $\delta_{\text{S}}(\mathbf{x}_{\text{I}})$ un Dirac surfacique sur l'interface, \mathbf{n} la normale à l'interface, orientée du liquide vers l'air, et \mathbf{n}_{Σ} la normale à surface de contrôle, orientée vers l'extérieur, comme schématisé sur A.1b. La courbure κ est définie comme la divergence de la normale \mathbf{n} avec un signe positif $\kappa = \nabla \cdot \mathbf{n}$, de sorte que la courbure d'une goutte est positive.

Continuité de la contrainte

Faire tendre le volume de contrôle vers zéro permet de trouver la *continuité des contraintes* :

$$[\boldsymbol{\sigma}_{\ell} \mathbf{n} - \rho_{\ell} \mathbf{u}_{\ell} (\mathbf{u}_{\ell} - \mathbf{v}_{\text{I}}) \cdot \mathbf{n}] - [\boldsymbol{\sigma}_{\text{a}} \mathbf{n} - \rho_{\text{a}} \mathbf{u}_{\text{a}} (\mathbf{u}_{\text{a}} - \mathbf{v}_{\text{I}}) \cdot \mathbf{n}] = -\gamma \kappa \mathbf{n} + \nabla_{\text{S}} \gamma$$

Le bilan de masse (A.5), l'expression des courants de Stefan (A.6) et la décomposition de la vitesse de l'interface $\mathbf{v}_{\text{I}} = \mathbf{v}_{\ell} + \mathbf{v}_{\mathcal{E}}$ permettent de simplifier la continuité de la contrainte :

$$(\boldsymbol{\sigma}_{\ell} - \boldsymbol{\sigma}_{\text{a}}) \mathbf{n} + \left(\frac{1}{\rho_{\text{a}}} - \frac{1}{\rho_{\ell}} \right) (\rho_{\ell} v_{\mathcal{E}})^2 \mathbf{n} = -\gamma \kappa \mathbf{n} + \nabla_{\text{S}} \gamma \quad (\text{A.12})$$

Pour un fluide incompressible, le tenseur des contraintes se décompose en deux termes, la pression p et la contrainte visqueuse $\boldsymbol{\sigma}_{\eta}$: $\boldsymbol{\sigma} = -p \mathbf{1} + \boldsymbol{\sigma}_{\eta}$. $\mathbf{1}$ est la matrice identité.

Surpression dans la phase liquide

La continuité de la contrainte (A.12) est projeté sur la normale à l'interface pour donner la surpression dans le liquide :

$$p_\ell - p_a = \gamma \kappa + \left(\frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_\ell} \right) (\rho_\ell v_\mathcal{E})^2 + \mathbf{n} (\boldsymbol{\sigma}_{\eta,\ell} - \boldsymbol{\sigma}_{\eta,a}) \mathbf{n}$$

Cette expression fait apparaître la pression de Laplace, le saut de contrainte visqueuse normale et un terme dû au changement de phase, appelé *pression de recul* p_R :

$$p_R = \left(\frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_\ell} \right) (\rho_\ell v_\mathcal{E})^2 \approx \frac{1}{\rho_a} (\rho_\ell v_\mathcal{E})^2 \quad (\text{A.13})$$

Comme le transfert de masse $\rho_\ell v_\mathcal{E}$ apparaît au carré, le signe de la pression de recul ne dépend pas du sens du changement de phase : qu'il s'agisse d'évaporation ou de condensation, le changement de phase induit toujours une *surpression dans la phase la plus dense*.

Annexe B

Diffusion et interfaces mobiles

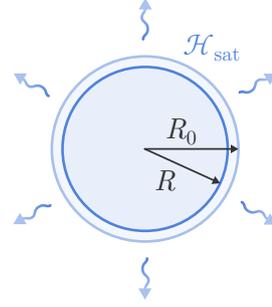
Dans cette annexe, plusieurs problèmes qui se ramènent à la résolution de l'équation de la diffusion avec une frontière mobile sont considérés : l'évaporation d'une goutte suspendue dans une atmosphère sèche, l'évaporation d'un film plan d'un liquide pur, le profil de concentration dans l'épaisseur d'un film qui resterait stable.

Sommaire de l'annexe

B.1	Goutte suspendue dans l'atmosphère	172
B.1.1	Une goutte dans l'univers	172
B.1.2	L'infini à distance finie	174
B.1.3	Une goutte bien mélangée	174
B.2	Évaporation d'un film liquide pur	176
B.3	Profil de concentration dans un film en évaporation	178
B.3.1	Problème minimal : interface fixe	178
B.3.2	Problème simplifié : interface mobile	180

B.1 Goutte suspendue dans l'atmosphère

L'évaporation d'une goutte d'eau en suspension dans une atmosphère immobile, c'est-à-dire sans écoulement, a été comprise et modélisée analytiquement par Maxwell puis Langmuir [42, 43]. Dans un premier temps nous reprenons leur résolution, ensuite nous envisageons deux variantes : l'une en plaçant la condition sur l'humidité à distance finie, l'autre en considérant l'évaporation d'un mélange.



B.1.1 Une goutte dans l'univers

Flux et bilans de masse

Le flux diffusif de vapeur de solvant $\mathbf{j}_{D,s}$ est supposé suivre la loi de Fick :

$$\mathbf{j}_{D,s} = -D_{a,s} \nabla c_{a,s}$$

où $D_{a,s}$ est le coefficient de diffusion de la vapeur de solvant et $c_{a,s}$ sa concentration massique. En utilisant la symétrie sphérique du système, le flux diffusif s'écrit :

$$j_{D,s} = -D \partial_r c_{a,s}$$

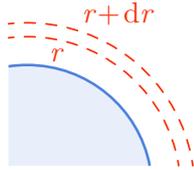


Figure B.1 Volume de contrôle dans la vapeur en forme de coque sphérique concentrique avec la goutte, entre r et $r + dr$.

Un bilan de matière dans l'air sur une coque sphérique comprise entre r et $r + dr$, comme représenté sur la figure B.1, donne :

$$\begin{aligned} r^2 \partial_t c_{a,s} &= -\partial_r (r^2 j) \\ \text{donc } r^2 \partial_t c_{a,s} &= D \partial_r (r^2 \partial_r c_{a,s}) \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

c'est-à-dire l'équation de la diffusion en coordonnée et symétrie sphérique.

Par ailleurs, à la surface de la goutte, le recul de l'interface compense le flux de masse diffusif :

$$\rho_l d_t R = -j_{D,s}(R, t) \quad \text{donc} \quad \rho_l d_t R = D_{a,s} \partial_r c_{a,s}|_R$$

Nous supposons qu'à l'interface, la vapeur est en équilibre avec son liquide et donc à la concentration de saturation c_{sat}^* . L'équation ci-dessus est exprimée en humidité

relative \mathcal{H} :

$$d_t R = D_{a,s} \text{Pe}_a \partial_r \mathcal{H}|_R \quad \text{avec} \quad \text{Pe}_a \equiv \frac{c_{\text{sat}}^*}{\rho_l} \quad \text{et} \quad \mathcal{H} \equiv \frac{c_{a,s}}{c_{\text{sat}}^*} \quad (\text{B.2})$$

en faisant apparaître Pe_a qui correspond à la fois au rapport de la concentration massique de saturation du solvant par la masse volumique du liquide et au nombre de Péclet qui compare le recul de l'interface à la diffusion de vapeur.

Régime quasi-permanent

En pratique, le nombre de Péclet Pe_a est très petit. Par exemple, la concentration de saturation de l'eau à température ambiante est de $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ kg/m}^3$ alors que la masse volumique de l'eau liquide est de 10^3 kg/m^3 , le nombre de Péclet vaut donc $1,7 \cdot 10^{-5}$, indépendamment de la taille de la goutte. Cela signifie que l'évaporation est très lente devant la diffusion à l'échelle de la goutte, cela peut se voir en écrivant l'équation (B.2) en loi d'échelle :

$$\frac{R}{\tau_{\mathcal{E}}} \sim D_{a,s} \text{Pe}_a \frac{\Delta \mathcal{H}}{R} \quad \text{donc} \quad \tau_{\mathcal{E}} \sim \frac{\tau_{D,a}}{\text{Pe}_a \Delta \mathcal{H}} < \frac{\tau_{D,a}}{\text{Pe}_a} \quad \text{avec} \quad \tau_{D,a} \equiv \frac{R_0^2}{D_{a,s}}$$

où $\tau_{D,a}$ est le temps de diffusion de la vapeur dans l'air sur l'échelle de la goutte et $\Delta \mathcal{H}$ la différence entre l'humidité à la surface de la goutte, c'est-à-dire 1, et l'humidité à l'infini, c'est-à-dire 0 pour une atmosphère sèche. Ainsi, la diffusion plus rapide que l'évaporation d'un facteur Pe_a . Autrement dit, le profil de vapeur autour de la goutte s'ajuste instantanément lorsque la goutte rétrécit. Cela justifie la recherche d'un régime quasi-permanent à l'équation de la diffusion (B.1) :

$$\partial_r (r^2 \partial_r \mathcal{H}) \approx 0 \quad (\text{B.3})$$

L'équation peut alors s'intégrer sans astuce, avec les conditions aux limites suivantes : saturation à l'interface et valeur fixe à l'infini.

$$\mathcal{H}(R) = 1 \quad \text{et} \quad \lim_{r \rightarrow +\infty} \mathcal{H} = \mathcal{H}_{\infty}$$

La solution quasi-permanente s'écrit :

$$\mathcal{H}(r) = \mathcal{H}_{\infty} + \Delta \mathcal{H} \frac{R}{r} \quad \text{avec} \quad \Delta \mathcal{H} = 1 - \mathcal{H}_{\infty} \quad (\text{B.4})$$

Évolution temporelle et temps d'évaporation

L'expression du recul de l'interface (B.2) donne l'évolution du rayon de la goutte :

$$d_t R^2 = -2 D_{a,s} \text{Pe}_a \Delta \mathcal{H} \quad \text{donc} \quad R(t)^2 = R_0^2 - 2 D_{a,s} \text{Pe}_a \Delta \mathcal{H} t \quad (\text{B.5})$$

Le temps total d'évaporation $\tau_{\mathcal{E}}$ s'écrit donc :

$$\tau_{\mathcal{E}} = \frac{\tau_{D,a}}{2 \text{Pe}_a \Delta \mathcal{H}} \quad \text{avec} \quad \tau_{D,a} \equiv \frac{R_0^2}{D_{a,s}} \quad \text{ainsi} \quad \frac{\tau_{D,a}}{\tau_{\mathcal{E}}} < 2 \text{Pe}_a \ll 1$$

La comparaison estimée en loi d'échelle au paragraphe précédent est confirmée ici : le recul de l'interface peut effectivement être supposé infiniment lent devant la diffusion de la vapeur.

Intuitivement, nous pourrions nous attendre à ce que la perte de volume de la goutte \dot{V} soit proportionnelle à sa surface S : $\dot{V} \propto S$, car c'est sa surface d'échange avec la vapeur. Ce raisonnement mène un temps d'évaporation linéaire avec le rayon de la goutte : $\tau_{\mathcal{E}} \propto R$. La modélisation de Maxwell, reproduite dans cette annexe, permet de comprendre pourquoi le temps d'évaporation de la goutte évolue comme le carré du rayon. Cela vient du fait que la vitesse d'évaporation $v_{\mathcal{E}}$ elle-même va comme l'inverse du rayon, donc la perte de volume est linéaire avec le rayon : $\dot{V} \sim v_{\mathcal{E}} S \propto R$, donc $\tau_{\mathcal{E}} \propto R^2$.

B.1.2 L'infini à distance finie

La résolution du problème est reprise en déplaçant la condition sur l'humidité \mathcal{H}_{∞} de l'infini à une distance finie, en $r = R_{\infty}$. La résolution reste essentiellement inchangée, il suffit d'appliquer la nouvelle condition lors de l'intégration de l'équation de la diffusion quasi-permanente (B.3) :

$$\mathcal{H}(R) = 1 \quad \text{et} \quad \mathcal{H}(R_{\infty}) = \mathcal{H}_{\infty}$$

La nouvelle solution quasi-permanente s'écrit :

$$\mathcal{H}(r) = \mathcal{H}_{\infty} + \frac{\Delta\mathcal{H}}{R_{\infty} - R} R \left(\frac{R_{\infty}}{r} - 1 \right) \xrightarrow{R_{\infty} \rightarrow \infty} \mathcal{H}_{\infty} + \Delta\mathcal{H} \frac{R}{r} \quad (\text{B.6})$$

La solution (B.4) est bien retrouvée en faisant tendre R_{∞} vers l'infini.

L'évolution du rayon de la goutte est obtenue à partir du bilan de masse à l'interface (B.2) :

$$\begin{aligned} d_t R &= D_{a,s} \text{Pe}_a \partial_r \mathcal{H}|_R = -D_{a,s} \text{Pe}_a \frac{\Delta\mathcal{H}}{R_{\infty} - R} \frac{R_{\infty}}{R} \\ \text{donc} \quad \left(1 - \frac{R}{R_{\infty}}\right) R d_t R &= -D_{a,s} \text{Pe}_a \Delta\mathcal{H} \\ \text{ainsi} \quad R^2 \left(1 - \frac{2}{3} \frac{R}{R_{\infty}}\right) &= R_0^2 \left(1 - \frac{2}{3} \frac{R_0}{R_{\infty}}\right) - 2 D_{a,s} \text{Pe}_a \Delta\mathcal{H} t \quad (\text{B.7}) \end{aligned}$$

En faisant tendre R_{∞} vers l'infini, la loi de Maxwell (B.5) est retrouvée. Le temps d'évaporation est raccourci, ce qui n'est pas étonnant car les gradients de vapeur sont plus forts :

$$\tau_{\mathcal{E}} = \frac{\tau_{D,a}}{2 \text{Pe}_a \Delta\mathcal{H}} \left(1 - \frac{2}{3} \frac{R_0}{R_{\infty}}\right)$$

B.1.3 Une goutte bien mélangée

La résolution du problème est reprise à nouveau en considérant cette fois l'évaporation d'une goutte d'un mélange contenant un solvant volatil et un soluté non volatil. Cependant, nous supposons que la goutte est bien mélangée, c'est à dire que la fraction

massique de soluté à la surface de la goutte $\varphi(R)$ est égale à la concentration moyenne $\bar{\varphi}$. Nous supposons aussi que la loi de Raoult (2.8) est valable, ainsi :

$$\mathcal{H}(R) = \mathcal{H}_{\text{sat}}[\varphi(R)] \approx \mathcal{H}_{\text{sat}}(\bar{\varphi}) \approx \frac{1 - \bar{\varphi}}{1 + (\mu - 1)\bar{\varphi}} \quad \text{avec} \quad \mu \equiv \frac{M_s}{M}$$

où M et M_s sont les masses molaires du soluté et du solvant, et μ leur rapport. Pour un mélange de deux espèces de même masse molaire, la loi se simplifie :

$$\mathcal{H}(R) = 1 - \bar{\varphi}$$

Conservation du soluté

La concentration moyenne du soluté est donnée par la conservation du soluté :

$$\bar{\varphi} m = m_0 \varphi_0$$

où m est la masse de la goutte, m_0 sa masse initiale et φ_0 la fraction massique initiale de soluté. Or la masse perdue correspond à l'évaporation du solvant :

$$m = m_0 - \frac{4}{3} \pi \rho_s (R_0^3 - R^3)$$

où ρ_s est la masse volumique du solvant. Ainsi la fraction moyenne de soluté se déduit du rayon R de la goutte :

$$\bar{\varphi}(R) = \frac{\varphi_0}{1 - \frac{\rho_s}{\rho_0} \left[1 - \left(\frac{R}{R_0} \right)^3 \right]}$$

où ρ_0 est la masse volumique initiale de la goutte. Pour un mélange de deux espèces de même masse volumique cette expression se simplifie :

$$\bar{\varphi}(R) = \varphi_0 \left(\frac{R_0}{R} \right)^3$$

Profil de vapeur et vitesse d'évaporation

Les profils de vapeur sont toujours donnés par l'expression (B.6), mais dans laquelle l'écart d'humidité $\Delta\mathcal{H}$ vaut :

$$\Delta\mathcal{H} = \mathcal{H}(\bar{\varphi}) - \mathcal{H}_\infty$$

Par transitivité, $\Delta\mathcal{H}$ est donc fonction de R . Dans le cas général, cette fonction est compliquée, mais dans le cas d'un mélange de deux espèces de mêmes masses molaire et volumique, elle se simplifie :

$$\Delta\mathcal{H} = 1 - \bar{\varphi} - \mathcal{H}_\infty = 1 - \varphi_0 \left(\frac{R_0}{R} \right)^3 - \mathcal{H}_\infty$$

L'évolution temporelle du rayon est toujours donnée par le bilan de masse à l'interface (B.2) :

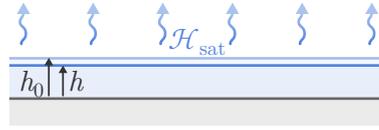
$$v_{\mathcal{E}} = -d_t R = -D_{a,s} \text{Pe}_a \partial_r \mathcal{H}|_R = D_{a,s} \text{Pe}_a \frac{\Delta\mathcal{H}(R)}{R_\infty - R} \frac{R_\infty}{R} \quad (\text{B.8})$$

L'évaporation s'arrête lorsque l'humidité de saturation à la surface de la goutte est égale à celle en R_∞ . Dans le cas simple de deux espèces de mêmes masses molaire et volumique, l'évaporation s'arrête lorsque le rayon de la goutte vaut R_f :

$$R_f = R_0 \left(\frac{\varphi_0}{1 - \mathcal{H}_\infty} \right)^{1/3} \quad (\text{B.9})$$

B.2 Évaporation d'un film liquide pur

Cette section propose une résolution analytique de l'évaporation d'un film dans une atmosphère immobile, c'est-à-dire sans écoulement, et relativement sèche.



Flux et bilans de matière

Comme dans le modèle précédent, nous supposons que le flux diffusif de vapeur suit la loi de Fick :

$$\mathbf{j}_{D,s} = -D_{a,s} \nabla c_{a,s}$$

ou en utilisant la symétrie et les invariances du système, ce flux s'écrit :

$$j_{D,s} = -D_{a,s} \partial_y c_{a,s}$$

Un bilan de matière dans l'air donne :

$$\partial_t c_{a,s} = -\partial_y j_{D,s} \quad \text{donc} \quad \partial_t \mathcal{H} = D_{a,s} \partial_y^2 \mathcal{H} \quad \text{avec} \quad \mathcal{H} \equiv \frac{c_{a,s}}{c_{\text{sat}}^*} \quad (\text{B.10})$$

c'est-à-dire l'équation de la diffusion à une dimension.

Un bilan de masse à la surface du film donne la vitesse de recul de l'interface :

$$\rho_\ell d_t h = -j_{D,s}(h, t) \quad \text{donc} \quad d_t h = D_{a,s} \text{Pe}_a \partial_y \mathcal{H} \Big|_h \quad \text{avec} \quad \text{Pe}_a \equiv \frac{c_{\text{sat}}^*}{\rho_\ell} \quad (\text{B.11})$$

Lois d'échelle

Une analyse en loi d'échelle l'équation (B.10) encourage à poser la variable de similitude x :

$$(y - h)^2 \sim D_{a,s} t \quad \text{encourage à poser} \quad x = \frac{y - h}{\sqrt{D_{a,s} t}}$$

La variable de similitude x (B.2) est peu commode à utiliser car elle dépend implicitement du temps à travers l'épaisseur h . Cependant, l'analyse en loi d'échelle l'équation (B.11) donne quant à elle une forme pour l'épaisseur h :

$$h_0 - h \sim \text{Pe}_a \sqrt{D_{a,s} t} \quad \text{encourage à poser} \quad h = h_0 - \alpha(x) \sqrt{D_{a,s} t} \quad (\text{B.12})$$

or l'épaisseur h ne peut dépendre de y donc elle ne peut pas dépendre de la variable de similitude x . Ainsi α est une constante. Insérer cette expression de h dans la variable de similitude x (B.2) permet de simplifier son expression et incite à poser une nouvelle variable ξ :

$$x = \frac{y - h_0}{\sqrt{D_{a,s} t}} + \alpha \quad \text{encourage à poser} \quad \xi = x - \alpha = \frac{y - h_0}{\sqrt{D_{a,s} t}} \quad (\text{B.13})$$

Ainsi, l'analyse en lois d'échelle des équations a permis de mettre en évidence une variable de similitude ξ qui ne fait intervenir le temps qu'explicitement dans une racine, grâce au fait que l'épaisseur elle-même varie comme la racine du temps. Cette variable de similitude ξ va permettre de simplifier l'équation de la diffusion et de la résoudre sans approximation supplémentaire. Cela n'aurait pas été le cas avec la variable de similitude x qui fait intervenir le temps implicitement à travers l'épaisseur h . Le calcul n'aurait pu être poursuivi qu'au prix d'approximations.

Résolution

La variable de similitude ξ (B.13) est injectée dans l'équation de diffusion (B.10) :

$$\mathcal{H}'' + \frac{\xi}{2} \mathcal{H}' = 0 \quad (\text{B.14})$$

L'équation obtenue est une équation différentielle ordinaire du premier ordre sur la fonction \mathcal{H}' de la seule variable ξ . Elle se résout simplement :

$$\mathcal{H}'(\xi) = A e^{-\frac{\xi^2}{4}} \quad \text{et} \quad \mathcal{H}(\xi) = \int_0^\xi \mathcal{H}' d\eta = A \int_0^\xi e^{-\frac{\eta^2}{4}} d\eta + B$$

où A et B sont des constantes d'intégration. Le premier terme s'écrit sous la forme d'une fonction erreur, notée erf :

$$\mathcal{H}(\xi) = A \sqrt{\pi} \operatorname{erf}\left(\frac{\xi}{2}\right) + B \quad \text{avec} \quad \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$$

Les conditions aux limites sont utilisées pour déterminer les constantes d'intégration. Pour cela, il est plus pratique de revenir à la variable de similitude x (B.2), car une des conditions est sur l'interface, en h et non en h_0 :

$$\text{avec} \quad \mathcal{H}(x=0) = 1 \quad \text{et} \quad \lim_{x \rightarrow +\infty} \mathcal{H} = \mathcal{H}_\infty, \quad \mathcal{H}(x) = 1 - \Delta \mathcal{H} \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{x-\alpha}{2}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\alpha}{2}\right)}$$

Il reste à déterminer la constante α . L'expression de h (B.12) est injectée dans l'équation de recul de l'interface (B.11) en utilisant la variable de similitude x :

$$\alpha = -2 \sqrt{\frac{t}{D_{a,s}}} d_t h = -2 \operatorname{Pe} \mathcal{H}'(0) \quad \text{donc} \quad \alpha = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \operatorname{Pe}_a \Delta \mathcal{H} \frac{e^{-\alpha^2}}{1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \quad (\text{B.15})$$

La constante α ne peut pas être déterminée analytiquement, mais elle peut l'être numériquement. Elle se trouve être petite, ce qui se voit déjà avec l'équation (B.15),

car le paramètre Pe_a est tout petit. Nous pouvons donc faire un développement au premier ordre de cette équation :

$$\alpha \underset{0}{\approx} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \text{Pe}_a \Delta \mathcal{H} \quad \text{donc} \quad h \underset{0}{\approx} h_0 - 2 \text{Pe}_a \Delta \mathcal{H} \sqrt{\frac{D_{a,s} t}{\pi}} \quad (\text{B.16})$$

Le temps d'évaporation complet du film $\tau_{\mathcal{E}}$ vaut donc :

$$\tau_{\mathcal{E}} \underset{0}{\approx} \frac{\pi \tau_{D,a}}{4 (\text{Pe}_a \Delta \mathcal{H})^2} \quad \text{avec} \quad \tau_{D,a} \equiv \frac{h_0^2}{D_{a,s}} \quad \text{ainsi} \quad \frac{\tau_{D,a}}{\tau_{\mathcal{E}}} \underset{0}{\approx} \frac{4}{\pi} (\text{Pe}_a \Delta \mathcal{H})^2$$

B.3 Profil de concentration dans un film en évaporation

Nous avons étudié la stratification d'un soluté dans un film en évaporation au cours du chapitre 4. La simplification du problème avait permis de mettre en évidence une solution asymptotique à temps longs. Nous revenons sur ce problème dans cette annexe, notamment pour étudier la relaxation des profils de concentration vers cette solution asymptotique.

La stratification d'un soluté dans un film immobile en évaporation résulte de la compétition entre le recul de l'interface, qui amasse le soluté, et sa diffusion dans le liquide, comme illustré sur la figure 4.12. Cette compétition se quantifie par le nombre de Péclet d'évaporation $\text{Pe}_{\mathcal{E}} = v_{\mathcal{E}} h_0 / D_{\ell}$, où $v_{\mathcal{E}}$ est la vitesse d'évaporation, h_0 l'épaisseur initiale du film et D_{ℓ} le coefficient du soluté dans le film. Le profil de concentration est le résultat du système d'équation (4.14), reproduit ci-dessous :

$$\text{équation de la diffusion : } \partial_t \varphi = D_{\ell} \partial_y^2 \varphi \quad (\text{B.17a})$$

$$\text{condition à l'interface : } \partial_n \varphi|_{y=h} = \varphi_S \text{Pe}_{\mathcal{E}}(\varphi_S)/h_0 \quad (\text{B.17b})$$

$$d_t h = -v_{\mathcal{E}}(\varphi_S) \quad \text{avec} \quad \varphi_S = \varphi(h) \quad (\text{B.17c})$$

$$\text{condition au substrat : } \partial_n \varphi|_{y=0} = 0 \quad (\text{B.17d})$$

$$\text{condition initial : } \varphi(y, t = 0) = \varphi_0 \quad (\text{B.17e})$$

Dans le chapitre 4, pour étudier ce système nous avons d'abord considéré un problème minimal avec une interface fixe et une condition de Neumann constante. Nous suivons le même cheminement ici, en revenant d'abord sur le problème minimal puis sur le problème complet présenté ci-dessus.

B.3.1 Problème minimal : interface fixe

Avec une interface fixe et une condition de Neumann constante, le système d'équations (B.17), se réduit au système (4.10), reproduit ci-dessous :

$$\text{équation de la diffusion : } \partial_t \varphi = D_{\ell} \partial_y^2 \varphi \quad (\text{B.18a})$$

$$\text{condition à l'interface : } \partial_n \varphi|_{y=h_0} = \text{Pe}_{\mathcal{E}}^{\text{eff}}/h_0 \quad (\text{B.18b})$$

$$\text{condition au substrat : } \partial_n \varphi|_{y=0} = 0 \quad (\text{B.18c})$$

$$\text{condition initial : } \varphi(y, t = 0) = \varphi_0 \quad (\text{B.18d})$$

Dans cette annexe, la solution à temps longs établie dans le chapitre 4 est d'abord rappelée. Ensuite, la relaxation vers cette solution asymptotique est étudiée.

Rappel de la solution asymptotique établie au chapitre 4

En décomposant le profil de concentration en une valeur moyenne $\bar{\varphi}_\infty$, qui dépend du temps, et une composante transverse φ_\perp^∞ qui ne dépend que de l'ordonnée y , une solution à temps longs φ_∞ a été mise en évidence :

$$\varphi_\infty(y, t) = \bar{\varphi}_\infty(t) + \varphi_\perp^\infty(y) = \bar{\varphi}_\infty(t) + \frac{1}{2} \text{Pe}_\mathcal{E}^{\text{eff}} \left[\left(\frac{y}{h_0} \right)^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (\text{B.19})$$

Nous résolvons à présent la relaxation des profils vers cette courbe maîtresse.

Relaxation vers la solution asymptotique

Nous notons e l'écart entre la fraction φ et la solution à temps long φ_∞ (B.19) :

$$\varphi(y, t) = \bar{\varphi}_\infty(t) + \varphi_\perp^\infty(y) + e(y, t)$$

Cette expression est injectée dans le système d'équations du problème minimal (4.10) :

$$\text{équation de la diffusion : } \partial_t e = D_\ell \partial_y^2 e \quad (\text{B.20a})$$

$$\text{condition à l'interface : } \partial_n e|_{h=h_0} = 0 \quad (\text{B.20b})$$

$$\text{condition au substrat : } \partial_n e|_{h=0} = 0 \quad (\text{B.20c})$$

$$\text{condition initial : } e(y, t = 0) = -\varphi_\perp^\infty(h) \quad (\text{B.20d})$$

La condition de flux à l'interface a été absorbée par la solution asymptotique φ_\perp^∞ (B.19), de sorte que ce nouveau système d'équation peut être résolu par une méthode de séparation des variables plus classique : $e = f(y) a_e(t)$. Cette séparation de variable permet d'écrire l'équation de la diffusion sous une forme qui ne fait apparaître que les variables dépendant du temps d'un côté et de l'espace de l'autre :

$$\frac{1}{a_e} d_t a_e = D_\ell \frac{1}{f} d_y^2 f = -B$$

Le membre de gauche ne dépend pas de l'espace et celui de droite ne dépend pas du temps. Comme ils sont égaux entre eux, ils ne dépendent ni du temps, ni de l'espace. Ils sont donc constants et leur valeur est notée B . Cette équation en donne donc deux, une sur l'amplitude $a_e(t)$ et l'autre sur les variations spatiale $f(x)$:

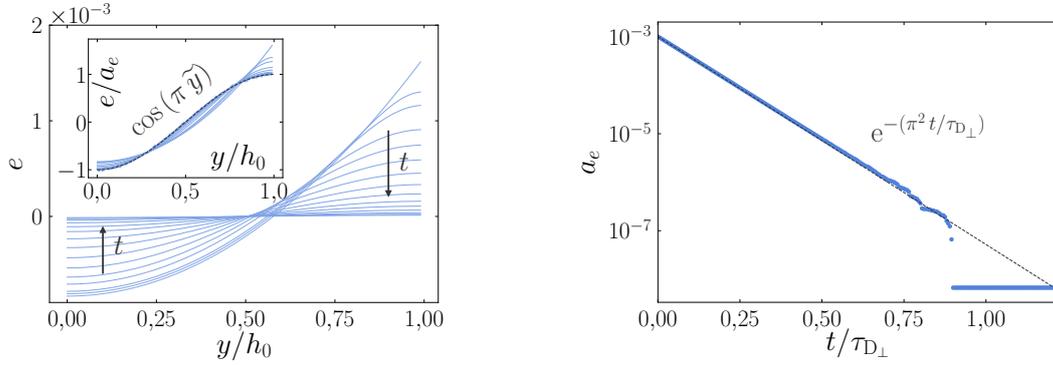
$$d_t a_e = B a \quad \text{et} \quad d_y^2 f = \frac{B}{D_\ell} f$$

Ces deux équations différentielles ordinaires du premier et du deuxième ordre acceptent respectivement des solutions exponentielles et sinusoïdales. Toute une famille de solutions est consistante avec les conditions aux bords. Ces solutions s'écrivent :

$$e_n(y, t) = A_n \cos \left(n \pi \frac{y}{h_0} \right) e^{-n^2 \pi^2 t / \tau_{D_\perp}} \quad \text{avec } n \text{ entier et } \tau_{D_\perp} = \frac{h_0^2}{D_\ell}$$

L'écart e s'écrit comme une somme infinie sur n de ces solutions. Cependant, chacun de ces modes relaxe exponentiellement, sur un temps qui est inversement proportionnel à n au carré. Ainsi conserver uniquement le premier mode $n = 1$ semble raisonnable :

$$e(y, t) \approx A_1 \cos(\pi y) e^{-\pi^2 t / \tau_{D_\perp}} \quad (\text{B.21})$$



a Écarts e entre les profils de fraction φ et la solution asymptotique φ_∞ . **Insert.** Écarts e rapportés aux amplitudes données par l'ajustement de cosinus.

b Évolution temporelle des amplitudes extraites des simulation par l'ajustement d'un cosinus sur l'écart e , conformément à l'expression (B.21).

Figure B.2 Évolution temporelle de l'écart entre les profils extraits des simulations et la solution asymptotique φ_∞ (B.19).

Cette approximation nous empêche de capturer parfaitement le profil initial de l'écart $e(y, t = 0)$ (B.20d), puisqu'un cosinus ne pas être égal à une puissance carré.

Les écarts e obtenus numériquement en retranchant la solution asymptotique aux profils de fraction φ sont présentés sur la figure B.2. Ces écarts e sont ajustés par des cosinus, puis rapportés à l'amplitude a_e donnée par cet ajustement. Le résultat est montré en insert de la figure B.2 : les écarts se regroupent bien sur un cosinus de vecteur d'onde π . La figure B.2b montre que les amplitudes extraites des simulations décroissent bien exponentiellement avec le temps caractéristique prédit $\tau_{D\perp}/\pi^2$, où $\tau_{D\perp}$ est le temps de diffusion sur l'épaisseur du film : $\tau_{D\perp} = h_0^2/D_\ell$. Ainsi les simulations confirment que le premier mode $n = 1$ semble suffisant pour capturer l'essentiel de la relaxation.

Cette relaxation se fait donc sur un temps qui est environ dix fois plus rapide que le temps de diffusion $\tau_{D\perp}$ grâce au facteur π^2 .

B.3.2 Problème simplifié : interface mobile

Dans le chapitre 4, une fois la solution asymptotique (B.19) du problème minimal établie, nous avons appliqué le même raisonnement sur le système d'équations (B.17), avec le recul de l'interface et la dépendance de la condition de Neumann avec la composition. Au prix d'une hypothèse de régime quasi-permanent, la solution asymptotique (4.17) avait été établie et validée par les simulations réalisées sur Basilisk :

$$\varphi_\infty(y, t) = \bar{\varphi}_\infty(t) + \varphi_\perp^\infty(y) \approx \bar{\varphi}_\infty(t) + \frac{h}{2h_0} \text{Pe}_\mathcal{E}(\varphi_S) \varphi_S \left[\left(\frac{y}{h} \right)^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (\text{B.22})$$

En surface cette expression donne :

$$\varphi_S^\infty \equiv \varphi_\infty(h, t) = \bar{\varphi}_\infty(t) + \frac{h}{3h_0} \text{Pe}_\mathcal{E}(\varphi_S) \varphi_S \quad (\text{B.23})$$

Évaluation de l'erreur associée au régime quasi-permanent

Le Péclet d'évaporation $\text{Pe}_{\mathcal{E}}(\varphi_S)$ dépend de la concentration en surface $\varphi_S = \varphi(h)$:

$$\text{Pe}_{\mathcal{E}}(\varphi_S) = \text{Pe}_{\mathcal{E}}[\bar{\varphi}(t) + \varphi_{\perp}(h)] \rightarrow \text{Pe}_{\mathcal{E}}[\bar{\varphi}_{\infty}(t) + \varphi_{\perp}^{\infty}(h)]$$

Cependant, $\varphi_{\perp}^{\infty}(h)$ est une correction de l'ordre du nombre de Péclet, que nous avons supposé petit. Nous pouvons donc développer cette expression au premier ordre :

$$\text{Pe}_{\mathcal{E}}(\varphi) \approx \text{Pe}_{\mathcal{E}}(\bar{\varphi}_{\infty}) + \varphi_{\perp}^{\infty}(h) \partial_{\varphi} \text{Pe}_{\mathcal{E}}$$

Soit, en utilisant le paramètre β , qui quantifie la variation relative de la vitesse d'évaporation avec la fraction du soluté, introduit au chapitre 2 :

$$\text{Pe}_{\mathcal{E}}(\varphi) = \text{Pe}_{\mathcal{E}}(\bar{\varphi}_{\infty}) (1 - \beta \varphi_{\perp}^{\infty}(h)) \quad \text{avec} \quad \beta = -\frac{1}{\text{Pe}_{\mathcal{E}}} \partial_{\varphi} \text{Pe}_{\mathcal{E}}$$

Ainsi, au premier ordre en nombre de Péclet, la fraction massique en surface donnée par l'expression (B.23) s'écrit :

$$\varphi_S^{\infty} \approx \bar{\varphi}_{\infty} \left(1 + \frac{h}{3h_0} \text{Pe}_{\mathcal{E}}(\bar{\varphi}_{\infty}) \right) \quad (\text{B.24})$$

Nous pouvons à présent estimer l'erreur induite par l'approximation de régime quasi-permanent en calculant la dérivée temporelle de la concentration en surface (B.24) :

$$\partial_t \varphi_S^{\infty} \approx d_t \bar{\varphi}_{\infty} + \frac{1}{3h_0} \left[\text{Pe}_{\mathcal{E}}(\bar{\varphi}_{\infty}) \bar{\varphi}_{\infty} d_t h + h d_t \bar{\varphi}_{\infty} \partial_{\varphi} (\text{Pe}_{\mathcal{E}} \varphi) \right]$$

En utilisant le paramètre β , cette dérivée peut s'écrire :

$$\partial_t \varphi_S^{\infty} \approx d_t \bar{\varphi}_{\infty} + \frac{1}{3h_0} \text{Pe}_{\mathcal{E}}(\bar{\varphi}_{\infty}) [\bar{\varphi}_{\infty} d_t h + h (1 - \beta \bar{\varphi}_{\infty}) d_t \bar{\varphi}_{\infty}] \quad (\text{B.25})$$

Par ailleurs, la conservation du soluté permet de lier les dérivées temporelles de l'épaisseur et de la fraction moyenne :

$$d_t \left(\int_0^h \varphi_{\infty} dy \right) = 0 \quad \text{donc} \quad d_t (h \bar{\varphi}_{\infty}) = 0 \quad \text{soit} \quad d_t h = -\frac{h}{\bar{\varphi}_{\infty}} d_t \bar{\varphi}_{\infty} \quad (\text{B.26})$$

Cette relation est utilisée pour remplacer la dérivée temporelle de l'épaisseur dans l'expression (B.25) :

$$\begin{aligned} d_t \varphi_S^{\infty} &\approx d_t \bar{\varphi}_{\infty} \left[1 - \frac{h}{3h_0} \text{Pe}_{\mathcal{E}}(\bar{\varphi}_{\infty}) \beta \bar{\varphi}_{\infty} \right] \quad \text{soit} \quad d_t \varphi_S^{\infty} = d_t \bar{\varphi}_{\infty} + \partial_t [\varphi_{\perp}^{\infty}(h)] \\ \text{avec} \quad \partial_t [\varphi_{\perp}^{\infty}(h)] &\approx \frac{h}{3h_0} \text{Pe}_{\mathcal{E}}(\bar{\varphi}_{\infty}) \beta \bar{\varphi}_{\infty} d_t \bar{\varphi}_{\infty} \end{aligned} \quad (\text{B.27})$$

Ainsi, la dérivée temporelle de la correction $\partial_t \varphi_{\perp}^{\infty}$ est d'un ordre supplémentaire en nombre Péclet d'évaporation $\text{Pe}_{\mathcal{E}}$ que la dérivée de la concentration moyenne $d_t \bar{\varphi}_{\infty}$. L'approximation de régime quasi-permanent est donc bien justifiée tant que nous considérons des petits nombres de Péclet d'évaporation.

Relaxation vers la solution asymptotique

Comme pour le problème minimal, nous introduisons l'écart e entre le profil de concentration φ et la solution asymptotique φ_∞ donnée par l'expression (B.22) :

$$\varphi(y, t) = \varphi_\infty(y, t) + e(y, t)$$

L'écart e est calculé à partir des profils extraits des simulations. Suivant le développement présenté lors de l'étude du problème minimal, l'amplitude de l'écart a_e est obtenu aux différents pas de temps en lui ajustant un cosinus. L'évolution temporelle de cette amplitude est présentée sur la figure B.3.

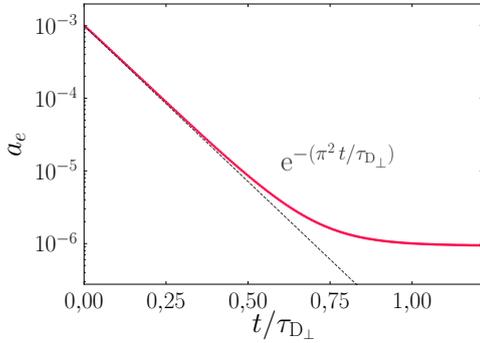


Figure B.3 Évolution temporelle de l'écart e entre les profils extraits des simulations φ et la solution asymptotique φ_∞ (B.22). Les amplitudes a_e des écarts e sont obtenues en leur ajustant un cosinus.

L'amplitude de l'écart décroît d'abord exponentiellement, suivant la prédiction théorique (B.21), avec le temps caractéristique τ_{D_\perp}/π^2 . Cependant, contrairement à ce qui avait été obtenu pour le problème minimal, elle atteint un plateau. Ce plateau est de l'ordre de Péclet d'évaporation au carré. Nous pensons cette saturation de l'écart e au profil asymptotique correspond à l'erreur introduite par l'approximation de régime permanent (B.27). En effet, en adimensionnant l'expression (B.26) avec le temps diffusif τ_{D_\perp} comme échelle de temps et l'épaisseur initiale h_0 comme échelle de longueur, nous obtenons :

$$d_t \bar{\varphi}_\infty = -\frac{\bar{\varphi}_\infty}{h} d_t h = \frac{\bar{\varphi}_\infty}{h} v_\varepsilon \quad \text{donc} \quad d_t \bar{\varphi}_\infty = \frac{\bar{\varphi}_\infty}{\tilde{h}} \frac{v_\varepsilon h_0}{D_\ell} = \frac{\bar{\varphi}_\infty}{\tilde{h}} \text{Pe}_\varepsilon$$

Ainsi, injecter cette relation dans l'expression de la dérivée temporelle du profil transverse (B.27) permet de voir que cette dérivée est du deuxième ordre en nombre de Péclet :

$$\partial_t [\varphi_\perp^\infty(\tilde{h})] \approx \frac{\beta}{3} [\bar{\varphi}_\infty \text{Pe}_\varepsilon(\bar{\varphi}_\infty)]^2$$

Cependant, pour s'assurer que le plateau qu'atteint l'amplitude de l'erreur a_e correspond bien à l'erreur induite par l'approximation de régime quasi-permanent sur le profil transverse, il faudrait faire une étude paramétrique en faisant varier le nombre de Péclet d'évaporation.

Annexe C

Parallélisation de l'état initial dans les expériences numériques d'évaporation de films

L'état initial est celui d'un film plat, homogène et immobile, auquel d'extrêmement faibles perturbations sinusoïdales sont ajoutées à l'épaisseur h , aux champs de fraction massique φ et de vitesse $\mathbf{u} = (u, v)$. Les perturbations sur l'épaisseur et la composition sont notées δh et $\delta\varphi$. Celles sur le champ de vitesse sont déjà des perturbations : u et v :

$$h(x, t) \equiv h_0 + \delta h(x, t) \quad \text{et} \quad \varphi(x, y, t) \equiv \varphi_0 + \delta\varphi(x, y, t)$$

Ces perturbations initiales permettent d'éviter que l'instabilité ne démarre sur un bruit numérique. Par ailleurs, si ces perturbations sont choisies au hasard, elles peuvent s'opposer les unes aux autres et relaxer vers un film plan, avant que l'instabilité parviennent à démarrer, comme représenté sur la figure C.1. Comme nous nous attendons à des croissances ou décroissances exponentielles, l'évolution de toutes petites perturbations est très lente et la mise en place de l'instabilité peut allonger considérablement le temps de la simulation.

Pour éviter ce problème, l'état initial est donc *parallélisé* dans le sens où ces perturbations sont choisies en accord avec le modèle développé au chapitre 2. Notamment, la relation (2.26) lie les perturbations en épaisseur δh à celles en composition $\delta\varphi$:

$$\delta h = -\frac{\delta\varphi}{\varphi_0 v_{\varepsilon_0}} \left[h_0 \omega_{\mathcal{I}} + D h_0 k_{\mathcal{I}}^2 + (\beta_0 \varphi_0 - 1) v_{\varepsilon_0} \right] \quad (\text{C.1})$$

et la relation (2.27) lie celles de vitesse horizontale u à celles de d'épaisseur δh et de composition $\delta\varphi$:

$$u(x, y, t) = -v_{\gamma} y \left[\alpha \partial_x \delta\varphi + \frac{1}{h_0^2} \left(h - \frac{y}{2} \right) \left((k h_0)^2 + \text{Bo} \right) \partial_x \delta h \right] \quad (\text{C.2})$$

La perturbation en vitesse verticale est obtenue en intégrant la condition d'incompres-

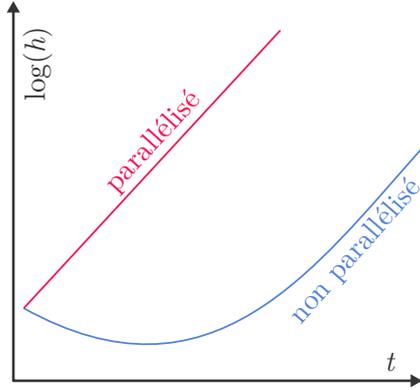


Figure C.1 La parallélisation de l'état initial permet de mesurer plus simplement la croissance d'une instabilité et de gagner du temps de calcul. Prenons l'exemple d'une simulation initialisée avec des perturbations de composition et de hauteur en phase. Là où la concentration est supérieure, la tension de surface est moindre, ce qui génère un écoulement Marangoni des crêtes vers les creux : la perturbation en épaisseur commence par décroître avant de pouvoir augmenter (courbe bleue). Inversement si les perturbations initiales sont cohérentes entre elles, l'instabilité démarre immédiatement (courbe rouge).

sibilité $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$:

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad \text{soit} \quad \partial_y v = -\partial_x u \quad \text{donc} \quad v(x, y, t) = \int_0^y -\partial_x u \, d\zeta$$

ainsi $v(x, y, t) \approx v_\gamma \frac{y^2}{2} \left[\alpha \partial_x^2 \delta\varphi + \frac{1}{h_0^2} \left(h - \frac{y}{3} \right) \left((k h_0)^2 + \text{Bo} \right) \partial_x^2 \delta h \right]$ (C.3)

La dérivation selon x de la vitesse horizontale u fait apparaître un terme du deuxième ordre en δh , que nous avons négligé.

Au vu des dérivées apparaissant dans les trois relations liant les perturbations (C.1) – (C.3), le modèle prédit que les perturbations en composition $\delta\varphi$, en épaisseur δh et en vitesse verticale sont en phase ou opposition de phase, alors que celles en vitesse horizontale sont en quadrature de phase. Ces déphasages sont cohérents avec les interprétations physiques du chapitre 2 : la concentration est maximale, là où le film est le plus fin, et inversement. La vitesse horizontale est nulle en ces nœuds et de signe constant entre une zone fine et une épaisseur. La vitesse verticale régularise les reflux au niveau des nœuds, où la vitesse horizontale seule est soit convergente, soit divergente. Cette lecture est représentée sur la figure C.2.

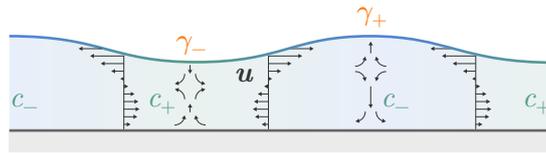


Figure C.2 Déphasage entre les perturbations. Les relations entre les perturbations fournies par le modèle de lubrification montrent que la composition est en opposition de phase avec l'épaisseur. La vitesse verticale est en phase en surface et en opposition de phase en profondeur avec l'épaisseur. La vitesse horizontale est en quadrature de phase avec tous ces champs : elle est nulle aux creux et aux bosses, et maximale entre.

Nous posons donc les formes suivantes pour les perturbations, consistantes avec ces déphasages :

$$\begin{aligned}\delta h(x, t = 0) &\equiv h_0 \nu_0 \cos(kx) \\ \delta \varphi(x, y, t = 0) &\equiv \psi_0 \cos(kx) \\ u(x, y, t = 0) &\equiv v_\gamma \hat{u}_0(y) \sin(kx) \\ v(x, y, t = 0) &\equiv v_\gamma \hat{v}_0(y) \cos(kx)\end{aligned}$$

où ν_0 , ψ_0 , \hat{u} et \hat{v} sont les amplitudes adimensionnées des perturbations respectivement en épaisseur, composition⁽¹⁾, vitesses horizontale et verticale. En injectant ces expressions dans les trois relations (C.1) – (C.3), nous obtenons l'expression des amplitudes des perturbations :

$$\nu_0 = -\frac{\psi_0}{\varphi_0 v_{\mathcal{E}_0}} \left[h_0 \omega_{\mathcal{I}} + D h_0 k_{\mathcal{I}}^2 + (\beta_0 \varphi_0 - 1) v_{\mathcal{E}_0} \right] \quad (\text{C.4a})$$

$$\hat{u}_0(y) = k y \left[\alpha \psi_0 + \left(1 - \frac{y}{2h_0} \right) \left((k h_0)^2 + \text{Bo} \right) \nu_0 \right] \quad (\text{C.4b})$$

$$\hat{v}_0(y) = -\frac{1}{2} y^2 k^2 \left[\alpha \psi_0 + \left(1 - \frac{y}{3h_0} \right) \left((k h_0)^2 + \text{Bo} \right) \nu_0 \right] \quad (\text{C.4c})$$

L'état initial de la simulation est fixé par l'amplitude relative des perturbations en composition ψ_0 , prise à un millionième. Les autres champs en découlent avec les relations (C.4) ci-dessus. Pour ne pas brutalement commencer la simulation avec un champ de vitesse nul dans l'air et non nul dans le liquide, une étape de *projection* est ajoutée. Cette étape, décrite à la section 3.2.3, page 69, permet d'initialiser la simulation avec un champ de vitesse incompressible.

⁽¹⁾La fraction massique est initialisée comme étant homogène sur l'épaisseur, mais rien ne l'empêche par la suite de dépendre de l'ordonnée y .

Annexe D

Modèle de lubrification avec diffusion transverse

Dans cette annexe, le profil de concentration induit par l'évaporation sur l'épaisseur du film est inclus dans le modèle de lubrification. Ce travail permettra d'une part de justifier l'approche adoptée à la fin du chapitre 4, qui consistait à ne prendre en compte ce profil transverse que dans la contrainte Marangoni, et d'autre part de quantifier l'erreur qui découle de cette approche. Notamment, un éclairage est apporté sur le transport convectif latéral induit par la stratification du soluté sur l'épaisseur du film.

Sommaire de l'annexe

D.1	Établissement des équations : stratification en épaisseur	188
D.1.1	Expression de l'écart à la moyenne	188
D.1.2	Nouvelle équation sur la fraction moyenne	191
D.2	Analyse de stabilité	195
D.2.1	Rappel et adimensionnement des équations	195
D.2.2	État de référence	195
D.2.3	Équations sur les perturbations	196
D.2.4	Relation de dispersion	198
D.2.5	Comparaison avec les simulations	198
D.3	Discussion des nouveaux termes et bilan	199
D.3.1	Équation sur les perturbations d'épaisseur	199
D.3.2	Équation sur les perturbations de composition moyenne	200

D.1 Établissement des équations : stratification en épaisseur

Dans la section 4.2.3, nous avons complété le modèle de lubrification en ajoutant uniquement la correction de composition transverse à la contrainte Marangoni, sans justifier que cette correction était ni valable ni que les autres équations du système n'étaient pas modifiées. Dans cette annexe, nous revenons sur ce traitement afin de le justifier et de souligner les approximations qu'il cache.

Les équations du modèle de lubrification développé au chapitre 2 reposaient sur trois bilans : quantité de mouvement, masse de liquide et soluté. Nous revenons ici sur l'établissement de ces équations en ne supposant plus la diffusion du soluté sur l'épaisseur du film immédiate. Les bilans de masse de liquide et de quantité de mouvement, donnés par les équations (2.12b) et (2.12a), restent inchangés, à ceci près que la concentration est maintenant prise à la surface $\varphi_S = \varphi(h)$ pour évaluer la contrainte Marangoni et la vitesse d'évaporation :

$$\tilde{q} = -\tilde{h}^2 \left[\frac{1}{2} \alpha \varphi_S' + \frac{1}{3} \tilde{h} (\text{Bo} \tilde{h} + \tilde{\gamma} \tilde{\kappa})' \right] \quad (\text{D.1a})$$

$$\tilde{h} = -\tilde{q}' - \tilde{v}_E(\varphi_S) \quad (\text{D.1b})$$

En revanche, le bilan de masse de soluté, donné par l'équation (2.12c), est plus profondément modifié par la prise en compte de la diffusion transverse. Par ailleurs, ce n'est plus seulement la fraction moyenne $\bar{\varphi}$ qui nous intéresse, mais surtout la fraction en surface φ_S . Dans la suite de cette section, nous commencerons par suivre le travail effectué sur le *problème minimal*, à la section 4.2.2, pour établir une expression de la correction $\varphi_\perp(x, y, t)$ par rapport à la concentration moyenne $\bar{\varphi}(x, t)$. Dans un second temps, nous établirons à nouveau l'équation d'évolution de la fraction moyenne $\bar{\varphi}$, sans supposer que la concentration est homogène. Pour cela nous intégrerons l'équation locale de transport de la fraction.

D.1.1 Expression de l'écart à la moyenne

L'équation de transport du soluté découle d'un bilan de quantité de matière sur un élément de liquide infiniment petit. L'évolution temporelle de la fraction est égale à l'opposé de la divergence des flux convectif et diffusif :

$$\partial_t \varphi = -\nabla \cdot \mathbf{j} \quad \text{avec} \quad \mathbf{j} = \varphi \mathbf{u} - D_\ell \nabla \varphi \quad (\text{D.2})$$

En deux dimensions cette équation s'écrit :

$$\partial_t \varphi = D_\ell (\partial_x^2 + \partial_y^2) \varphi - (u \partial_x + v \partial_y) \varphi \quad (\text{D.3})$$

Pour établir une expression de l'écart φ_\perp à la fraction moyenne, nous commençons par injecter la décomposition de la fraction $\varphi = \bar{\varphi} + \varphi_\perp$ dans l'équation de transport (D.3). Cela nous permettra de nous ramener au *problème minimal* présenté à la section 4.2.2.

Équation sur le profil transverse

Décomposer la fraction en sa moyenne et l'écart à cette moyenne dans l'équation de transport (D.3) conduit à l'équation suivante :

$$\partial_t \bar{\varphi} + \partial_t \varphi_{\perp} = D_{\ell} \partial_x^2 \bar{\varphi} + D_{\ell} (\partial_x^2 + \partial_y^2) \varphi_{\perp} - u \partial_x \bar{\varphi} - (u \partial_x + v \partial_y) \varphi_{\perp} \quad (\text{D.4})$$

Grâce à l'hypothèse des grandes longueurs d'onde, nous pouvons négliger la diffusion horizontale devant la diffusion verticale de l'écart φ_{\perp} : $\partial_x^2 \varphi_{\perp} \ll \partial_y^2 \varphi_{\perp}$. Par ailleurs, dans l'optique d'une linéarisation, les trois termes d'advection $u \partial_x \bar{\varphi}$, $u \partial_x \varphi_{\perp}$ et $v \partial_y \varphi_{\perp}$ sont les produits de deux perturbations, variations de composition et de champ de vitesse.⁽¹⁾ Ils peuvent donc être négligés. L'équation (D.4) s'écrit alors :

$$\partial_t \bar{\varphi} + \partial_t \varphi_{\perp} \approx D_{\ell} \partial_x^2 \bar{\varphi} + \partial_y^2 \varphi_{\perp}$$

Comme lors de la résolution du *problème simplifié*, section 4.2.2, nous supposons que le profil transverse φ_{\perp} est dans un régime quasi-permanent. En effet, ce profil est induit par l'évaporation, qui est lente devant la diffusion sur l'épaisseur du film. Cela nous conduit à négliger l'évolution temporelle de l'écart devant celle de la moyenne : $\partial_t \varphi_{\perp} \ll \partial_t \bar{\varphi}$. L'erreur commise sera évaluée *a posteriori*. Finalement l'équation portant sur le profil transverse φ_{\perp} s'écrit :

$$D_{\ell} \partial_y^2 \varphi_{\perp} \approx \partial_t \bar{\varphi} - D_{\ell} \partial_x^2 \bar{\varphi} \equiv D_{\ell} A(x, t) \quad (\text{D.5})$$

où A est une fonction du temps t et de l'abscisse x mais pas de l'ordonnée y .

Pour intégrer cette équation et déterminer le profil en épaisseur, nous avons besoin des conditions aux bords. Le soluté ne peut diffuser ni à travers le substrat, ni à travers l'interface. La condition d'imperméabilité du substrat se traduit par une dérivée nulle du champ de fraction. En revanche, nous avons vu dans le chapitre 3 qu'une condition d'imperméabilité vis à vis d'une interface en mouvement se traduisait par une condition de flux, donnée par (3.4f). Ainsi, les conditions au substrat et à la surface s'écrivent :

$$\text{au substrat : } \partial_y \varphi|_0 = 0 \quad \text{donc} \quad \partial_y \varphi_{\perp}|_0 = 0$$

$$\text{à la surface : } D_{\ell} \partial_n \varphi|_h = \varphi(h) v_{\mathcal{E}} \quad \text{or} \quad D_{\ell} \partial_n \varphi|_h \approx D_{\ell} \partial_y \varphi|_h = D_{\ell} \partial_y \varphi_{\perp}|_h$$

L'écart à la moyenne φ_{\perp} est donc régi par le système d'équations suivant :

$$\partial_y^2 \varphi_{\perp} \approx A(x, t) \quad (\text{D.6a})$$

$$\partial_y \varphi_{\perp}|_0 = 0 \quad (\text{D.6b})$$

$$\partial_y \varphi_{\perp}|_h = \frac{\text{Pe}_{\mathcal{E}}(\varphi_S)}{h_0} \quad \text{avec} \quad \text{Pe}_{\mathcal{E}} = \frac{h_0 v_{\mathcal{E}}(\varphi_S)}{D_{\ell}} \quad (\text{D.6c})$$

$$\text{et} \quad \int_0^h \varphi_{\perp} dy = 0 \quad (\text{D.6d})$$

Ce système est équivalent à celui du problème simplifié présenté à la section 4.2.2. Il s'intègre donc facilement.

⁽¹⁾Nous n'avons pas besoin de négliger $u \partial_x \bar{\varphi}$ à ce stade, car nous pourrions l'intégrer dans la résolution qui suit. Cependant, nous le faisons par cohérence.

Concentration en surface

L'intégration de l'équation (D.6a) sur l'épaisseur du film, avec les conditions aux bords, conduit à la solution suivante :

$$\varphi_{\perp}(y) = \frac{1}{2} \varphi_S \text{Pe}_{\mathcal{E}}(\varphi_S) \left(\frac{y^2}{h h_0} - \frac{h}{3 h_0} \right) \quad (\text{D.7})$$

Notamment en surface :

$$\varphi_{\perp}(h) = \frac{h}{3 h_0} \varphi_S \text{Pe}_{\mathcal{E}}(\varphi_S) \quad (\text{D.8})$$

Dans le membre de droite, le terme $\varphi_S \text{Pe}_{\mathcal{E}}(\varphi_S)$ fait intervenir la fraction en surface φ_S , donc cette expression est implicite. Cependant, il a été montré dans l'annexe B.3.2 que tant que le nombre de Péclet d'évaporation $\text{Pe}_{\mathcal{E}}$ était petit, le terme $\varphi_S \text{Pe}_{\mathcal{E}}(\varphi_S)$ pouvait être évalué avec la concentration moyenne dans la mesure où l'écart $\varphi_{\perp}(h)$ n'est alors qu'une correction. Nous obtenons alors :

$$\varphi_{\perp}(h) \approx \frac{h}{3 h_0} \bar{\varphi} \text{Pe}_{\mathcal{E}}(\bar{\varphi}) \quad (\text{D.9})$$

Nous pouvons à présent vérifier l'hypothèse de régime quasi-permanent.

Vérification de l'hypothèse de régime quasi-permanent

L'hypothèse de régime quasi-permanent revient à négliger la dérivée temporelle du profil de concentration transverse $\partial_t \varphi_{\perp}$ devant celle de la concentration moyenne $\partial_t \bar{\varphi}$. Cette hypothèse a déjà été vérifiée dans l'annexe B.3.2. Cependant, la dérivée temporelle du profil transverse ne faisait alors intervenir que la vitesse d'évaporation, alors que nous devons prendre en compte ici aussi l'instabilité elle-même. L'expression de la sur-concentration en surface (D.9) est dérivée par rapport au temps :

$$\begin{aligned} \partial_t [\varphi_{\perp}(h)] &\approx \frac{1}{3 h_0} \left[\bar{\varphi} \text{Pe}_{\mathcal{E}}(\bar{\varphi}) \partial_t h + h \partial_{\varphi} (\varphi \text{Pe}_{\mathcal{E}}) \partial_t \bar{\varphi} \right] \\ &\approx \frac{\text{Pe}_{\mathcal{E}}(\bar{\varphi})}{3 h_0} \left[\bar{\varphi} \partial_t h + h (1 - \beta \bar{\varphi}) \partial_t \bar{\varphi} \right] \quad \text{avec} \quad \beta = -\frac{1}{v_{\mathcal{E}}} \partial_{\varphi} v_{\mathcal{E}} \end{aligned} \quad (\text{D.10})$$

L'évolution temporelle de l'épaisseur est due à la fois à l'évaporation et à l'instabilité :

$$\partial_t h = -v_{\mathcal{E}} + \partial_t \delta h = -v_{\mathcal{E}} + \omega_{\mathcal{I}} \delta h \quad (\text{D.11})$$

Par ailleurs, la dérivée temporelle de la concentration moyenne est donnée par l'expression suivante :

$$\partial_t \bar{\varphi} \approx \frac{v_{\mathcal{E}}}{h_0} \bar{\varphi}$$

Le rapport des dérivées temporelles des concentration transverse $\partial_t \varphi_{\perp}$ et moyenne $\partial_t \bar{\varphi}$ s'écrit donc :

$$\frac{\partial_t \varphi_{\perp}}{\partial_t \bar{\varphi}} \sim \frac{1}{3} \left(\text{Pe}_{\mathcal{I}} \frac{\delta h}{h_0} - \beta \bar{\varphi} \text{Pe}_{\mathcal{E}}(\bar{\varphi}) \right)$$

Cette comparaison fait apparaître deux termes. Le premier varie comme le produit du nombre de Péclet de l'instabilité $\text{Pe}_{\mathcal{I}}$ et des variations adimensionnées d'épaisseur $\delta h/h_0$. Dans cette annexe, nous nous intéressons justement à la transition à

laquelle les temps d'instabilité et de diffusion du soluté sur l'épaisseur du film sont du même ordre de grandeur, c'est-à-dire quand ce nombre de Péclet $Pe_{\mathcal{I}}$ est autour de l'unité. Ainsi ce premier terme varie comme les variations adimensionnées d'épaisseur et sera négligeable pendant tout le début de l'instabilité. Le second terme est celui qui avait déjà été mis en évidence dans l'annexe B.3.2, lorsque l'hypothèse de régime quasi-permanent avait été vérifiée pour le *problème simplifié*. Ce terme est de l'ordre de grandeur du Péclet d'évaporation $Pe_{\mathcal{E}}$ qui est supposé petit dans toute cette étude. Aussi, les deux termes sont petits devant l'unité, donc l'approximation de régime quasi-permanent est bien valide.

Dans cette section, nous avons déterminé des expressions pour le profil de concentration transverse et sa valeur en surface, données respectivement par les équations (D.7) et (D.8). Nous allons à présent établir l'équation sur la fraction moyenne $\bar{\varphi}$.

D.1.2 Intégration de l'équation de transport : équation sur la fraction moyenne

Pour obtenir une équation sur la fraction moyenne, nous intégrons l'équation locale de transport du soluté (D.2) sur l'épaisseur du film. En deux dimensions cette équation s'écrit :

$$\partial_t \varphi = -\partial_x j_x - \partial_y j_y$$

et s'intègre selon l'ordonnée y sur l'épaisseur du film :

$$\int_0^h \partial_t \varphi \, dy = -\int_0^h \partial_x j_x \, dy - \int_0^h \partial_y j_y \, dy$$

La borne supérieure de ces intégrales, l'épaisseur h , dépendant du temps t et de l'abscisse x , l'intervention des dérivées et des intégrales conduit donc à :

$$\begin{aligned} \partial_t \int_0^h \varphi \, dy - \varphi(h) \partial_t h &= -\partial_x \int_0^h j_x \, dy + j_x(h) \partial_x h - \int_0^h \partial_y j_y \, dy \\ \partial_t (h \bar{\varphi}) - \varphi(h) \partial_t h &= -\partial_x \int_0^h j_x \, dy + j_x(h) \partial_x h - j_y(h) + j_y(0) \end{aligned} \quad (\text{D.12})$$

où $\bar{\varphi}$ est la fraction moyenne sur l'épaisseur. Les valeurs aux bornes de l'intégration, au niveau du substrat en $y = 0$ et en surface en $y = h$, sont fixées par les conditions aux bords.

Conditions d'imperméabilité aux bords

Comme expliqué au paragraphe précédent, le flux vertical au niveau du substrat est nul, $j_y(0) = 0$, et celui à la surface compense le recul de l'interface :⁽²⁾

$$\mathbf{j}(h) \cdot \mathbf{n} = \varphi(h) \mathbf{v}_I \cdot \mathbf{n} \quad (\text{D.13})$$

⁽²⁾ Contrairement au paragraphe précédent, nous utilisons ici l'expression (3.1) appliquée au soluté. Cette écriture de l'imperméabilité d'une interface en mouvement fournit une condition sur le flux total et non seulement la contribution diffusive.

où \mathbf{v}_I est la vitesse de l'interface, c'est-à-dire la somme de la vitesse du liquide et de la vitesse d'évaporation : $\mathbf{v}_I = \mathbf{u} + \mathbf{v}_\mathcal{E}$. La composante normale de la vitesse de l'interface $\mathbf{v}_I \cdot \mathbf{n}$ est égale à la projection selon la normale du vecteur $\partial_t h \mathbf{y}$, comme illustré sur la figure D.1 :

$$\mathbf{v}_I \cdot \mathbf{n} = \partial_t h \mathbf{y} \cdot \mathbf{n} = \partial_t h n_y$$

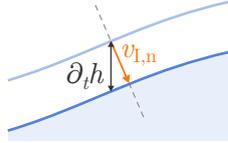


Figure D.1 La composante normale de la vitesse de l'interface $v_{I,n}$ est égale à la projection du vecteur $\partial_t h \mathbf{y}$ selon la normale à l'interface \mathbf{n} .

Par ailleurs, les vecteurs tangent et normal à l'interface s'écrivent :

$$\mathbf{t} = \frac{1}{\partial_x s} \begin{pmatrix} 1 \\ \partial_x h \end{pmatrix} \quad \text{donc} \quad \mathbf{n} = \frac{1}{\partial_x s} \begin{pmatrix} -\partial_x h \\ 1 \end{pmatrix}$$

où s est l'abscisse curviligne le long de l'interface. Avec ces expressions de la vitesse de l'interface \mathbf{v}_I et du vecteur normal \mathbf{n} , les deux membres de l'expression (D.13) s'écrivent :

$$\begin{aligned} \mathbf{j}(h) \cdot \mathbf{n} &= \frac{1}{\partial_x s} (-j_x(h) \partial_x h + j_y(h)) \quad \text{et} \quad \varphi(h) \mathbf{v}_I \cdot \mathbf{n} = -\frac{1}{\partial_x s} \varphi(h) \partial_t h \\ \text{ainsi} \quad -j_x(h) \partial_x h + j_y(h) &= \varphi(h) \partial_t h \end{aligned} \quad (\text{D.14})$$

Les deux conditions d'imperméabilité, celle au substrat, $j_y(0) = 0$, et à celle l'interface, donnée par (D.14), simplifient l'équation (D.12) sur la fraction φ :

$$\partial_t (h \bar{\varphi}) = -\partial_x \int_0^h j_x \, dy \quad (\text{D.15})$$

Il reste à intégrer le flux horizontal j_x , pour cela nous allons le décomposer en ses contributions convective et diffusive.

Intégration du flux horizontal

Le flux horizontal j_x est la somme d'un flux convectif $u \varphi$ et diffusif $-D_\ell \partial_x \varphi$. Pour intégrer ces deux contributions sur l'épaisseur, nous décomposons de plus la fraction en sa moyenne $\bar{\varphi}$ et l'écart à cette moyenne φ_\perp . Le terme de convection associé à la fraction moyenne s'intègre alors directement :

$$\int_0^h u (\bar{\varphi} + \varphi_\perp) \, dy = \bar{\varphi} \int_0^h u \, dy + \int_0^h \varphi_\perp u \, dy = \bar{\varphi} q + \int_0^h \varphi_\perp u \, dy \quad (\text{D.16})$$

Le calcul du terme de diffusion requiert une nouvelle interversion dérivée – intégrale :

$$\int_0^h D_\ell \partial_x \varphi \, dy = D_\ell \partial_x \int_0^h \varphi \, dy - D_\ell \varphi(h) \partial_x h = D_\ell \partial_x (\bar{\varphi} h) - D_\ell \varphi(h) \partial_x h$$

Développer la dérivée du premier terme $D_\ell \partial_x (\bar{\varphi} h)$ du membre de droite conduit à :

$$\begin{aligned} \int_0^h D_\ell \partial_x \varphi \, dy &= D_\ell h \partial_x \bar{\varphi} - D_\ell [\varphi(h) - \bar{\varphi}(h)] \partial_x h \\ &= D_\ell h \partial_x \bar{\varphi} - D_\ell \varphi_\perp(h) \partial_x h \end{aligned} \quad (\text{D.17})$$

En combinant les contributions convectives et diffusives, données respectivement par les expressions (D.16) et (D.17), l'intégration du flux horizontal $j_x = u \varphi - D_\ell \partial_x \varphi$ s'écrit :

$$\int_0^h j_x \, dy = \bar{\varphi} q + \int_0^h \varphi_\perp u \, dy - D_\ell h \partial_x \bar{\varphi} + D_\ell \varphi_\perp(h) \partial_x h$$

Réinjecter cette expression dans l'équation (D.15) conduit à l'écriture suivante pour l'équation de transport du soluté intégrée sur l'épaisseur du film :

$$\partial_t (h \bar{\varphi}) = -\partial_x (\bar{\varphi} q - D_\ell h \partial_x \bar{\varphi}) - \partial_x \left(\int_0^h \varphi_\perp u \, dy + D_\ell \varphi_\perp(h) \partial_x h \right) \quad (\text{D.18})$$

Avec le membre de gauche et les premiers termes du membre de droite, nous reconnaissons l'équation (2.10) établie au chapitre 2 en supposant que le film était homogène sur l'épaisseur. Le développement présenté ici fournit les *termes correctifs* à ajouter pour prendre en compte le fait que la diffusion transverse n'est pas immédiate : un terme de convection et un de diffusion latérale.

Grâce aux expressions du profil transverse φ_\perp établies au paragraphe précédent, nous allons expliciter ces deux termes.

Calcul des termes correctifs

Diffusion. Le *terme correctif de diffusion latérale* C_D dû à la diffusion transverse de l'équation (D.18), s'écrit grâce à l'équation (D.8) :

$$\begin{aligned} C_D &\equiv \partial_x [D_\ell \varphi_\perp(h) \partial_x h] = \partial_x \left[D_\ell \frac{h}{3h_0} \varphi_S \text{Pe}_\mathcal{E}(\varphi_S) \partial_x h \right] \\ &= \frac{1}{3} \partial_x [h \varphi_S v_\mathcal{E}(\varphi_S) \partial_x h] \end{aligned}$$

soit au premier ordre pour chacune des perturbations :

$$C_D = \partial_x (D_\ell \varphi_\perp(h) \partial_x h) \approx \frac{1}{3} h \varphi_S v_\mathcal{E}(\varphi_S) \partial_x^2 h \quad (\text{D.19})$$

Nous montrerons ultérieurement que ce terme est toujours négligeable. Nous pouvons cependant déjà en comprendre la raison qualitativement : ce terme résulte du couplage de la diffusion latérale, importante lorsque la diffusion est *rapide sur une longueur d'onde*, avec la stratification transverse, significative quand la diffusion est *lente sur l'épaisseur* du film. Comme les longueurs d'onde sont grandes devant l'épaisseur du film, ces deux conditions ne sont jamais vérifiées simultanément donc ce terme est toujours petit.

Convection. Le terme correctif de convection C_c de l'équation (D.18) peut également être calculé. En effet, l'expression (2.3) de la vitesse horizontale établie au chapitre 2 reste valable :

$$u(x, y, t) = -\frac{y}{\eta_\ell} \left[\alpha \gamma \partial_x \varphi_S + \left(h - \frac{1}{2} y \right) \partial_x (\gamma \kappa + \rho_\ell g h) \right]$$

Le champ de vitesse et le profil de concentration transverse φ_\perp , fourni par l'expression (D.7), dépendent donc tous deux explicitement et de façon simple de l'ordonnée y . L'intégration du produit $\varphi_\perp u$ sur l'épaisseur du film conduit à :

$$\int_0^h \varphi_\perp u \, dy = -\frac{\varphi_S \text{Pe}_\mathcal{E}(\varphi_S) h^3}{24 \eta_\ell h_0} \left[\alpha \gamma \partial_x \varphi_S + \frac{7h}{15} \partial_x (\gamma \kappa + \rho_\ell g h) \right]$$

Ainsi, le terme correctif de convection, dû au profil de concentration transverse de l'équation (D.18), s'écrit au premier ordre en chacune des perturbations :

$$C_c \equiv \partial_x \int_0^h \varphi_\perp u \, dy \approx -\frac{\varphi_S \text{Pe}_\mathcal{E}(\varphi_S) h^3}{24 \eta_\ell h_0} \left[\alpha \gamma \partial_x^2 \varphi_S + \frac{7h}{15} \partial_x^2 (\gamma \kappa + \rho_\ell g h) \right] \quad (\text{D.20})$$

En remarquant que la partie entre crochet est similaire à la dérivée spatiale du débit $\partial_x q$, il peut être montré que l'impact de ce terme sur l'instabilité est de l'ordre du Péclet d'instabilité $\text{Pe}_\mathcal{I}$, avec un pré-facteur un douzième. Dans cette étude, où nous nous intéressons à la transition correspondant à $\text{Pe}_\mathcal{I} = 1$, ce terme n'est donc pas tout à fait négligeable. Le pré-facteur numérique un douzième limite son effet, cependant, nous verrons que le prendre en compte permettra de légèrement mieux capturer les résultats des simulations que ce qui a été présenté sur la figure 4.15 au chapitre 4.

Ce terme correctif de convection C_c est intéressant : il traduit une augmentation du mélange convectif latéral grâce à la stratification verticale. En effet, comme illustré sur la figure D.2, l'écoulement de surface allant des zones fines et concentrées aux zones épaisses et moins concentrées, la stratification en épaisseur, en induisant une sur-concentration en surface, augmente l'efficacité de ce transport et contribue à l'homogénéisation latérale du film. L'idée que stratification verticale et mélange horizontal puissent s'affecter mutuellement avait déjà été évoquée à la section 3.1.1.

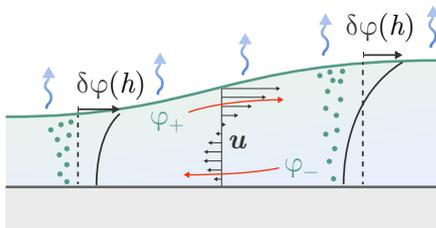


Figure D.2 L'écoulement proche de la surface transporte un fluide plus concentré que l'écoulement en profondeur. Ce transport effectif, dû à la stratification en épaisseur, contribue donc à l'homogénéisation latérale du film, puisque ce transport est dirigé vers les zones de concentration moyenne inférieure.

Ce terme correctif pourrait sembler être un terme de second ordre dans le sens où il serait un croisement entre deux perturbations, mais ce n'est pas le cas. En effet, comme nous allons le voir dans la section suivante, la stratification du soluté sur l'épaisseur du film fera partie du nouvel état de référence.

D.2 Analyse de stabilité

Dans la section précédente, nous avons établi d'une part une expression pour le profil de concentration transverse φ_{\perp} , donnée par (D.7) et, d'autre part, une nouvelle équation pour la composition moyenne $\bar{\varphi}$, donnée par (D.18), avec les deux termes correctifs explicités par les expressions (D.19) et (D.20). Cette équation complète le système d'équations (D.1) rappelé au début de l'annexe. Dans cette section, l'analyse de stabilité linéaire du nouveau système d'équations ainsi formé est présentée. Pour cela, après avoir adimensionné les équations, nous suivrons les différentes étapes décrites au chapitre 2 : (i) établissement de l'état de référence, (ii) évolution de petites perturbations autour cet état, (iii) relation de dispersion. Les prédictions de cette modélisation seront comparées aux résultats des simulations présentées au chapitre 4. Ensuite une dernière section sera dédiée à la discussion des nouveaux termes, qui n'étaient pas pris en compte dans la modélisation développée à la fin du chapitre 4.

D.2.1 Rappel et adimensionnement des équations

Nous reprenons l'adimensionnement des chapitres 2 et 4 : l'échelle de longueur est l'épaisseur initiale du film h_0 , l'échelle de vitesse est la vitesse visco-capillaire $v_{\gamma} = \gamma_0/\eta_{\ell}$, l'échelle de temps est le temps visco-capillaire $\tau_{\gamma} = h_0/v_{\gamma}$. Adimensionné ainsi, le système d'équations modélisant l'évaporation des films s'écrit :

$$\tilde{q} = -\tilde{h}^2 \left[\frac{1}{2} \alpha \varphi_S' + \frac{1}{3} \tilde{h} (\text{Bo} \tilde{h} - \tilde{\gamma} \tilde{h}'')' \right] \quad (\text{D.21a})$$

$$\dot{\tilde{h}} = -\tilde{q}' - \tilde{v}_{\mathcal{E}}(\varphi_S) \quad (\text{D.21b})$$

$$(\tilde{h} \dot{\tilde{\varphi}}) = -(\tilde{\varphi} \tilde{q} - \tilde{D}_{\ell} \tilde{h} \tilde{\varphi}')' - \tilde{C}_c - \tilde{C}_D \quad (\text{D.21c})$$

$$\text{avec } \tilde{C}_D \approx \frac{1}{3} \tilde{h} \varphi_S \tilde{v}_{\mathcal{E}}(\varphi_S) \tilde{h}'' \quad (\text{D.21d})$$

$$\tilde{C}_c \approx -\frac{1}{24} \varphi_S \text{Pe}_{\mathcal{E}}(\varphi_S) \tilde{h}^3 \left[\alpha \tilde{\gamma} \varphi_S'' + \frac{7}{15} \tilde{h} (\text{Bo} - \tilde{\gamma} \tilde{h}'')'' \right] \quad (\text{D.21e})$$

$$\text{et } \varphi_S = \bar{\varphi} + \varphi_{\perp}(\tilde{h}) = \bar{\varphi} + \frac{1}{3} \tilde{h} \varphi_S \text{Pe}_{\mathcal{E}}(\varphi_S) \quad (\text{D.21f})$$

Nous abouons les tildes dans la suite, tout en faisant référence aux grandeurs adimensionnées.

D.2.2 État de référence

L'état de référence est celui d'un film plan sans écoulement et sans variations latérale. Les grandeurs qui lui sont associées sont indiquées par l'indice R. Le système d'équations (D.21) se réduit à :

$$q_R = 0 \quad (\text{D.22a})$$

$$\dot{h}_R = -v_{\mathcal{E}_R} \quad \text{avec } v_{\mathcal{E}_R} \equiv v_{\mathcal{E}}(\varphi_{S_R}) \quad (\text{D.22b})$$

$$(h_R \dot{\bar{\varphi}}_R) = 0 \quad (\text{D.22c})$$

$$\varphi_{S_R} = \bar{\varphi}_R + \frac{1}{3} h_R \varphi_{S_R} \text{Pe}_{\mathcal{E}_R} \quad \text{avec } \text{Pe}_{\mathcal{E}_R} \equiv \text{Pe}_{\mathcal{E}}(\varphi_{S_R}) \quad (\text{D.22d})$$

Bien qu'homogène latéralement, cet état de référence est stratifié sur l'épaisseur : la fraction de soluté en surface φ_{S_R} est supérieure à la fraction moyenne $\bar{\varphi}_R$. Nous pouvons à présent étudier l'évolution de perturbations autour de cet état de référence.

D.2.3 Équations sur les perturbations

Comme dans le développement du chapitre 2, nous décomposons les différents champs comme la somme de la valeur de référence et une perturbation sinusoïdale :

$$h(t, x) = h_R(t) + \delta h(t, x) \quad \text{et} \quad \bar{\varphi}(t, x) = \bar{\varphi}_R(t) + \delta \bar{\varphi}(t, x)$$

avec $\delta h(t, x) = \nu(t) e^{ikx}$, $\delta \bar{\varphi}(x, t) = \psi(t) e^{ikx}$, $q(x, t) = \xi(t) e^{ikx}$

Perturbation de concentration en surface

Le système d'équations (D.21) fait intervenir à plusieurs reprises les dérivées spatiales de la fraction en surface φ_S . Avant d'injecter les décompositions ci-dessus dans le système d'équation, nous commençons donc par établir l'expression des perturbations de cette fraction de surface $\delta\varphi_S$ autour de la valeur de l'état de référence φ_{S_R} en fonction des perturbations en épaisseur δh et de composition moyenne $\delta\bar{\varphi}$. Pour cela nous développons l'expression de la fraction en surface (D.21f) proche de l'état de référence :

$$\begin{aligned} \varphi_S &= \bar{\varphi} + \frac{1}{3} h \varphi_S \text{Pe}_{\mathcal{E}}(\varphi_S) \\ &= \bar{\varphi}_R + \delta\bar{\varphi} + \frac{1}{3} (h_R + \delta h) (\varphi_{S_R} + \delta\varphi_S) \text{Pe}_{\mathcal{E}}(\varphi_{S_R} + \delta\varphi_S) \\ &\approx \bar{\varphi}_R + \delta\bar{\varphi} + \frac{1}{3} \text{Pe}_{\mathcal{E}_R} [\varphi_{S_R} h_R - \varphi_{S_R} h_R \beta_R \delta\varphi_S + \varphi_{S_R} \delta h + h_R \delta\varphi_S] \\ \text{avec } \beta_R &\equiv \frac{1}{v_{\mathcal{E}_R}} \left(\partial_{\varphi} v_{\mathcal{E}} \right)_R = \frac{1}{\text{Pe}_{\mathcal{E}_R}} \left(\partial_{\varphi} \text{Pe}_{\mathcal{E}} \right)_R \end{aligned}$$

En utilisant l'expression (D.22d) de la fraction en surface de l'état de référence φ_{S_R} , nous obtenons :

$$\delta\varphi_S \equiv \varphi_S - \varphi_{S_R} = \delta\bar{\varphi} + \frac{1}{3} \text{Pe}_{\mathcal{E}_R} [\varphi_{S_R} \delta h + (1 - \beta_R \varphi_{S_R}) h_R \delta\varphi_S]$$

Isoler la perturbation de composition de surface $\delta\varphi_S$ conduit à :

$$\delta\varphi_S = \frac{\delta\bar{\varphi} + \frac{1}{3} \text{Pe}_{\mathcal{E}_R} \varphi_{S_R} \delta h}{1 - \frac{1}{3} \text{Pe}_{\mathcal{E}_R} h_R (1 - \beta_R \varphi_{S_R})}$$

Pour simplifier l'écriture, nous introduisons les coefficients A_R et B_R qui ne dépendent que de l'état de référence :

$$\delta\varphi_S = A_R \delta h + B_R \delta\varphi \quad \text{avec} \quad \begin{cases} A_R = \frac{\frac{1}{3} \text{Pe}_{\mathcal{E}_R} \varphi_{S_R}}{1 - \frac{1}{3} \text{Pe}_{\mathcal{E}_R} h_R (1 - \beta_R \varphi_{S_R})} \\ B_R = \frac{1}{1 - \frac{1}{3} \text{Pe}_{\mathcal{E}_R} h_R (1 - \beta_R \varphi_{S_R})} \end{cases} \quad (\text{D.23})$$

Cette expression des perturbations de fraction de soluté en surface est, en pratique, proche de celle établie au chapitre 4, donnée par l'équation (4.20). En effet, le temps

de diffusion sur l'épaisseur du film $\tau_{D_\perp} = h_0^2/D_\ell \approx 3,2$ s est très court devant le temps d'évaporation $\tau_\mathcal{E} = h_0/v_\mathcal{E} \approx 40$ min⁽³⁾, le nombre de Péclet d'évaporation $\text{Pe}_\mathcal{E}$, qui les compare, est donc petit devant l'unité. Aussi, les coefficients A_R et B_R s'écrivent au premier ordre non nul en $\text{Pe}_\mathcal{E}$:

$$A_R \approx \frac{1}{3} \text{Pe}_{\mathcal{E}_R} \varphi_{S_R} \quad \text{et} \quad B_R \approx 1 \quad \text{donc} \quad \delta\varphi_S \approx \delta\varphi + \frac{1}{3} \text{Pe}_{\mathcal{E}_R} \varphi_{S_R} \delta h \quad (\text{D.24})$$

Nous trouvons donc bien l'expression utilisée au chapitre 4.⁽⁴⁾

Injection des perturbations dans le système d'équations

Nous injectons à présent les décompositions de l'épaisseur $h_R + \delta h$ et des champs de fractions moyenne $\bar{\varphi}_R + \delta\bar{\varphi}$ et de surface $\varphi_{S_R} + \delta\varphi_S$ dans le système d'équations (D.21) pour déterminer le système d'équations portant sur les perturbations. Après linéarisation vis à vis des perturbations, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \dot{\nu} &= B_R \left[\beta_R v_{\mathcal{E}_R} + \frac{1}{2} \alpha h_R k^2 \right] \psi + \left[A_R \beta_R v_{\mathcal{E}_R} + \frac{1}{2} \alpha A_R h_R k^2 + \frac{1}{3} h_R^3 k^2 (\text{Bo} + \gamma_R k^2) \right] \nu \\ h_R \dot{\psi} &+ \left[D_\ell h_R k^2 + (B_R \beta_R \bar{\varphi}_R - 1) v_{\mathcal{E}_R} \right] \psi + \bar{\varphi}_R v_{\mathcal{E}_R} [1/h_R + \beta_R A_R] \nu + \hat{C}_c + \hat{C}_D = 0 \\ \text{avec} \quad &\begin{cases} \hat{C}_D \approx -\frac{1}{3} h_R \varphi_{S_R} v_{\mathcal{E}_R} k^2 \nu \\ \hat{C}_c \approx \frac{1}{24} \varphi_{S_R} \text{Pe}_{\mathcal{E}_R} h_R^3 k^2 \left[\alpha \gamma_R (A_R \nu + B_R \psi) + \frac{7}{15} h_R (\text{Bo} + \gamma_R k^2) \nu \right] \end{cases} \end{aligned}$$

Tous les paramètres indicés de la lettre R sont associés à l'état de référence et dépendent donc du temps. Comme au chapitre 2, nous tirons profit du fait que l'évaporation est lente devant l'instabilité pour séparer les échelles de temps et assimiler l'état de référence à l'état initial.

Séparation des échelles de temps

Les paramètres associés à l'état initial sont indiqué par l'indice 0. Compte tenu de l'adimensionnement choisi, le système précédent se simplifie un peu :

$$\dot{\nu} = B_0 \left[\beta_0 v_{\mathcal{E}_0} + \frac{1}{2} \alpha k^2 \right] \psi + \left[A_0 \beta_0 v_{\mathcal{E}_0} + \frac{1}{2} \alpha A_0 k^2 + \frac{1}{3} (\text{Bo} + k^2) k^2 \right] \nu \quad (\text{D.25a})$$

$$\dot{\psi} + \left[D_\ell k^2 + (B_0 \beta_0 \bar{\varphi}_0 - 1) v_{\mathcal{E}_0} \right] \psi + \bar{\varphi}_0 v_{\mathcal{E}_0} [1 + \beta_0 A_0] \nu + \hat{C}_c + \hat{C}_D = 0 \quad (\text{D.25b})$$

$$\text{avec} \quad \begin{cases} \hat{C}_D \approx -\frac{1}{3} \varphi_{S_0} v_{\mathcal{E}_0} k^2 \nu \\ \hat{C}_c \approx \frac{1}{24} \varphi_{S_0} \text{Pe}_{\mathcal{E}_0} k^2 \left[\alpha (A_0 \nu + B_0 \psi) + \frac{7}{15} (\text{Bo} + k^2) \nu \right] \end{cases} \quad (\text{D.25c})$$

Ce système est un système d'équations ordinaires du premier ordre aux coefficients constants, nous allons donc pouvoir chercher des solutions exponentielles et déterminer la relation de dispersion liant le taux de croissance ω au vecteur d'onde k .

⁽³⁾Valeurs estimées pour un film de 40 μm .

⁽⁴⁾À ceci près que le nouvel état de référence n'avait pas été explicitement établi. Cependant, après la séparation des échelles de temps, le détail de l'état de référence n'a plus d'importance.

D.2.4 Relation de dispersion

Le système d'équations ci-dessus est de la forme :

$$\dot{\nu} = m_{0,0}(k)\nu + m_{0,1}(k)\psi \quad (\text{D.26a})$$

$$\dot{\psi} = m_{1,0}(k)\nu + m_{1,1}(k)\psi \quad (\text{D.26b})$$

où $m_{0,0}$, $m_{0,1}$, $m_{1,0}$, $m_{1,1}$ sont des coefficients aux expressions complexes mais connues et qui s'écrivent explicitement en fonction du vecteur d'onde k et des paramètres de l'état initial. Les perturbations ν et ψ admettent donc des solutions exponentielles :

$$\nu = \nu_0 e^{\omega t} \quad \text{et} \quad \psi = \psi_0 e^{\omega t}$$

En injectant ces solutions dans le système d'équation (D.26), nous obtenons une équation polynomiale du second degré sur le taux de croissance ω :

$$\omega^2 - (m_{0,0} + m_{1,1})\omega + m_{0,0}m_{1,1} - m_{1,0}m_{0,1}$$

Ainsi la relation de dispersion de l'instabilité entre le taux de croissance ω et le vecteur d'onde k s'écrit :

$$\omega(k) = -\frac{1}{2}(m_{0,0} + m_{1,1}) + \sqrt{\frac{1}{4}(m_{0,0} - m_{1,1})^2 + m_{1,0}m_{0,1}}$$

Le maximum de cette relation peut être déterminé numériquement et être comparé aux résultats obtenus avec les expériences numériques présentées au chapitre 4.

D.2.5 Comparaison avec les simulations

La prédiction du nouveau modèle, développé dans cette annexe, est confrontée aux simulations numériques sur la figure D.3.

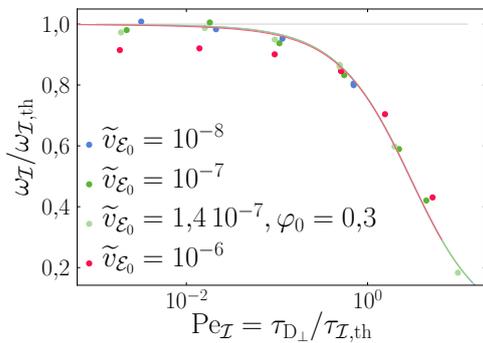


Figure D.3 Taux de croissance $\omega_{\mathcal{I}}$ rapporté au taux de croissance prédit par le modèle avec diffusion immédiate sur l'épaisseur $\omega_{\mathcal{I},\text{th}}$ en fonction du Péclet d'instabilité $\text{Pe}_{\mathcal{I}}$. Les points correspondent aux expériences numériques, les lignes au modèle avec stratification du soluté présenté dans cette annexe.

L'accord est très légèrement meilleur que celui obtenu avec le modèle développé à la fin du chapitre 4, présenté sur la figure 4.15. Nous attribuons cette amélioration au *terme correctif de convection* C_c , introduit à la fin de section D.1.2. Pour justifier cette attribution, les différences entre le modèle développé dans cette annexe et celui présenté au chapitre 4 sont discutées dans la section suivante.

D.3 Discussion des nouveaux termes et bilan

Dans cette section, nous décrivons chacun des nouveaux termes du système d'équation (D.25) et discutons leur importance. Comme il a déjà été souligné à la section D.2.3, le coefficient B_0 vaut pratiquement l'unité tant que le Péclet d'évaporation est petit. Pour plus de clarté, le système (D.25) est réécrit en appliquant cette approximation :

$$\dot{\nu} = \left[\beta_0 v_{\mathcal{E}_0} + \frac{1}{2} \alpha k^2 \right] \psi + \left[A_0 \beta_0 v_{\mathcal{E}_0} + \frac{1}{2} \alpha A_0 k^2 + \frac{1}{3} (\text{Bo} + k^2) k^2 \right] \nu \quad (\text{D.27a})$$

$$\dot{\psi} + \left[D_\ell k^2 + (\beta_0 \bar{\varphi}_0 - 1) v_{\mathcal{E}_0} \right] \psi + \bar{\varphi}_0 v_{\mathcal{E}_0} [1 + \beta_0 A_0] \nu + \hat{C}_c + \hat{C}_D = 0 \quad (\text{D.27b})$$

$$\text{avec} \quad \begin{cases} \hat{C}_D \approx -\frac{1}{3} \varphi_{S_0} v_{\mathcal{E}_0} k^2 \nu \\ \hat{C}_c \approx \frac{1}{24} \varphi_{S_0} \text{Pe}_{\mathcal{E}_0} k^2 \left[\alpha (A_0 \nu + \psi) + \frac{7}{15} (\text{Bo} + k^2) \nu \right] \end{cases} \quad (\text{D.27c})$$

D.3.1 Équation sur les perturbations d'épaisseur

Le seul nouveau terme de l'équation (D.27a), qui porte sur l'amplitude des perturbations d'épaisseur ν , est le terme $A_0 \beta_0 v_{\mathcal{E}_0} \nu$. Ce terme est dû à la légère diminution de la vitesse d'évaporation résultant du profil de concentration transverse. Dans le chapitre 4, nous avons effectivement fait le choix de ne répercuter l'effet de stratification que sur le terme correspondant à la contrainte Marangoni et de négliger le fait que la vitesse d'évaporation $v_{\mathcal{E}}$ dépendait également de la concentration en surface φ_S et non de la concentration moyenne $\bar{\varphi}$. Cette hypothèse était bien justifiée. En effet, le rapport du terme $A_0 \beta_0 v_{\mathcal{E}_0} \nu$ sur son voisin $\frac{1}{2} \alpha A_0 k^2 \nu$, qui correspond justement à la correction due à la stratification apportée à la contrainte Marangoni, s'écrit :

$$\frac{A_0 \beta_0 v_{\mathcal{E}_0}}{\frac{1}{2} \alpha A_0 k^2} = \frac{2 \beta_0 v_{\mathcal{E}_0}}{\alpha k^2} \sim \frac{v_{\mathcal{E}_0}}{k^2}$$

Comme les paramètres α et β , qui quantifient respectivement les variations relatives de tension de surface et de vitesse d'évaporation avec la composition, sont de l'ordre de l'unité, ce rapport se réduit à celui de la vitesse d'évaporation sur le vecteur d'onde au carré. Bien le vecteur d'onde adimensionné soit petit, ce rapport reste très petit, parce que la vitesse d'évaporation adimensionnée l'est bien plus : $2 \cdot 10^{-9}$ dans les expériences. Par exemple dans le régime capillaire $k_\gamma = (9 \alpha \varphi_0 v_{\mathcal{E}_0} / 4)^{1/6}$, ce rapport s'écrit :

$$\frac{v_{\mathcal{E}_0}}{k_\gamma^2} = \left(\frac{4 v_{\mathcal{E}_0}^2}{9 \alpha \varphi} \right)^{1/3} \sim v_{\mathcal{E}_0}^{2/3} \ll 1$$

Ce terme, qui correspond au léger ralentissement de l'évaporation dû à la stratification, est donc bien négligeable. Une fois ce terme supprimé, pour retrouver tout à fait l'équation utilisée au chapitre 4, nous pouvons regrouper le terme correctif sur la contrainte Marangoni avec celui de la pesanteur, de sorte à faire apparaître à nouveau le nombre de Bond effectif Bo^{eff} , qui avait été introduit avec l'expression (4.23) :

$$\dot{\nu} = \left[\beta_0 v_{\mathcal{E}_0} + \frac{1}{2} \alpha k^2 \right] \psi + \left[\frac{1}{3} (\text{Bo}^{\text{eff}} + k^2) k^2 \right] \nu$$

avec $\text{Bo}^{\text{eff}} = \text{Bo} + \frac{3}{2} \alpha A_0 = \text{Bo} + \frac{1}{2} \alpha \text{Pe}_{\mathcal{E}_0} \varphi_{S_0}$

où le coefficient A_0 a été explicité à l'aide de l'expression (D.24). Ainsi, la seule répercussion significative de la stratification sur l'équation portant sur l'amplitude des perturbation d'épaisseur est bien celle sur la contrainte Marangoni et elle peut bien se mettre la forme d'un nombre Bond effectif Bo^{eff} .

D.3.2 Équation sur les perturbations de composition moyenne

L'équation sur l'amplitude des perturbations de *composition moyenne* ψ n'avait pas été modifiée au chapitre 4 : nous avons simplement utilisé celle établie au chapitre 2, donnée par (2.15b), où la diffusion sur l'épaisseur était supposée immédiate. Nous reportons ici cette équation :

$$\dot{\psi} + \left[D_\ell k^2 + (\beta_0 \varphi_0 - 1) v_{\mathcal{E}_0} \right] \psi + \varphi_0 v_{\mathcal{E}_0} \nu = 0 \quad (\text{D.28})$$

Trois nouveaux termes apparaissent dans l'équation (D.27b) établie dans cette annexe : le terme $\bar{\varphi}_0 v_{\mathcal{E}_0} \beta_0 A_0 \nu$, qui est également lié à la légèrement diminution de la vitesse d'évaporation causé par la stratification, et les deux termes correctifs \hat{C}_D et \hat{C}_c . Dans la suite, ces trois termes sont comparés au terme $\bar{\varphi}_0 v_{\mathcal{E}_0} \nu$ qui est un des éléments moteur de l'instabilité, présent dans l'équation (D.27b). En effet ce terme traduit le fait que l'augmentation de la concentration causée par l'évaporation est plus rapide là où le film est plus mince.

Terme dû à diminution de la vitesse d'évaporation. Dans le paragraphe précédent sur l'équation (D.27a) portant sur la perturbation en épaisseur, nous avons discuté l'apparition d'un terme lié à la diminution de la vitesse d'évaporation à cause de la sur-concentration en surface. Cette diminution de la vitesse d'évaporation impacte aussi la composition et conduit au terme $\bar{\varphi}_0 v_{\mathcal{E}_0} \beta_0 A_0 \nu$. Comme sur l'évolution de l'épaisseur, l'effet de la diminution de la vitesse d'évaporation induit par la stratification est négligeable. En effet, le coefficient A_0 est de l'ordre du Péclet d'évaporation $\text{Pe}_{\mathcal{E}}$, donc le terme $\bar{\varphi}_0 v_{\mathcal{E}_0} \beta_0 A_0 \nu$ est négligeable devant son voisin $\bar{\varphi}_0 v_{\mathcal{E}_0} \nu$.

Terme correctif de diffusion. Le rapport du *terme correctif de diffusion latérale* dû à la stratification \hat{C}_D avec le terme moteur $\bar{\varphi}_0 v_{\mathcal{E}_0} \nu$ conduit à :

$$\frac{-\frac{1}{3} \varphi_{S_0} v_{\mathcal{E}_0} k^2 \nu}{\bar{\varphi}_0 v_{\mathcal{E}_0} \nu} \approx -\frac{k^2}{3} \quad (\text{D.29})$$

Ainsi ce terme correctif est négligeable tant que la longueur d'onde est grande devant l'épaisseur du film. En effet, comme expliqué qualitativement à la section D.1.2, ce terme étant une correction à la diffusion latérale due à la stratification sur l'épaisseur, pour qu'il ait un effet non négligeable il faudrait à la fois que la diffusion latérale soit suffisamment rapide et celle sur l'épaisseur suffisamment lente, tous deux rapport au temps de l'instabilité, ce qui n'est possible que si la longueur est plus petite que l'épaisseur, condition retrouvée ici quantitativement avec la comparaison (D.29).

Terme correctif de convection. Le dernier nouveau terme est le *terme de correctif de convection* \hat{C}_c . Il peut être montré que le rapport de ce terme sur le terme moteur $\bar{\varphi}_0 v_{\mathcal{E}_0} \nu$ est de l'ordre d'un douzième du Péclet d'instabilité $\text{Pe}_{\mathcal{I}}$. Il n'est donc pas complètement négligeable dans le régime qui nous intéresse ici. Étant le seul nouveau

terme non négligeable par rapport à la modélisation simplifiée présentée au chapitre 4, nous pensons que c'est ce terme qui permet de capturer légèrement mieux les résultats de la simulation sur la figure D.3.

Bilan

Ainsi les deux seules répercussions de la stratification qui ne sont pas négligeables sont celle sur la contrainte Marangoni et le *terme correction de convection*. Il est intéressant de noter que la stratification induit ces deux termes de manières différentes. Le terme de convection est causé par la stratification de l'état de référence et il croît avec l'instabilité parce que l'écoulement u croît. Au contraire, la stratification de l'état de référence n'a aucune conséquence sur la contrainte Marangoni puisqu'elle est identique en tout point de la surface. Ce sont les perturbations de cette stratification, dues aux variations d'épaisseur, qui induisent en retour des variations de concentration en surface et donc modifient la contrainte Marangoni.

Conclusion

À la fin du chapitre 4, la prise en compte du profil de concentration transverse dans le modèle de lubrification a été faite en ne répercutant son impact que sur le terme des contraintes Marangoni. Dans cette annexe, nous avons justifié cette approche et avons calculer les erreurs qu'elle induit. Pour cela, nous avons d'abord adapté le travail effectué sur le *problème minimal* de la section 4.2.2 à un film en train de se déstabiliser. Ensuite, une nouvelle équation sur l'évolution de la concentration moyenne a été établie. Enfin, l'analyse de stabilité du nouveau système d'équation a été menée, notamment en définissant un nouvel état de référence qui inclut un profil de concentration sur l'épaisseur du film. Ce travail a révélé plusieurs termes dus à la stratification en épaisseur :

- un terme diminuant la contrainte Marangoni, le seul pris en compte au chapitre 4 ;
- deux termes, un dans chacune des deux équations portant sur les variations d'épaisseur et de composition, correspondant à la diminution de la vitesse d'évaporation causée par la sur-concentration en surface ;
- un terme correctif de diffusion latérale ;
- un terme correctif de convection latérale.

L'analyse détaillée de chacun des nouveaux termes, qui n'apparaissaient pas dans le système étudié au chapitre 4, a montré que les termes liés à la diminution de la vitesse d'évaporation et celui de diffusion latérale étaient bien négligeables sous les seules conditions d'être à faibles nombres de Péclet d'évaporation et à de grandes longueurs d'ondes, deux hypothèses largement vérifiées dans les tous les régimes adressés dans cette thèse. Le seul terme correctif omis dans l'approche adoptée à la fin du chapitre 4 qui n'est pas négligeable est celui de convection, et il a été montré que sa prise en compte améliorerait légèrement l'accord du modèle avec les expériences numériques. Cependant, le principal résultat de cette annexe est de valider l'approche simplifiée suivie au chapitre 4 : elle avait permis de capturer l'essentiel des conséquences de la stratification du soluté en ne la prenant en compte que dans un seul terme et avec un minimum de calcul.

Annexe E

Schéma d'automatisation du montage de bullage

Dans le chapitre 7, un montage de mesure de temps de vie de bulles est présenté. Comme cette mesure est très dispersée, le montage requiert une automatisation de sorte à pouvoir établir des statistiques sur un grand nombre de bulles. Un schéma simplifié d'automatisation a été présenté dans le chapitre 7. Cependant, lors de l'automatisation d'un montage, il faut donner à l'automate les moyens de continuer l'expérience lorsque la mesure ne se déroule pas comme prévu. Cette annexe présente le schéma d'automatisation complet utilisé. Il est représenté sur la figure E.1 et expliqué ci-dessous.

Avant tout, il est vérifié qu'aucune bulle n'est présente à la surface grâce au capteur optique. Le pousse-seringue est alors mis en marche pour générer une bulle.

À l'écoute des bulles. Si aucune bulle n'est détecté par l'hydrophone avant un temps maximum t_{MH} , l'expérience est complètement arrêtée. Il est probable que le pousse-seringue soit arrivé en bout de course. En revanche, si une bulle est entendue, seul le pousse-seringue est arrêté.

Bulle en vue. Si aucune baisse du signal optique n'est détectée avant un temps maximum t_{MB} , le système retourne au point de départ avec la vérification qu'aucune bulle n'est présente. C'est probablement parce que la bulle n'est pas remontée au centre de l'aquarium mais s'est perdue dans un coin. Au contraire, si le capteur optique détecte l'arrivée d'une bulle, le temps de vie de la bulle commence à être décompté.

Prêt à éclater ! Si aucune augmentation du signal optique n'est détecté avant un temps maximum t_{MA} , il est vérifié si la bulle est bien toujours présente. Si c'est le cas, la mesure continue. À l'inverse, s'il n'y a plus de bulle, c'est probablement que son éclatement n'a pas été détecté par le capteur. Dans ce cas, le système retourne au point de départ. Lorsqu'au contraire l'éclatement de la bulle est détecté, le signal acoustique mesuré précédemment est traité pour mesurer la fréquence de Minnaert de la bulle. Cette dernière et le temps de vie de la bulle sont ensuite enregistrés. Le pousse-seringue est alors remis en marche pour générer une nouvelle bulle.

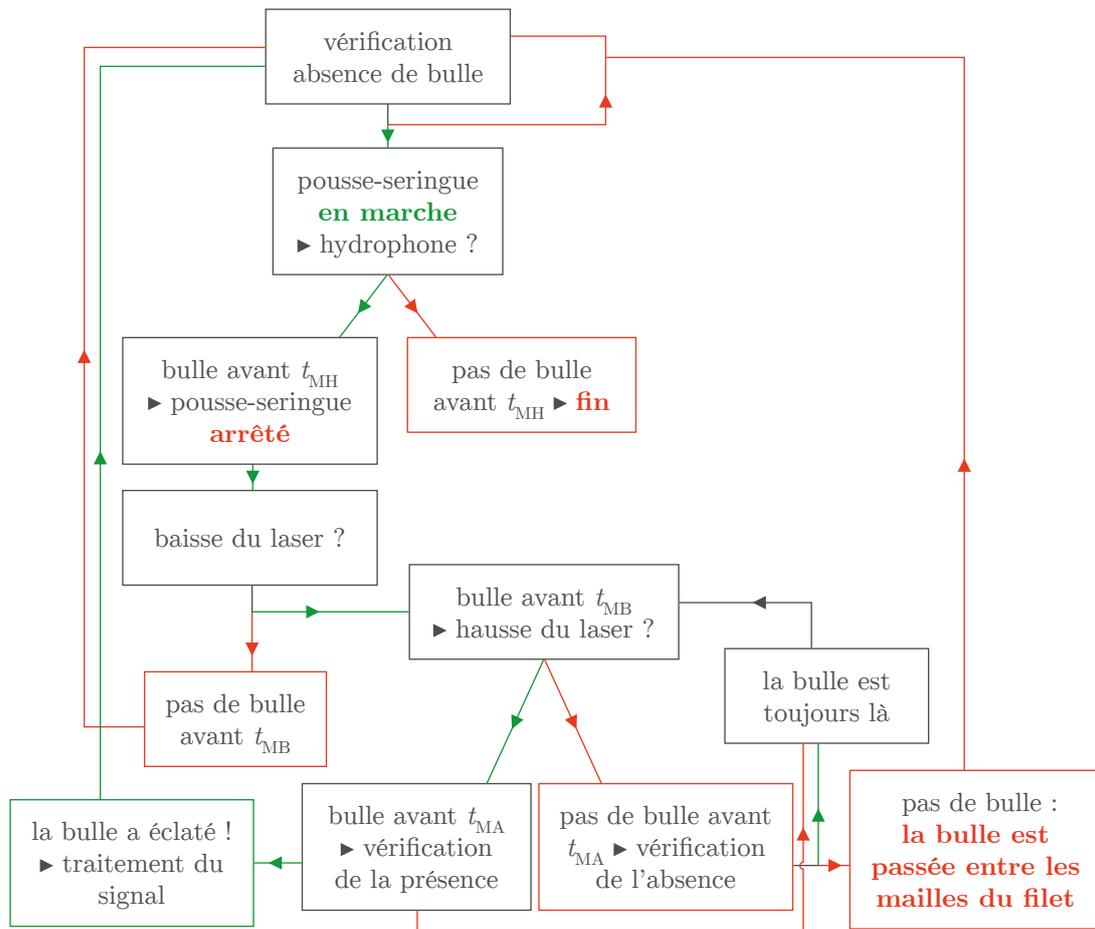


Figure E.1 Schéma d'automatisation de la mesure du temps de vie des bulles.

Annexe F

Compléments sur le bullage en série

Dans cette annexe, deux compléments sont apportés à l'étude sur le bullage en série : la description des expériences numériques, notamment la modélisation du réservoir, et la prise en compte des effets de la pesanteur dans le modèle thermodynamique.

Sommaire de l'annexe

F.1	Expériences numériques de bullage	206
F.2	Impact de la pesanteur sur le potentiel thermodynamique	207

F.1 Expériences numériques de bullage

Les observations expérimentales de génération de train de bulles sont reproduites grâce à des simulations numériques. Ces expériences numériques sont réalisées avec Basilisk.⁽¹⁾ Dans ces simulations, nous supposons l'écoulement axisymétrique et incompressible. Cette deuxième approximation permet de s'affranchir des ondes acoustiques générées lors du détachement des bulles et qui auraient pu être une source potentielle des trains de bulles. Il a donc fallu adapter l'approche pour conserver la compressibilité du réservoir qui est la source principale de ce bullage en série.

Modélisation du réservoir. Le réservoir de la seringue ne fait pas partie du domaine numérique dans lequel les équations sont résolues. Nous le modélisons par une condition de pression que nous imposons à la base de l'aiguille, comme illustré sur la figure F.1.

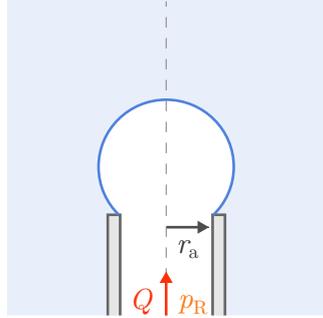


Figure F.1 À chaque pas de temps, le débit Q est mesuré à la base de l'aiguille. Nous en déduisons comment la pression du réservoir p_R évolue, grâce à l'expression (F.1).

La pression du réservoir p_R est initialisée à la pression atmosphérique corrigée par la pression hydrostatique p_0 , à laquelle est ajoutée la pression de Laplace égale à l'hémisphère, de sorte que la première bulle puisse croître. Dans la suite de la simulation, le débit Q sortant du réservoir est mesuré et la pression du réservoir est mise à jour en supposant qu'elle suit la loi des gaz parfait :

$$\begin{aligned}
 \text{loi des gaz parfait : } p_R &= N_R \frac{RT}{V_R} \\
 \text{conservation de la masse : } d_t n_R &= -Q n_R = -Q \frac{p_R}{RT} \\
 d_t p_R &= d_t n_R \frac{RT}{V_R} = -Q \frac{p_R}{V_R}
 \end{aligned} \tag{F.1}$$

où N_R , V_R et n_R sont respectivement la quantité de matière, le volume et la densité molaire de gaz du réservoir.

Solide. L'aiguille est définie comme une zone solide, où le champ de vitesse est remis à zéro à chaque itération.

⁽¹⁾Ce solveur des équations de Navier-Stokes est présenté dans le chapitre 3

F.2 Impact de la pesanteur sur le potentiel thermodynamique

Dans cette section, nous proposons une première correction pour prendre en compte l'effet de la gravité : l'énergie potentielle E_G de pesanteur est calculée en supposant que la bulle reste sphérique au cours de son évolution :

$$E_G = -\frac{\pi \rho_\ell g r_a^4}{12} \frac{(1 - \cos \alpha)^3 (3 + \cos \alpha)}{\sin^4 \alpha}$$

où ρ_ℓ est la masse volumique du liquide environnant et g l'accélération de pesanteur. Ce potentiel est adimensionné par l'énergie $G_0 = V_0 p_{\gamma_0}$:

$$\tilde{E}_G = -\text{Bo} \frac{(1 - \cos \alpha)^3 (3 + \cos \alpha)}{16 \sin^4 \alpha} \quad \text{avec} \quad \text{Bo} = \frac{\rho_\ell g r_a^2}{\gamma}$$

où Bo est le nombre de Bond associé à l'aiguille.

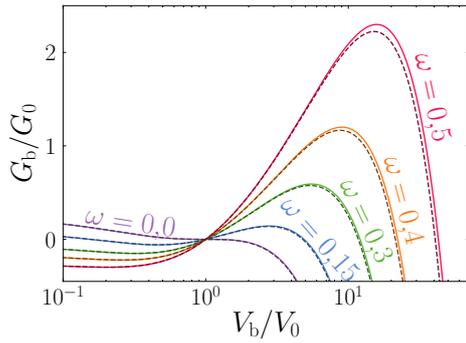


Figure F.2 Évolution du paysage énergétique de la bulle $G(V_b)$ avec le paramètre ω , sans gravité (lignes claires continues) et avec la gravité (lignes sombres pointillées) avec un nombre de Bond de $\text{Bo} = 5,7 \cdot 10^{-3}$

La gravité abaisse légèrement la barrière énergétique de la bulle, ce qui est attendu puisque la gravité pousse la bulle à monter. Cependant, la comparaison des paysages énergétiques explorés par la bulle attachée à son aiguille, présentée sur la figure F.2, montre que la correction apportée est négligeable aux nombres de Bond pertinents pour cette étude.

Liste des références

- [1] S. F. Kistler et P. M. Schweizer, *Liquid Film Coating*. Chapman & Hall, 1997. [iii](#), [2](#), [118](#), [132](#)
- [2] H. S. Kheshgi et L. E. Scriven, « Dewetting : Nucleation and growth of dry regions », *Chemical Engineering Science*, vol. 46, no. 2, p. 519–526, 1991. [iii](#), [10](#), [11](#)
- [3] S. K. Wilson, « The levelling of paint films », *IMA Journal of Applied Mathematics (Institute of Mathematics and Its Applications)*, vol. 50, no. 2, p. 149–166, 1993. [iii](#), [12](#), [136](#)
- [4] D. J. Coyle, C. W. Macosko et L. E. Scriven, « The fluid dynamics of reverse roll coating », *AIChE Journal*, vol. 36, no. 2, p. 161–174, 1990. [2](#)
- [5] F. Varela López, L. Pauchard, M. Rosen et M. Rabaud, « Non-Newtonian effects on ribbing instability threshold », *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 103, no. 2-3, p. 123–139, 2002. [2](#)
- [6] J. Eggers et M. A. Fontelos, *Singularities : formation, structure, and propagation*. Cambridge University Press, 2015. [2](#), [5](#)
- [7] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart et D. Quéré, *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin, 2002. [4](#), [118](#)
- [8] T. Young, « An assay on the cohesion of fluids », *Philosophical transactions of the royal society of London*, vol. 95, p. 65–87, 1805. [4](#)
- [9] L. E. Scriven et C. V. Sternling, « The Marangoni Effects », *Nature*, vol. 187, no. 4733, p. 186–188, 1960. [6](#), [7](#)
- [10] G. Tryggvason, R. Scardovelli et S. Zaleski, *Direct numerical simulations of gas-liquid multiphase flows*, vol. 66. Cambridge University Press, 2011. [6](#), [53](#), [54](#), [71](#), [86](#), [87](#)
- [11] J. Thomson, « XLII. On certain curious motions observable at the surfaces of wine and other alcoholic liquors », *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 10, p. 330–333, nov 1855. [7](#)
- [12] D. C. Venerus et D. Nieto Simavilla, « Tears of wine : New insights on an old phenomenon », *Scientific Reports*, vol. 5, p. 1–10, 2015. [7](#)
- [13] N. J. Cira, A. Benusiglio et M. Prakash, « Vapour-mediated sensing and motility in two-component droplets », *Nature*, vol. 519, no. 7544, p. 446–450, 2015. [8](#), [20](#)
- [14] A. Benusiglio, N. Cira, A. W. Lai et M. Prakash, « Two-component self-contracted droplets : long-range attraction and confinement effects », *arXiv pre-print arXiv :1711.06404*, 2017. [8](#)

- [15] A. Benusiglio, N. J. Ciria et M. Prakash, « Two-component marangoni-contracted droplets : friction and shape », *Soft Matter*, vol. 14, no. 37, p. 7724–7730, 2018. 8
- [16] S. Karpitschka, F. Liebig et H. Riegler, « Marangoni Contraction of Evaporating Sessile Droplets of Binary Mixtures », *Langmuir*, 2017. 8
- [17] L. Keiser, H. Bense, P. Colinet, J. Bico et E. Reyssat, « Marangoni bursting : evaporation-induced emulsification of binary mixtures on a liquid layer », *Physical Review Letters*, vol. 118, no. 7, p. 1–5, 2017. 8, 9
- [18] H. Bénard, « Les tourbillons cellulaires dans une nappe liquide. - Méthodes optiques d'observation et d'enregistrement. », *Journal de physique théorique et appliquée*, vol. 10, no. 1, p. 254–266, 1901. 9, 11
- [19] Lord Rayleigh, « LIX. On convection currents in a horizontal layer of fluid, when the higher temperature is on the under side », *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 32, no. 192, p. 529–546, 1916. 9
- [20] J. R. A. Pearson, « On convection cells induced by surface tension », *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 4, no. 5, p. 489–500, 1958. 9, 10, 11
- [21] F. Doumenc, T. Boeck, B. Guerrier et M. Rossi, « Transient Rayleigh-Bénard-Marangoni convection due to evaporation : A linear non-normal stability analysis », *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 648, no. 2010, p. 521–539, 2010. 10
- [22] F. Chauvet, S. Dehaeck et P. Colinet, « Threshold of Bénard-Marangoni instability in drying liquid films », *EPL*, vol. 99, no. 3, 2012. 10
- [23] F. Doumenc, E. Chénier, B. Trouette, T. Boeck, C. Delcarte, B. Guerrier et M. Rossi, « Free convection in drying binary mixtures : Solutal versus thermal instabilities », *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 63, p. 336–350, 2013. 10
- [24] B. Sobac, P. Colinet et L. Pauchard, « Influence of Bénard-Marangoni instability on the morphology of drying colloidal films », *Soft Matter*, vol. 15, no. 11, p. 2381–2390, 2019. 10
- [25] A. Vrij, « Free Liquid Films », *Discussions Faraday Society*, vol. 42, p. 23–33, 1966. 10
- [26] E. Ruckenstein et R. Jain, « Spontaneous rupture of thin liquid films », *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2 : Molecular and Chemical Physics*, vol. 70, p. 132–147, 1974. 10
- [27] T. G. Stange, D. F. Evans et W. a. Hendrickson, « Nucleation and Growth of Defects Leading to Dewetting of Thin Polymer Films », *Langmuir*, vol. 13, no. 16, p. 4459–4465, 2002. 10
- [28] L. Champougny, E. Rio, F. Restagno et B. Scheid, « The break-up of free films pulled out of a pure liquid bath », *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 811, p. 499–524, 2017. 10
- [29] B. Néel et E. Villermaux, « The spontaneous puncture of thick liquid films », *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 838, p. 192–221, 2018. 10, 12

- [30] L. Champougny, J. Miguet, R. Henaff, F. Restagno, F. Boulogne et E. Rio, « Influence of Evaporation on Soap Film Rupture », *Langmuir*, vol. 34, no. 10, p. 3221–3227, 2018. [11](#)
- [31] F. Gallaire et P. T. Brun, « Fluid dynamic instabilities : theory and application to pattern forming in complex media », *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 375, no. 2093, 2017. [11](#)
- [32] M. F. Schatz et G. P. Neitzel, « Experiments on thermocapillary instabilities », *Annual Review of Fluid Mechanics*, no. 1900, p. 93–127, 2001. [11](#)
- [33] A. F. Routh, « Drying of thin colloidal films », *Reports on Progress in Physics. Physical Society (Great Britain)*, vol. 76, no. 4, p. 046603, 2013. [16](#)
- [34] Y. Greener et S. Middleman, « Blade-coating of a viscoelastic fluid », *Polymer Engineering & Science*, vol. 14, no. 11, p. 791–796, 1974. [17](#)
- [35] C. Vernay, L. Ramos et C. Ligoure, « Free radially expanding liquid sheet in air : time- and space-resolved measurement of the thickness field », *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 764, no. 2015, p. 428–444, 2015. [18](#)
- [36] Y. Wang et L. Bourouiba, « Drop impact on small surfaces : Thickness and velocity profiles of the expanding sheet in the air », *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 814, p. 510–534, 2017. [18](#), [19](#)
- [37] A. Savitzky et M. J. Golay, « Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures », *Analytical Chemistry*, vol. 36, no. 8, p. 1627–1639, 1964. [22](#)
- [38] S. Chandrasekhar, *Hydrodynamic et hydromagnetic stability*. Oxford University Press, 1961. [24](#)
- [39] S. Fauve, « Pattern forming instabilities », in *Hydrodynamics and nonlinear instabilities*, p. 387–489, Cambridge University Press, 1998. [24](#)
- [40] A. Oron, S. H. Davis et S. G. Bankoff, « Long-scale evolution of thin liquid films », *Reviews of Modern Physics*, vol. 69, no. 3, p. 931–980, 1997. [24](#)
- [41] G. K. Batchelor, H. K. Moffatt et M. G. Worster, *Perspectives in Fluid Dynamics*. Cambridge University Press, 2000. [25](#), [166](#)
- [42] J. C. Maxwell, « Diffusion », in *Encyclopaedia Britannica*, p. 214, Cambridge, 1877. [26](#), [58](#), [172](#)
- [43] I. Langmuir, « The evaporation of small spheres », *Physical Review*, vol. 12, no. 5, p. 368–370, 1918. [26](#), [58](#), [172](#)
- [44] C. Poulard, G. Guéna et A. M. Cazabat, « Diffusion-driven evaporation of sessile drops », *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 17, no. 49, 2005. [27](#)
- [45] J. F. Young, « Humidity control in the laboratory using salt solutions-a review », *Journal of Applied Chemistry*, vol. 17, no. 9, p. 241–245, 1967. [27](#)
- [46] B. Dollet et F. Boulogne, « Natural convection above circular disks of evaporating liquids », *Physical Review Fluids*, vol. 2, no. 5, p. 14, 2017. [28](#), [98](#), [115](#)
- [47] J. Boussinesq, *Essai sur la théorie des eaux courantes*. Impr. nationale, 1877. [42](#)

- [48] S. Fleckenstein et D. Bothe, « A Volume-of-Fluid-based numerical method for multi-component mass transfer with local volume changes », *Journal of Computational Physics*, vol. 301, p. 35–58, 2015. [49](#), [55](#), [69](#), [166](#), [168](#)
- [49] S. Popinet, « An accurate adaptive solver for surface-tension-driven interfacial flows », *Journal of Computational Physics*, vol. 228, no. 16, p. 5838–5866, 2009. [52](#), [54](#), [69](#), [81](#), [82](#)
- [50] S. Popinet, « Numerical Models of Surface Tension », *Annual Review of Fluid Mechanics*, vol. 50, no. 1, p. 49–75, 2018. [54](#), [83](#), [94](#)
- [51] L. Malan, *Direct Numerical Simulation of Free-Surface and Interfacial Flow Using the VOF Method : Cavitating Bubble Clouds and Phase Change*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2017. [55](#), [68](#), [69](#), [168](#)
- [52] J. D. Berry, M. R. Davidson et D. J. E. Harvie, « A multiphase electrokinetic flow model for electrolytes with liquid/liquid interfaces », *Journal of Computational Physics*, vol. 251, p. 210–222, 2013. [55](#), [63](#)
- [53] J. M. López-Herrera, A. M. Gañán-Calvo, S. Popinet et M. A. Herrada, « Electrokinetic effects in the breakup of electrified jets : a volume-of-fluid numerical study », *International Journal of Multiphase Flow*, vol. 71, p. 14–22, 2015. [55](#), [65](#)
- [54] J. B. Bell, P. Colella et H. M. Glaz, « A second-order projection method for the incompressible Navier-Stokes equations », *Journal of Computational Physics*, vol. 85, no. 2, p. 257–283, 1989. [65](#)
- [55] I. Seric, S. Afkhami et L. Kondic, « Direct numerical simulation of variable surface tension flows using a Volume-of-Fluid method », *arXiv*, p. 1–35, 2017. [70](#)
- [56] J. U. Brackbill, D. B. Kothe et C. Zemach, « A continuum method for modeling surface tension », *Journal of Computational Physics*, vol. 100, no. 2, p. 335–354, 1992. [70](#)
- [57] A. J. James et J. Lowengrub, « A surfactant-conserving volume-of-fluid method for interfacial flows with insoluble surfactant », *Journal of Computational Physics*, vol. 201, no. 2, p. 685–722, 2004. [71](#)
- [58] S. Popinet et S. Zaleski, « A front-tracking algorithm for accurate representation of surface tension », *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, vol. 30, no. 6, p. 775–793, 1999. [71](#), [80](#)
- [59] M. Abu-Al-Saud, S. Popinet et H. Tchelepi, « A conservative and well-balanced surface tension model », *Journal of Computational Physics*, vol. 371, p. 896–913, 2018. [71](#), [72](#), [76](#)
- [60] A. Prosperetti, « Motion of two superposed viscous fluids », *Physics of Fluids*, vol. 24, no. 7, p. 1217–1223, 1981. [80](#), [81](#)
- [61] R. Courant, K. Friedrichs et H. Lewy, « On the Partial Difference Equations of Mathematical Physics », *IBM journal of Research and Development*, vol. 11, no. 2, p. 215–234, 1967. [94](#)
- [62] B. Cabane et S. Hénon, *Liquides. Solutions, dispersion, émulsions, gels*. Belin, 2015. [118](#)

- [63] P. A. Kralchevsky, K. D. Danov et N. D. Denkov, « Chemical Physics of Colloid Systems and Interfaces », in *Handbook of Surface and Colloidal Chemistry*, p. 197–375, Taylor & Francis Group, 2009. [119](#), [121](#), [124](#)
- [64] D. Edwards, H. Brenner et D. Wasan, *Interfacial Transport Processes and Rheology*. Butterworth-Heinemann, 1991. [119](#), [124](#)
- [65] H. Ritacco, D. Langevin, H. Diamant et D. Andelman, « Dynamic surface tension of aqueous solutions of ionic surfactants : Role of electrostatics », *Langmuir*, vol. 27, no. 3, p. 1009–1014, 2011. [119](#), [121](#)
- [66] P. Joos, *Dynamic surface phenomena*. VSP, 1999. [120](#)
- [67] A. F. H. Ward et L. Tordai, « Time-Dependence of Boundary Tensions of Solutions I. The Role of Diffusion in Time-Effects », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 14, no. 7, p. 453–461, 1946. [121](#)
- [68] H. A. Stone, « A simple derivation of the time-dependent convective-diffusion equation for surfactant transport along a deforming interface », *Physics of Fluids A*, vol. 2, no. 1, p. 111–112, 1990. [124](#)
- [69] G. Debrégeas, P. G. De Gennes et F. Brochard-Wyart, « The life and death of "bare" viscous bubbles », *Science*, vol. 279, no. 5357, p. 1704–1707, 1998. [136](#)
- [70] L. Champougny, M. Roché, W. Drenckhan et E. Rio, « Life and death of not so "bare" bubbles », *Soft Matter*, vol. 12, no. 24, p. 5276–5284, 2016. [136](#), [142](#)
- [71] S. Poulain, E. Villermaux et L. Bourouiba, « Ageing and burst of surface bubbles », *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 851, p. 636–671, 2018. [136](#)
- [72] M. Menesses, M. Roché, L. Royon et J. Bird, « Video : The Surfactant-free Persistence of Surface Bubbles in a Volatile Liquid », *Physical Review Fluids*, vol. 4, no. 10, p. 100506, 2019. [137](#)
- [73] V. Chandran Suja, A. Kar, W. Cates, S. M. Remmert, P. D. Savage et G. G. Fuller, « Evaporation-induced foam stabilization in lubricating oils », *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 115, no. 31, p. 7919–7924, 2018. [137](#)
- [74] M. Arangalage, *Moussabilité des mélanges d'huile*. Thèse de doctorat, Sorbonne Université, 2018. [137](#)
- [75] M. Minnaert, « On musical air-bubbles and the sounds of running water », *Phil. Mag.*, vol. 16, no. August 2014, p. 235–248, 1933. [138](#)
- [76] E. Ghabache, A. Antkowiak, C. Josserand et T. Séon, « On the physics of fizziness : How bubble bursting controls droplets ejection », *Physics of Fluids*, vol. 26, no. 12, p. 121701, 2014. [144](#)
- [77] R. Poryles et V. Vidal, « Rising bubble instabilities and fragmentation in a confined polymer solution », *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 241, p. 26–33, 2017. [144](#)
- [78] C. D. Ohl, A. Tijink et A. Prosperetti, « The added mass of an expanding bubble », *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 482, no. 482, p. 271–290, 2003. [152](#)
- [79] T. G. Leighton, « Derivation of the Rayleigh-Plesset Equation in Terms of Volume », *ISVR Technical Report*, no. 308, 2007. [152](#)

- [80] H. N. Oguz et A. Prosperetti, « Dynamics of Bubble Growth and Detachment from a Needle », *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 257, p. 111–145, 1993. 158
- [81] J. Eggers, M. A. Fontelos, D. Leppinen et J. H. Snoeijer, « Theory of the collapsing axisymmetric cavity », *Physical Review Letters*, vol. 98, no. 9, p. 1–4, 2007. 158
- [82] S. T. Thoroddsen, T. G. Etoh et K. Takehara, « Experiments on bubble pinch-off », *Physics of Fluids*, vol. 19, no. 4, 2007. 158
- [83] J. C. Burton, R. Waldrep et P. Taborek, « Scaling and instabilities in bubble pinch-off », *Physical Review Letters*, vol. 94, no. 18, p. 1–4, 2005. 158
- [84] R. Bolaños-Jiménez, A. Sevilla et C. Martínez-Bazán, « The necking time of gas bubbles in liquids of arbitrary viscosity », *Physics of Fluids*, vol. 28, no. 4, 2016. 158
- [85] E. L. Cussler, *Diffusion, mass transfer in fluid systems*. Cambridge University Press, 2007. 164
- [86] P.-Y. Lagrée, « Cours de thermomécanique à l'ENSTA ». 165

Hydrodynamique des films liquides hétérogènes

Résumé. Revêtir une surface d'un film mince permet de lui conférer de nouvelles propriétés, comme en réduire les reflets ou améliorer sa résistance aux rayures. Une méthode pour produire ces revêtements est le dépôt par voie liquide : elle consiste à couvrir la surface avec un matériau dispersé dans un liquide puis à le sécher. Cette méthode permet de fonctionnaliser efficacement et rapidement de grandes surfaces. Bien qu'attrayante pour l'industrie verrière, la perspective d'une fonctionnalisation par voie liquide se heurte actuellement à l'apparition de défauts dans le film lors de son séchage, notamment des variations d'épaisseurs sur de grandes distances. Ces imperfections détériorent l'esthétique et les propriétés optiques de la surface. Dans cette thèse, nous apportons un éclairage sur l'apparition de ces défauts, en étudiant les écoulements générés lors du séchage de films liquides de mélanges binaires. En effet, l'évaporation du solvant peut induire des variations de composition qui génèrent en retour des gradients de tension à la surface du film qui le déstabilisent. La combinaison d'expériences modèles, de modélisations théoriques et de simulations numériques ont permis de mettre en évidence et de décrire quantitativement plusieurs régimes, qui correspondent aux différents effets limitant l'instabilité : la pesanteur, la pression de Laplace, l'homogénéisation latérale par diffusion des composés dans le film ou au contraire la stratification verticale de ces composés, causée par l'évaporation. Une étude indépendante a été menée sur la génération de trains de bulles lorsque de l'air est lentement injecté dans un bain.

Mots-clés : film liquide, contrainte Marangoni, évaporation, théorie de la lubrification, instabilité, bulle.

Hydrodynamics of heterogeneous liquid films

Abstract. Coating processes allow functionalizing a surface to obtain new properties, as anti-glare or anti-scratch. Amongst the various methods, wet coating, the process of spreading then drying a liquid layer containing a material of interest, is particularly appealing because of its efficiency and low cost. One key hurdle, however, is the possible apparition of defects in the film during the drying process, notably, thickness variations over large areas. These imperfections degrade the aspect and the optical properties of the surface. In this Ph.D. thesis, we shed light on the apparition of these defects, by studying the flows triggered by the evaporation in liquid films of binary mixtures. Indeed, the evaporation of the solvent can induce variations of composition which generate in return gradients of tension at the film surface which destabilize it. The combination of model experiments, theoretical modeling and numerical simulations allowed us to reveal and describe quantitatively several regimes, which correspond to the factor limiting the instability: gravity, Laplace pressure, lateral homogenization by diffusion of the compounds or by their vertical stratification due to the evaporation. An independent study has been lead on the generation of bubble trains when air is slowly injected in a bath.

Keywords: liquid film, Marangoni stress, evaporation, lubrication theory, instability, bubble.