

# Étude du comportement de mouillage d'une goutte d'eau sur une surface superhydrophobe en fonction de la température et de l'humidité.

Walid SAMAH<sup>1,2\*</sup>, Pascal CLAIN<sup>1,2</sup>, Laurence FOURNAISON<sup>2</sup>, Francois RIOUAL<sup>2</sup> et Anthony DELAHAYE<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Leonard de Vinci Pôle Universitaire, Research Center, 92916 Paris La Défense, France

<sup>2</sup> Université Paris-Saclay, INRAE, FRISE, 92761 Antony, France

\*(auteur correspondant : walid.samah@inrae.fr)

**Résumé** - Cet article présente une étude sur le comportement de mouillage d'une goutte sur une surface recouverte d'un revêtement superhydrophobe (SH) à différentes températures de surface et humidités relatives. Les résultats montrent que l'évolution des angles de contact pendant le refroidissement des surfaces est influencée par deux phénomènes : le premier est l'évaporation des gouttes et le second est la condensation de la vapeur d'eau sur ces surfaces à basse température. Un modèle semi-empirique de l'évaporation d'une goutte sur une surface superhydrophobe (SH) est présentée et comparée aux résultats expérimentaux.

## Nomenclature

$A$	surface, $m^2$	<i>Symboles grecs</i>
$C$	concentration, $kg.m^{-3}$	$\Delta T$ degré de surfusion, $^{\circ}C$
$D$	diffusivité de la vapeur dans l'air, $m^2/s$	$\rho$ masse volumique, $kg.m^{-3}$
$m$	masse, kg	$\theta$ angle de contact, $^{\circ}$
$F$	facteur de correction de la surface de la goutte	<i>Indices et exposants</i>
$Q$	taux d'évaporation, $m^3.s^{-1}$	$c$ correctif
$R$	rayon de la goutte, m	$L$ liquide
$T$	température, $^{\circ}C$	$m$ moyen
$t$	temps, s	$S$ sphérique
$V$	volume, $m^3$	$s$ saturation

## 1. Introduction

Les émissions de gaz frigorigènes constituent une menace majeure pour l'environnement en raison de leur effet sur le réchauffement climatique, ainsi que sur la dégradation de la couche d'ozone. Face à cette situation, la réfrigération secondaire constitue une solution avantageuse pour limiter les quantités de gaz frigorigènes utilisées dans les machines frigorifiques. En effet, elle consiste à limiter le rôle des gaz frigorigènes uniquement à la production de froid, le transport du froid vers le lieu d'utilisation étant assuré par d'autres fluides écologiques appelés "frigoporteurs", comme les coulis de glace. Selon Egolf et al. [1], les coulis de glace sont définis comme des particules de glace en suspension dans une solution aqueuse dont le diamètre moyen est inférieur ou égal à 1 mm. Ces coulis présentent des propriétés thermophysiques intéressantes : changement de phase, stockage de l'énergie thermique sous forme de chaleur latente et une facilité d'écoulement [2]. Il existe différentes technologies de générateurs permettant de produire ces coulis de glace. Une revue complète des générateurs de coulis de glace a été publiée par Zhang et al. [3]. Parmi ces générateurs, ceux à surface raclée et à surfusion sont

les plus industrialisés. Cependant, ils présentent certains inconvénients, tels que des coûts de maintenance élevés et, une consommation d'énergie accrue dans le cas du générateur à surface raclée. Des arrêts et des blocages de la production de coulis de glace dans le cas du générateur à surfusion. En réponse à ces problèmes, de nouvelles méthodes pour optimiser la production de coulis de glace ont été développées. Wang et al, [4] ont été les premiers à proposer l'utilisation de surfaces superhydrophobes (SH) dans les générateurs de coulis de glace à surfusion. Leur étude montre que les revêtements superhydrophobes (SH) permettent d'augmenter le degré de surfusion et donc la concentration de coulis de glace produit. Cependant, un arrêt de production se produit à un moment donné. Selon les auteurs, cela est dû à la nucléation et à la croissance de la glace sur la surface SH qui entraîne le blocage de l'écoulement du liquide surfondu à l'intérieur du générateur. Cette nucléation de la glace peut être due à la perte de la propriété superhydrophobe à basse température.

Dans la nature, trois états de mouillage peuvent être distingués : un état hydrophile avec un angle de contact (angle formé par la surface du fond de la goutte et l'interface de la goutte) compris entre  $0^\circ$  et  $90^\circ$ , un état hydrophobe avec un angle de contact compris entre  $90^\circ$  et  $150^\circ$  et un état superhydrophobe (SH) avec un angle de contact supérieur à  $150^\circ$ . Pour le cas superhydrophobe (SH), il existe deux états de mouillage supplémentaires, le premier est l'état de Wenzel [5] et le second est appelé état de Cassie [6]. Ces états se différencient par la typologie de mouillabilité de la surface. L'état de Cassie est caractérisé par la position d'une goutte d'eau reposant sur les sommets de la rugosité de la surface. La goutte peut alors glisser lorsque la surface est inclinée, car la surface de contact entre le liquide et le solide est limitée par la présence de poches d'air. À l'état de Wenzel, les gouttes d'eau épousent la forme de la rugosité et ne glissent pas. Le passage de l'état de Cassie à Wenzel est appelé transition de mouillage et peut être provoqué par plusieurs facteurs (température, pression, etc.). Les surfaces SH peuvent conserver leur superhydrophobie même lorsqu'elles sont immergées pendant une longue période, en raison de la fine couche d'air qui sépare le liquide et la surface solide, car ces surfaces sont également aérophiles.

Cet article présente l'évolution des angles de contact d'une goutte d'eau sur une surface recouverte d'un revêtement SH. Pour cela, deux études ont été menées. La première est l'étude de l'effet de la température de surface sur l'évolution des propriétés de mouillage du revêtement. La deuxième est l'étude de l'effet de la variation de l'humidité relative sur l'évolution des propriétés de mouillage du revêtement. Les résultats de ce travail présentent un double éclairage dans le domaine de la production de froid. D'une part, sur l'amélioration du degré de surfusion avec l'utilisation de revêtements SH pour des applications de réfrigération secondaire. D'autre part, sur l'amélioration des transferts thermiques avec l'utilisation de revêtements SH. Cette amélioration passe par la réduction de la formation de givre qui agit comme une couche isolante sur les évaporateurs des machines frigorifiques. En effet, les surfaces SH sont connues pour leur capacité à retarder la congélation de l'eau et la formation de givre.

## **2. Matériels et méthodes**

### **2.1. Dispositif expérimental**

Un dispositif expérimental permettant de mesurer l'angle de contact d'une goutte sur une surface SH à différentes températures et à différentes humidités relatives a été mis au point en laboratoire, comme illustré à la figure 1 (a). Celui-ci comporte un goniomètre (illustré à la figure 1 (b)) qui est placé dans une chambre climatique de marque BINDER, modèle MKF 56. Le goniomètre est principalement équipé d'une source de lumière blanche et de deux caméras

microscopiques numériques CMOS USB de la marque Chengstore. En outre, ce goniomètre est équipé d'un échangeur de chaleur en aluminium de dimensions 80 mm × 40 mm × 25 mm. Ce dernier est relié à un cryostat à circulation de la marque JULABO, modèle FP50-HE. Le cryostat à circulation est rempli avec un mélange d'eau et d'éthanol (50 % en masse d'éthanol), ce qui permet d'atteindre des températures négatives d'environ  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sans risque de cristallisation du mélange. Ce mélange circule dans l'échangeur de chaleur avec un débit  $26\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les températures de surface des échantillons SH sont mesurées à l'aide de trois thermocouples de type T avec une incertitude de mesure de  $\pm 0,028\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ces thermocouples sont placés sur la plaque SH à une distance d'environ 6 mm de la goutte. Le premier thermocouple a été placé sur le côté gauche de la goutte, le second sur le côté droit et le dernier derrière la goutte. Ces thermocouples sont connectés à un système d'acquisition de données de marque KEYSIGHT modèle DAQ970A qui est lui-même connecté à un ordinateur.

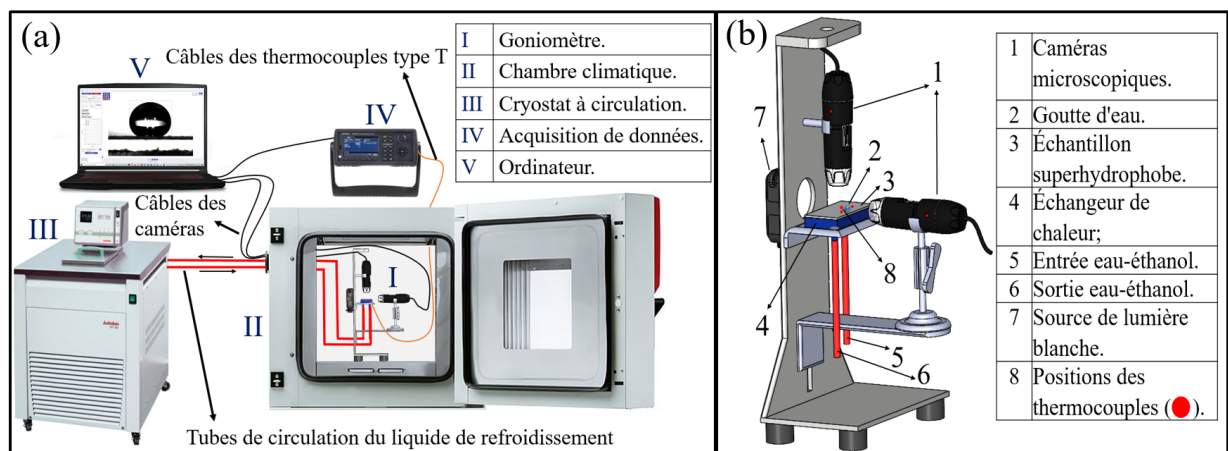


Figure 1 : a) Dispositif expérimental pour la mesure des angles de contact à différentes températures de surface et humidités relatives ; b) image schématique du goniomètre.

## 2.2. Méthode de préparation d'échantillons superhydrophobes

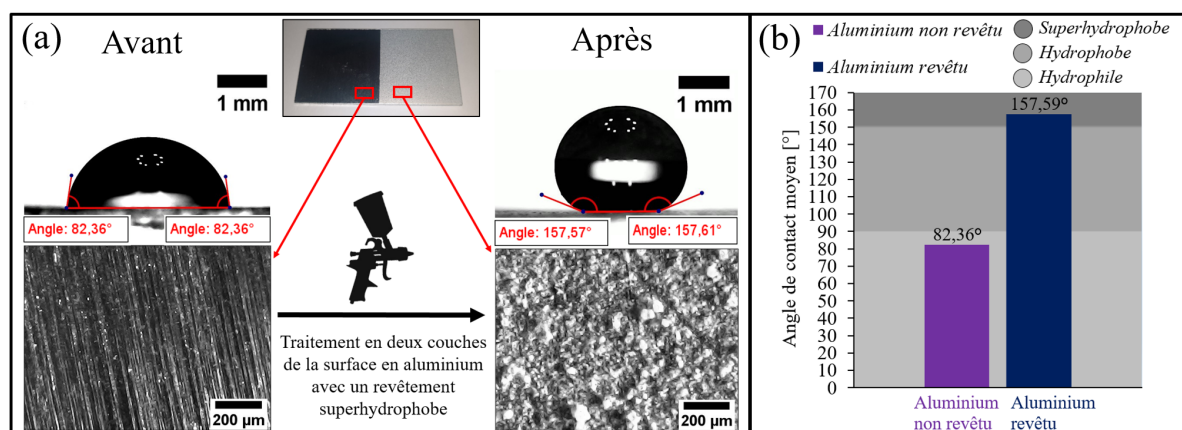


Figure 2 : a) État de surface de la plaque en aluminium avant et après traitement avec le revêtement ; b) évolution des angles de contact avant et après traitement.

Le traitement des échantillons en alliage d'aluminium AW1050H24 de dimensions 80 mm × 40 mm × 2 mm avec le revêtement SH se fait en 2 étapes par pulvérisation. Une première couche

est appliquée avec un temps de séchage de 50 minutes. Puis une deuxième couche est appliquée avec un temps de séchage de 15 minutes. Avant le traitement, l'angle de contact moyen avec une goutte d'eau désionisée de  $8,4 \mu\text{l}$  était de  $82,36^\circ$ . Après application du revêtement, l'angle de contact est porté à  $157,59^\circ$ , comme le montre la figure 2 (b). Cette augmentation est due à la micro-structuration de la surface que procure le revêtement comme le montre la figure 2 (a), permettant aux poches d'air d'être piégées dans les aspérités sous la goutte. Cela permet à la goutte de glisser sur la surface avec une hystérésis de l'angle de contact d'environ  $2^\circ$ .

### 2.3. Méthode de mesure des angles de contact des gouttes avec variation de l'humidité relative et de la température de surface

Tout d'abord, l'humidité relative dans la chambre climatique est réglée à une valeur souhaitée et la température d'air de la chambre est maintenue constante à  $22^\circ\text{C}$  pour tous les essais. La température initiale du mélange de refroidissement qui circule dans l'échangeur de chaleur est égale à celle de la chambre. Un échantillon en aluminium recouvert par le revêtement SH est fixé sur l'échangeur. Pour améliorer le transfert de chaleur entre l'échangeur de chaleur et l'échantillon, une fine couche de pâte thermique est déposée entre eux. Une goutte d'eau désionisée de volume  $8,4 \mu\text{l}$  est alors soigneusement déposée sur la surface SH à l'aide d'une micropipette à volume variable, puis la porte de la chambre climatique est fermée. Ensuite, l'enregistrement vidéo de la goutte filmée par la caméra microscopique CMOS du goniomètre est lancé. En même temps, un enregistrement de la température de surface de l'échantillon SH et de l'humidité relative dans la chambre climatique est effectué. Par la suite, la température du cryostat à circulation alimentant l'échangeur de chaleur est diminuée linéairement avec une vitesse de  $1,38^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à ce que la goutte soit gelée à une température d'environ  $-10^\circ\text{C}$ . À la fin des expériences, les mesures des angles de contact ont été effectuées à l'aide du logiciel IC Meure V2.0.0.286 et ensuite vérifiées et validées avec deux autres logiciels : Ossila V3.1.2.2 et Holmarc V8.1.0.0. L'incertitude de mesure des angles de contact est comprise entre  $0,5^\circ$  et  $1^\circ$ .

## 3. Résultats et discussions

### 3.1. Influence de la température sur le comportement de mouillage de la surface superhydrophobe

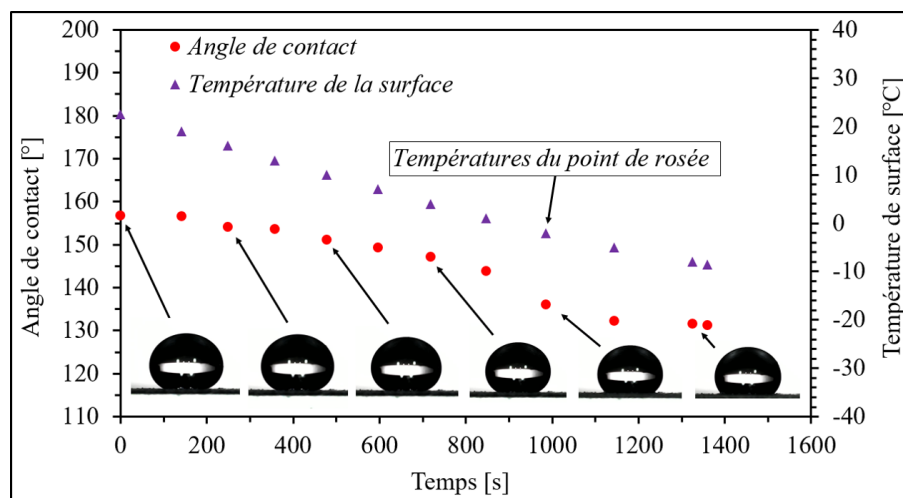


Figure 3 : Évolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau pendant le refroidissement de la surface superhydrophobe.

Dans cette section, l'effet de la température moyenne de surface sur les propriétés de mouillage des surfaces en aluminium revêtues avec le revêtement SH a été étudié. La figure 3 présente l'évolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau refroidie jusqu'à  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  dans une humidité relative de 20 %. Les résultats montrent une diminution de l'angle de contact pendant le refroidissement de la surface SH passant de  $156,77^{\circ}$  à  $131,27^{\circ}$ . Nous remarquons que le caractère superhydrophobe de la surface disparaît après 500 s lors du refroidissement. Afin de mieux comprendre les phénomènes qui se produisent lors de cette diminution de l'angle de contact, nous avons tracé à la figure 4 l'évolution de l'angle de contact et du diamètre de la base de la goutte (aussi appelé diamètre de contact) en fonction de la température et à la figure 5 l'évolution du volume de la goutte d'eau en fonction du temps. A partir de la figure 4, quatre régimes différents peuvent être identifiés (R1, R2, R3 et R4). Dans le régime R1, il y a une évaporation de la goutte à l'état de Cassie car l'angle de contact reste constant et le diamètre de contact diminue. Cela signifie que les points de contact de la goutte glissent sur la surface et la goutte conserve sa forme sphérique. Dans le régime R2, on observe l'évaporation de la goutte d'eau à l'état de Wenzel, car le diamètre de contact reste constant et l'angle de contact diminue. Cela signifie que la goutte a pénétré les aspérités et que les points de contact de la goutte sont fixés sur la surface. Dans le régime R3, une diminution brusque de l'angle de contact est provoquée par l'évaporation puis par la coalescence de la goutte avec les microgouttelettes de condensation (voir figure 4). Il en résulte une augmentation brusque du diamètre de contact de la goutte à la température du point de rosée de  $-2,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Dans ce même régime, la goutte d'eau passe en surfusion. Dans le régime R4, le diamètre reste constant, ainsi que l'angle de contact. Ceci est dû à la formation de givre observée autour de la goutte à une température de  $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$  et à la congélation de la goutte surfondue à une température de  $-8,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ , donc le degré de surfusion est  $\Delta T = -8,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

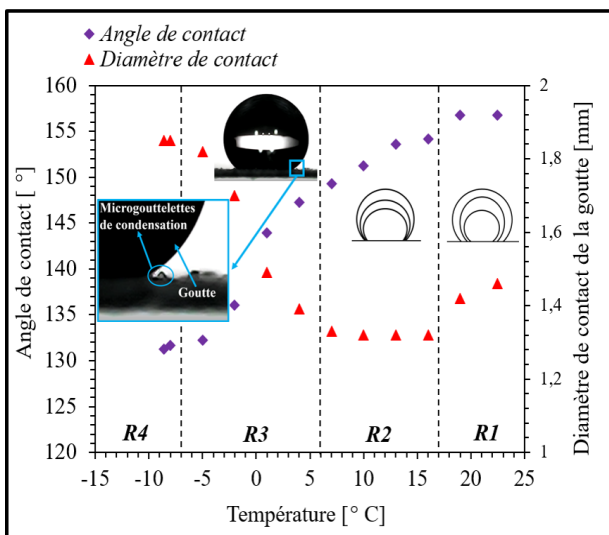


Figure 4 : Évolution de l'angle de contact et du diamètre de contact d'une goutte en fonction de la température moyenne de surface.

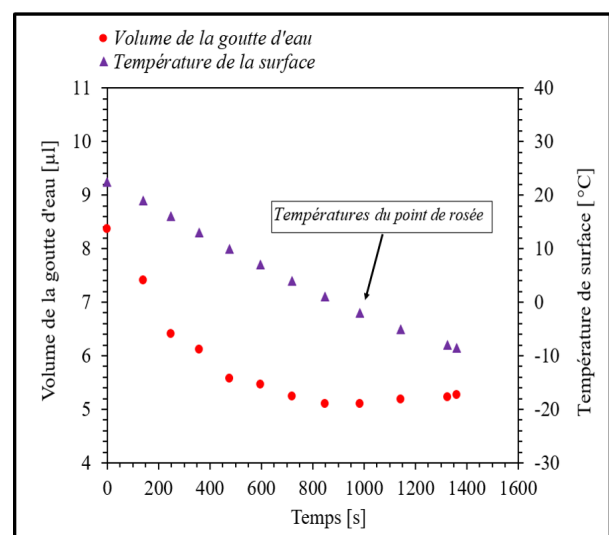


Figure 5 : Évolution de la température moyenne de surface et du volume d'une goutte en fonction du temps.

### 3.2. Modélisation de l'évaporation d'une goutte d'eau à l'état Cassie

L'évolution du volume d'une goutte s'évaporant sur une surface SH à l'état de Cassie (c'est-à-dire, l'angle de contact constant au cours de l'évaporation (ACC)), peut être modélisée sur la base de la diffusion des molécules d'eau de la surface de la goutte vers l'atmosphère ambiante.

Le taux d'évaporation d'une goutte liquide complètement sphérique juste en contact avec une frontière plane, de masse volumique  $\rho_L$ , de rayon sphérique  $R_S$  et de volume  $V$ , dépend de la surface liquide-vapeur  $A_S = 4\pi R_S^2$ . Ce taux d'évaporation est modélisé par l'équation 1 [7] :

$$Q = -\frac{dV}{dt} = A_S D \frac{(C_s - C_\infty)}{R_S \rho_L} f(\theta) = \frac{4\pi R_S D (C_s - C_\infty)}{\rho_L} f(\theta) \quad (1)$$

Où  $D$  est le coefficient de diffusion,  $\Delta C = C_s - C_\infty$  est la différence entre la concentration de vapeur à la surface de la gouttelette (supposée égale à la concentration de saturation  $C_s$ ) et la valeur ambiante loin de la surface de la gouttelette  $C_\infty$ . Dans notre étude, une goutte d'eau de  $8,4 \mu\text{l}$  est placée sur la plaque SH du goniomètre qui est déjà placé dans la chambre climatique. Cette goutte est soumise à une température ambiante constante de  $25^\circ\text{C}$  et à une humidité relative de  $33\%$  (comme présenté dans le montage expérimental 2.1.). Nous prenons les valeurs proposées par Song et al. [8] pour nos conditions opératoires de  $25^\circ\text{C}$  et  $33\%$  d'humidité relative :  $D = 25 \text{ mm}^2/\text{s}$ ,  $C_s = 2,3 \times 10^{-8} \text{ g}/\text{mm}^3$  et  $C_\infty = 0,76 \times 10^{-8} \text{ g}/\text{mm}^3$ . Les mesures des volumes et des surfaces liquide-vapeur de gouttes expérimentales sont réalisées avec le logiciel Solidworks®, par reconstruction 3D des images de gouttes 2D. La fonction  $f(\theta)$  représente la dépendance du taux d'évaporation par rapport à l'angle de contact  $\theta$ . Afin de réaliser un modèle, il est nécessaire de déterminer la fonction  $f(\theta)$ . Dans cette étude, la détermination de cette fonction  $f(\theta)$  est réalisée selon la méthode de Song et al. [8]. Cette dernière consiste à calculer inversement la valeur des points de la fonction  $f(\theta)$  à partir de l'évolution du volume expérimental de la goutte, par l'utilisation de l'équation (1). Dans notre cas, où l'angle de contact est constant avec une valeur moyenne  $\theta_m = 156,58^\circ$ , la fonction  $f(\theta)$  vaut :  $-0,859 \ln(\theta_m) + 5,4372 = 1,09$ . Picknett et Bexon [9] ont proposé un modèle de fonction  $f(\theta)$ , qui est un ajustement polynomial couvrant les plages angulaires de  $10^\circ$  à  $180^\circ$  valide pour toutes les gouttes en forme de calotte sphérique parfaite reposant sur une frontière solide plate. comme le montre l'équation 2 :

$$f_{PB}(\theta) = \frac{8,957 \times 10^{-5} + 0,6333\theta + 0,116\theta^2 - 0,08878\theta^3 + 0,01033\theta^4}{2} \quad (2)$$

Si nous calculons la valeur de la fonction  $f_{PB}$  du modèle de Picknett et Bexon pour notre cas, où l'angle de contact moyen constant de la goutte qui s'évapore est de  $156,58^\circ$  et en radian  $2,723 \text{ rad}$ , nous obtenons une valeur  $f_{PB}$  de  $0,68$ . Le modèle d'évaporation de l'équation 1 n'est valable que pour des gouttes de forme de calotte sphérique parfaite [7]. Or dans notre cas, la goutte ne l'est pas (voir la figure 7). Afin d'améliorer le modèle de l'équation 1, nous avons introduit un facteur de correction pour la surface liquide-vapeur de la goutte sphérique. Ce facteur est calculé en prenant le rapport entre la surface d'une goutte complètement sphérique (utilisées dans l'équation 1 :  $A_S = 4\pi R_s^2$ ) et la surface réelle de la goutte qui ne sont pas complètement sphériques ( $A$ ) déterminées expérimentalement par la mesure Solidworks®, à chaque pas de temps (i) puis moyenné. Comme indiqué dans l'équation 3 :

$$F_{c_i} = \frac{A_{S_i}}{A_i} \quad \text{et} \quad \bar{F}_c = \frac{\sum_{i=1}^n F_{c_i}}{n} \quad (3)$$

Cela donne un facteur de correction moyen  $\bar{F}_c = 1,12$ . Ce qui nous permet de modifier le modèle de l'équation 1 en utilisant la surface réelle de la goutte  $A$  qui peut être exprimée également par  $\frac{A_s}{\bar{F}_c}$  et nous obtenons le modèle suivant :

$$Q = -\frac{dV}{dt} = AD \frac{(C_s - C_\infty)}{R_S \rho_L} f(\theta) = \frac{A_S}{\bar{F}_c} D \frac{(C_s - C_\infty)}{R_S \rho_L} f(\theta) = \frac{4\pi R_S D (C_s - C_\infty)}{\bar{F}_c \rho_L} f(\theta) \quad (4)$$

Le volume de la goutte à l'instant  $t = j + 1$  est obtenu par :

$$V_{j+1} = V_j - Q_j \Delta t = V_j - \frac{4\pi R_{S_j} D (C_s - C_\infty)}{\bar{F}_c \rho_L} f(\theta) \Delta t \quad (5)$$

Avec  $V_j$  le volume de la goutte à l'instant  $j$ ,  $\Delta t$  est le pas de temps entre l'instant  $t = j$  et l'instant  $t = j + 1$ . Dans notre cas  $\Delta t = 120$  s.

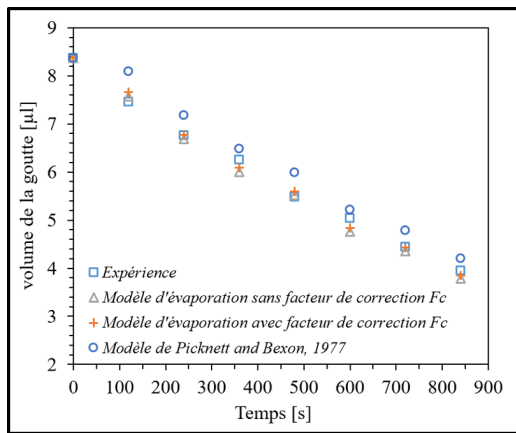


Figure 6 : Évolution du volume d'une goutte d'eau.

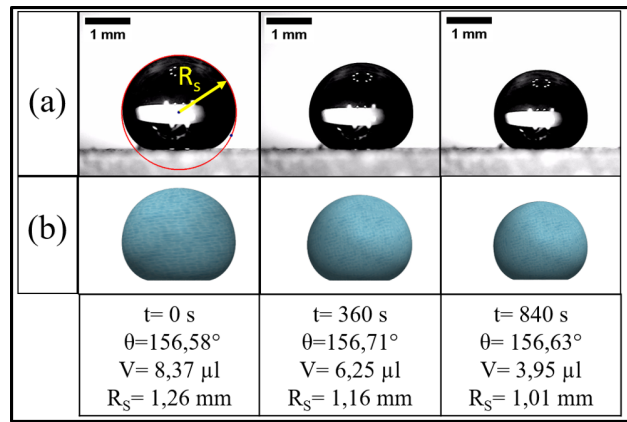


Figure 7 : Évaporation d'une goutte d'eau : a) image réelle ; b) image 3D modélisée.

Les figures 6 et 7 montrent l'évolution du volume de la goutte d'eau de volume initial de  $8,4 \mu\text{l}$  au cours de son évaporation. Nous constatons que le modèle de Picknett et Bexon, où  $f(\theta) = 0,68$  donne une déviation moyenne de  $5,7 \%$ . Ce dernier est valable pour les gouttes ayant une forme de calotte sphérique parfaite. Nos modèles s'adaptent bien aux résultats expérimentaux, où  $f(\theta) = 1,09$  avec une déviation moyenne de  $2,4 \%$  pour le modèle sans facteur de correction de la forme de la goutte  $F_c$ , et une déviation moyenne de  $1,8 \%$  pour le modèle avec le facteur de correction. Le modèle avec le facteur de correction apporte une amélioration de  $25 \%$  par rapport au modèle sans facteur de correction.

### 3.3. Influence de l'humidité sur le comportement de mouillage de la surface superhydrophobe

Afin de caractériser l'effet de l'humidité relative sur le comportement de mouillage des surfaces SH. Trois humidités relatives ont été étudiées :  $20 \%$ ,  $30 \%$  et  $50 \%$  pendant le refroidissement de la surface SH. Les résultats de l'évolution des angles de contact des gouttes d'eau en fonction de la température sont présentés dans les figures 8. Nous remarquons une diminution des angles de contact sur la plage de température de  $22^\circ\text{C}$  à  $12^\circ\text{C}$  pour tous les niveaux d'humidité relative, cette diminution est due à l'évaporation des gouttes. Puis, cette diminution devient brusque à mesure que l'on s'approche des températures théoriques du point de rosée pour chaque niveau d'humidité relative. Cette diminution brutale est due à la condensation de la



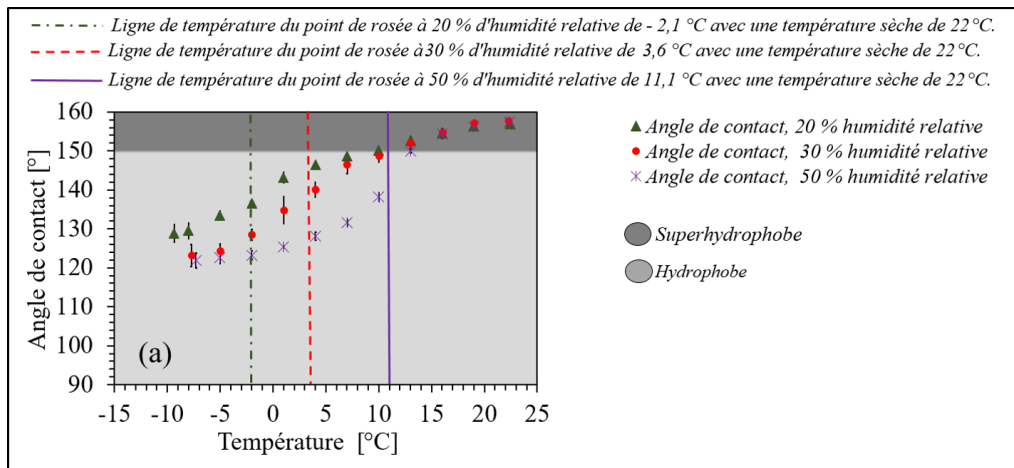


Figure 8 : Évolution des angles de contact des gouttes d'eau pour différentes humidités relatives pendant le refroidissement des surfaces en fonction de la température.

vapeur d'eau contenue dans l'air sur la surface SH, ce qui entraîne la coalescence de la goutte avec les microgouttelettes de condensation, provoquant l'étalement de la goutte sur la surface puis la diminution des angles de contact.

#### 4. Conclusion

Les résultats de cet article montrent que les angles de contact diminuent significativement avec la diminution de la température de surface et l'augmentation de l'humidité relative ambiante. Cette diminution est due à deux phénomènes distincts : le premier est l'évaporation des gouttes d'eau à des températures supérieures à celles du point de rosée. Le second est la condensation de la vapeur d'eau contenue dans l'air sur la surface SH dans une plage de température très proche de celle du point de rosée théorique. La surface SH étudiée dans cet article permet d'atteindre un degré de surfusion de la goutte d'eau compris entre  $-7\text{ °C}$  et  $-8\text{ °C}$  pour tous les niveaux d'humidité relative. Un modèle semi-empirique d'évaporation d'une goutte sur une surface SH est présenté et comparé aux résultats expérimentaux, un bon accord est trouvé.

#### Références

- [1] P. W. Egolf and M. Kauffeld, From physical properties of ice slurries to industrial ice slurry applications, *Int. J. Refrig.*, 28 (2005) 4-12.
- [2] M. Kauffeld, M. J. Wang, V. Goldstein, and K. E. Kasza, Ice slurry applications, *Int. J. Refrig.*, 33 (2010) 1491-1505.
- [3] P. Zhang and Z. W. Ma, An overview of fundamental studies and applications of phase change material slurries to secondary loop refrigeration and air conditioning systems, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 16 (2012) 5021-5058.
- [4] H. Wang, G. He, and Q. Tian, Experimental study of the supercooling heat exchanger coated with fluorocarbon coating, *Energy Build.*, 55 (2012) 526-532.
- [5] R. N. Wenzel, Surface roughness and contact angle, *J. Phys. Chem.*, 53 (9) (1949) 1466-1467.
- [6] A. Cassie and S. Baxter, Wetting of porous surfaces, *Trans. Faraday Soc.*, 40 (1944) 546-511.
- [7] G. McHale, S. Aqil, N. J. Shirtcliffe, M. I. Newton, and H. Y. Erbil, Analysis of Droplet Evaporation on a Superhydrophobic Surface, *Langmuir*, 21 (2005) 11053-11060.
- [8] H. Song, Y. Lee, S. Jin, H.-Y. Kim, and J. Y. Yoo, Prediction of sessile drop evaporation considering surface wettability, *Microelectron. Eng.*, 88(11) (2011) 3249-3255.
- [9] R. G. Picknett and R. Bexon, The evaporation of sessile or pendant drops in still air, *J. Colloid Interface Sci.*, 61(2) (1977) 336-350.