



HAL
open science

Evaporation de gouttes sessiles : des fluides purs aux fluides complexes

Benjamin Sobac

► **To cite this version:**

Benjamin Sobac. Evaporation de gouttes sessiles : des fluides purs aux fluides complexes. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. Aix-Marseille Université, 2012. Français. NNT : 2012AIXM4801 . tel-03857493

HAL Id: tel-03857493

<https://hal.science/tel-03857493>

Submitted on 17 Nov 2022

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

AIX-MARSEILLE UNIVERSITÉ

IUSTI UMR CNRS 7343

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'AIX-MARSEILLE UNIVERSITÉ

Spécialité : Mécanique et Physique des Fluides

*Ecole Doctorale 353 : Sciences pour l'Ingénieur : Mécanique, Physique,
Micro et Nanoélectronique*

présentée par

Benjamin SOBAC

**Evaporation de gouttes sessiles :
des fluides purs aux fluides complexes**

soutenue le 26 septembre 2012 devant le jury composé de

Vladimir AJAEV	Examineur (SMU, Dallas, Etats-Unis)
David BRUTIN	Directeur de thèse (IUSTI, Aix-Marseille Université)
Pierre COLINET	Examineur (ULB, Bruxelles, Belgique)
Laurent LIMAT	Examineur (MSC, Université Paris Diderot)
Detlef LOHSE	Examineur (Université de Twente, Pays-Bas)
Ludovic PAUCHARD	Rapporteur (FAST, Université Paris Sud)
Peter STEPHAN	Rapporteur (DUT, Darmstadt, Allemagne)
Lounès TADRIST	Examineur (IUSTI, Aix-Marseille Université)

Sommaire

Introduction	8
I Gouttes de fluides purs	13
1 Evaporation de gouttes : une introduction	15
1.1 Généralités sur le mouillage	16
1.1.1 La tension de surface	16
1.1.2 Etalement d'une goutte sur une surface	17
1.1.3 Longueur capillaire et forme de gouttes	19
1.1.4 Influence des hétérogénéités de surface	19
1.2 Théorie de l'évaporation d'une goutte reposant sur un substrat	22
2 Evaporation, ligne-triple et mouillage	27
2.1 Introduction	28
2.2 Principe et description de l'expérience	31
2.2.1 Dispositif expérimental	31
2.2.2 Les dépôts de surface	34
2.2.3 Les liquides utilisés	35
2.3 Résultats expérimentaux	36
2.3.1 Influence de la dynamique de la ligne triple sur l'évaporation	36
2.3.2 Influence du mouillage sur l'évaporation	43
2.4 Conclusion	50
3 Evaporation et thermique	53
3.1 Etat de l'art	54
3.2 Matériels et méthodes	57
3.2.1 Principe de l'expérience	57
3.2.2 Dispositif expérimental	57

3.2.3	Protocole	60
3.3	Modèle d'évaporation	62
3.4	Résultats et discussions	63
3.4.1	Influence de la température du substrat	63
3.4.2	Influence de la nature du substrat	70
3.5	Conclusions et perspectives	75
4	Evaporation et hydrodynamique	79
4.1	Introduction	80
4.2	Description de l'expérience	85
4.2.1	Principe de l'expérience	85
4.2.2	Un substrat complexe	86
4.2.3	Les fluides utilisés	87
4.2.4	Visualisation infrarouge	89
4.3	Résultats expérimentaux et discussions	91
4.3.1	Instabilité thermo-capillaire lors de l'évaporation d'une goutte d'éthanol	91
4.3.2	Comparaison entre les fluides	100
4.4	Conclusion	102
4.5	Perspectives	103
4.5.1	Etude Numérique	103
4.5.2	Champ de température	106
II	Gouttes de fluides complexes	111
5	Evaporation d'une goutte de sang	113
5.1	Introduction	114
5.2	Composition et propriétés physiques du sang	121
5.3	Système et méthodes expérimentales	124
5.4	Résultats expérimentaux et discussions	126
5.4.1	Description générale	126
5.4.2	Hydrodynamique et front de compaction	129
5.4.3	Dynamique de séchage et transition Sol-Gel	132
5.4.4	Evolution géométrique et dépôt final	138
5.4.5	Formation d'un motif de craquelures	139

5.4.6	Influence de la mouillabilité	146
5.5	Conclusion	149
Conclusion générale		152
Bibliographie		164
A	Article “Triple-line behavior and wettability controlled by nanocoated substrates : influence on sessile drop evaporation”	165
B	Article “Thermal effects of the substrate on water droplet evaporation”	177
C	Article “Infrared visualization of thermal motion inside a sessile drop deposited onto a heated surface”	189
D	Article “Thermocapillary instabilities in an evaporating drop deposited onto a heated substrate”	201
E	Article “Pattern formation in drying drops of blood”	219
F	Article “Structural and evaporative evolutions in desiccating sessile drops of blood”	233
G	Article “Influence of substrate nature on the evaporation of a sessile drop of blood”	241

Introduction

L'évaporation d'une goutte reposant sur une surface solide est un phénomène physique d'apparence très simple, si simple qu'il serait aisé de croire que les mécanismes le régissant sont désormais parfaitement identifiés et caractérisés. Et pourtant, malgré une multitude d'études menées depuis près de deux siècles sur les phénomènes de mouillage et d'évaporation, un grand nombre de questions restent encore en suspens, en raison de la complexité des mécanismes mis en jeu.

Cette thèse porte sur l'étude expérimentale de l'évaporation de gouttes sessiles. L'étude traite principalement de l'évaporation de liquides et s'étend ensuite vers les fluides complexes avec une suspension biologique, le sang humain.

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface, celle-ci peut prendre différentes formes suivant les propriétés physico-chimiques du support (*i.e.* son énergie de surface et sa rugosité, Figs. 1-a -b et -c). La goutte s'évapore ensuite naturellement jusqu'à sa complète disparition. L'influence de ces propriétés sur le mouillage est aujourd'hui bien comprise. Mais qu'en est-il de leur influence sur l'évaporation ? L'évaporation d'une goutte est classiquement décrite comme un processus contrôlé par la diffusion de la vapeur dans l'air, l'ensemble du système étant supposé isotherme. Ce modèle permet-il une description correcte du phénomène quelles que soient les propriétés du substrat ? Les aspects thermiques sont complètement omis dans ce modèle. Quels sont les mécanismes thermiques liés à l'évaporation ? Dans quelles mesures modifient-ils la description classique de l'évaporation ? Quelle est donc le domaine de validité de ce modèle ? Ces questions sont au coeur de notre étude dans la première partie du manuscrit consacrée à la compréhension des mécanismes fondamentaux intervenant lors de l'évaporation d'un liquide. En effet, la connaissance et le contrôle de ces mécanismes sont d'un intérêt capital pour de nombreuses applications parmi lesquelles : le refroidissement par pulvérisation de gouttes, les technologies d'impressions et de dépôts, la fabrication de micro et nano technologies, la génomique avec les puces à ADN et ARN (Fig. 1-d), le diagnostic médical ...

Lorsqu'une goutte de suspension de particules s'évapore sur un substrat, celle-ci ne disparaît pas complètement en raison de la présence d'un résidu composé des éléments non-volatils. Les particules s'assemblent et se déposent sur la surface amenant à la formation d'un motif final (Figs. 1-e -f et -g) dont la morphologie dépend étroitement des interactions entre particules. Nous nous intéressons, dans la deuxième partie du manuscrit, à l'étude de l'évaporation d'une suspension biologique, le sang humain. Comment s'évapore une goutte de sang reposant sur une surface ? Les mécanismes d'évaporation sont-ils identiques à ceux rencontrés lors de l'évaporation de fluides purs ? La présence de particules en suspension modifie-t-elle le comportement d'une goutte en évaporation ? A quel point ce fluide biologique se rapproche-t-il de suspensions physiques modèles ? La physique permet-elle d'appréhender l'ensemble des mécanismes intervenant lors de l'évaporation ? Quelle est l'influence de la biologie ?

L'organisation de ce manuscrit de thèse est la suivante. Le premier chapitre introductif place notre étude aux confluent du mouillage et de l'évaporation en présentant les notions de bases et théories liées à ces deux domaines. Ensuite, chaque chapitre aborde un aspect spécifique lié à l'évaporation d'une goutte sessile. Les chapitres se succèdent avec une complexité croissante, les nouveaux mécanismes abordés dépendant de ceux présentés aux chapitres précédents. Ainsi, le chapitre 2 étudie le rôle des pro-

priétés physico-chimiques du substrat sur l'évaporation, l'ensemble du système étant à température ambiante. La modification de ces propriétés avec des nano-dépôts de surface offre la possibilité d'étudier l'évaporation pour une grande variété d'angles de contact et de dynamiques de ligne triple, tout en fixant les propriétés thermiques du substrat. Les expériences sont alors comparées au modèle d'évaporation isotherme supposant le processus contrôlé par la diffusion de la vapeur du solvant dans la phase gazeuse. Le chapitre 3 focalise sur les mécanismes thermiques pouvant accompagner le processus d'évaporation. Les propriétés physico-chimiques du substrat sont alors fixées et l'influence de sa nature et de sa température sur l'évaporation est alors étudiée. Les expériences sont comparées à une extension du modèle classique d'évaporation tenant compte de l'élévation de la température du substrat. Le chapitre 4 aborde le sujet de l'hydrodynamique interne à la goutte, générée par l'évaporation. La visualisation d'une goutte en évaporation révèle la présence d'instabilités thermo-capillaires (Fig. 1-h). Une étude de ces écoulements est alors présentée. Enfin, le chapitre 5 traite de l'évaporation d'un fluide complexe avec le séchage d'une goutte de sang. Ce système conduit à la formation d'un motif complexe formé de fractures radiales (Fig. 1-i). L'ensemble des mécanismes successifs amenant à la formation d'un tel dépôt sont présentés tout comme les analogies potentielles avec les suspensions de particules modèles sont discutées.

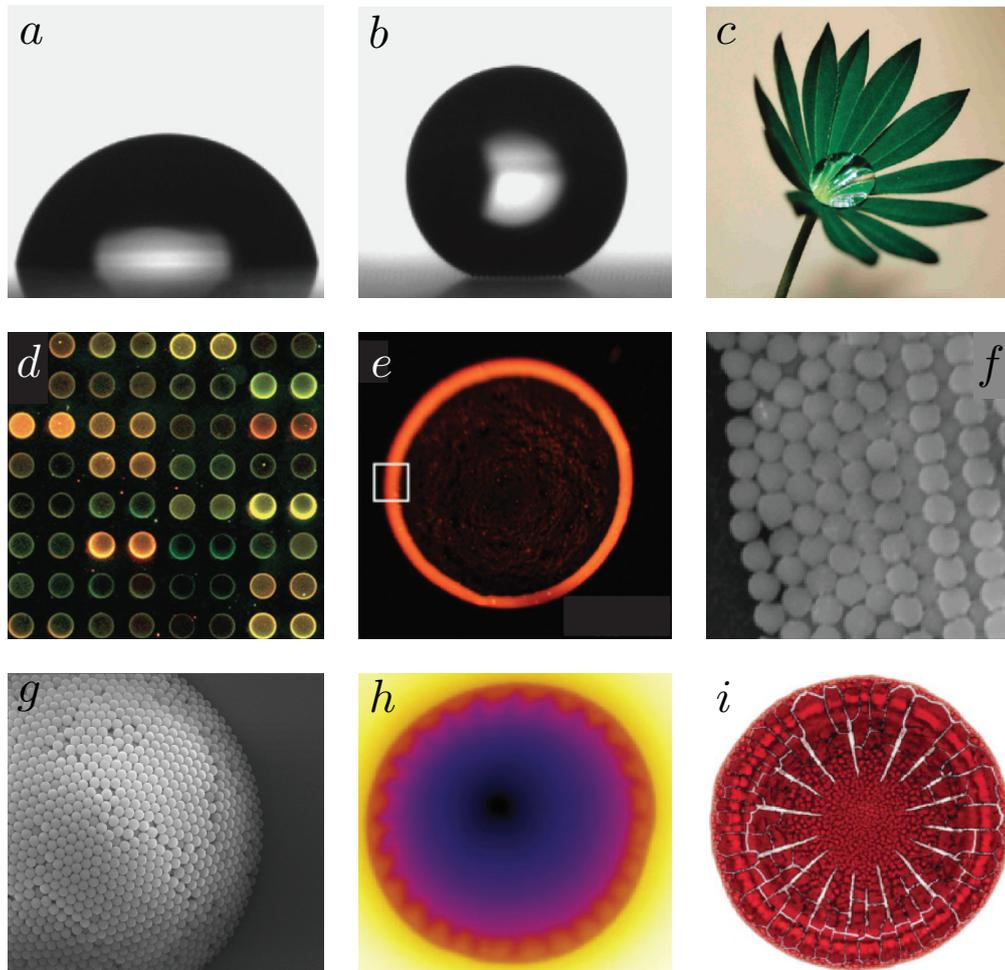


Figure 1 – Images illustrant la richesse des phénomènes liés à l'évaporation de gouttes sessiles. Forme d'une goutte d'eau reposant sur une surface plane en SU-8 (a), sur une surface structurée en SU-8 (b) et sur une plante (c) (McHale *et al.*, 2005; Shirtcliffe *et al.*, 2009). d) Exemple d'application du séchage de goutte en génomique avec les puces à ADN (Blossey, 2003). e) Motif annulaire résultant de l'évaporation d'une goutte de suspension de particules (Marín *et al.*, 2011). Structure du dépôt de particules d'une goutte reposant sur une surface mouillante (f) et non-mouillante (g) (Marín *et al.*, 2011; Park & Moon, 2006). h) Image infrarouge révélant la présence d'instabilités thermoconvectives (Sobac & Brutin, 2012b). i) Motif résiduel au séchage d'une goutte de sang (Sobac & Brutin, 2011a).

Première partie

Gouttes de fluides purs

Chapitre 1

Evaporation de gouttes : une introduction

Sommaire

1.1 Généralités sur le mouillage	16
1.1.1 La tension de surface	16
1.1.2 Etalement d'une goutte sur une surface	17
1.1.3 Longueur capillaire et forme de gouttes	19
1.1.4 Influence des hétérogénéités de surface	19
Hystérésis de l'angle	19
Rugosité de surface	20
Surfaces texturées	21
1.2 Théorie de l'évaporation d'une goutte reposant sur un substrat	22

Dans ce chapitre, nous présentons différentes notions et théories relatives à la physique des gouttes dont nous aurons besoin au cours du manuscrit. Nous retraçons donc succinctement l'évolution des idées liées à ce sujet qui se sont développées sur une période de plus de deux siècles. Nous considérons une goutte reposant sur une surface horizontale au sein d'une atmosphère composée d'air. Nous nous intéressons dans un premier temps aux mécanismes régissant la forme que va prendre cette goutte. Les notions de tension de surface et de mouillage sont alors introduites. La plupart du temps, cette goutte ne reste pas statique et voit son volume décroître au cours du temps jusqu'à sa complète disparition. La goutte est en train de s'évaporer. Nous abordons donc dans un second temps les notions liées à l'évaporation et les différents modèles décrivant l'évaporation d'une goutte sessile. Pour une approche plus détaillée et plus complète, on peut se référer à l'ouvrage de De Gennes *et al.* (2002) et aux articles de revues de Quéré (2008); Bonn *et al.* (2009) et Erbil (2012).

1.1 Généralités sur le mouillage

1.1.1 La tension de surface

Lorsque l'on met deux phases non miscibles en contact, on constate qu'il se crée une interface. Les molécules placées à l'interface ne possèdent pas le même environnement que celles placées au sein du volume. Les molécules étant soumises à des forces attractives de la part de leurs voisines (responsables de la cohésion de la matière), celles se trouvant à l'interface sont dans un état énergétique défavorable par rapport à celles au sein de la matière condensée. Une interface a donc un coût énergétique E proportionnel au nombre de molécules à l'interface, donc à l'aire de cette surface A :

$$E = \gamma_{12}A \quad (1.1)$$

On note γ_{12} l'énergie interfaciale entre deux milieux. C'est l'énergie à apporter pour augmenter la surface d'une unité. Plus particulièrement, on appellera énergie de surface ou énergie superficielle, l'énergie interfaciale entre une phase condensée et l'air environnant. La valeur de cette énergie interfaciale est donnée par la nature des interactions intermoléculaires au sein de la phase condensée. Il est d'autant plus défavorable à un milieu de créer une interface que les liaisons constitutives du milieu sont fortes. Pour la plupart des fluides, où les interactions sont de type Van der Waals, l'énergie de surface est de l'ordre de 20 mJ.m^{-2} alors que pour l'eau, à cause des liaisons hydrogènes, l'énergie de surface est plus grande ($\sim 72 \text{ mJ.m}^{-2}$). On notera tout le long du manuscrit γ_{SL} l'énergie de surface solide/liquide, γ_{SV} celle entre le solide et la vapeur et γ celle entre le liquide et la vapeur.

Il est possible de mettre en évidence l'existence de l'énergie de surface dans une expérience simple consistant à placer un film de liquide au sein d'un cadre rectangulaire dont un des côtés est mobile (Fig. 1.1). Si nous lâchons ce côté mobile, il se déplace de façon à diminuer la surface du film. Afin de maintenir une surface constante, il est donc nécessaire d'appliquer une force F . Afin d'accroître la surface du film d'une quantité $dA = ldx$, on fournit donc une énergie δE qui correspond au travail de la force :

$$\delta W = Fdx = 2\gamma ldx = \gamma dA \quad (1.2)$$

où le facteur 2 traduit le fait que le film est constitué de deux interfaces liquide/air. L'énergie de surface est donc aussi une force par unité de longueur qui s'oppose à l'augmentation de l'aire d'une interface. γ peut donc aussi être exprimée en N.m^{-1} .

Cette tension de surface joue donc un rôle prépondérant dans la physique des interfaces liquides puisque leurs formes résultent d'une minimisation de l'énergie de surface. On lui doit notamment la forme sphérique des bulles et des gouttelettes qui minimise la surface eau-air d'un volume donné.

Une des conséquences de l'énergie de surface est le saut de pression qui se produit à la traversée d'une interface. Prenons une goutte sphérique de rayon R et considérons l'accroissement de son volume d'une quantité $dV = 4\pi R^2 dR$ (Fig. 1.2). Le travail des forces de pression associé à cette transformation $\delta W = (P_{int} - P_{ext})dV$ est équilibré par une augmentation de son énergie de surface $dE = 8\gamma\pi R dR$. On en déduit qu'il

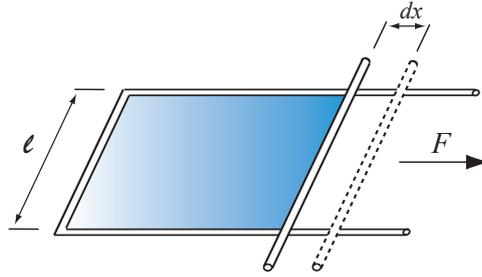


Figure 1.1 – Expérience mettant en évidence le phénomène de tension de surface.

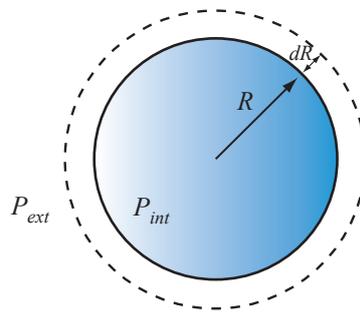


Figure 1.2 – Goutte de rayon R et de pression interne P_{int} , placée dans une atmosphère de pression P_{ext} .

règne, à l'équilibre, une surpression à l'intérieur de la sphère $\Delta P = P_{int} - P_{ext} = 2\gamma/R$. Cette équation, connue sous le nom d'équation de Laplace, peut être généralisée à toute interface de courbure C (Laplace, 1805).

$$\Delta P = P_{int} - P_{ext} = \gamma C = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.3)$$

où R_1 et R_2 sont les rayons de courbure principaux au point de l'interface considéré. Ainsi, dans tous les cas, il y a une augmentation de pression du côté concave de l'interface.

1.1.2 Étalement d'une goutte sur une surface

Lorsque que l'on pose une goutte de liquide sur une surface, deux situations peuvent être observées. Le liquide peut, soit s'étaler complètement sur la surface, soit rester rassemblé sous forme de goutte (Fig. 1.3). Le paramètre d'étalement S , qui compare l'énergie de surface d'un substrat sec à celle d'un substrat mouillé, permet de distinguer ces deux configurations :

$$S = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma) \quad (1.4)$$

- Lorsque $S > 0$, le liquide s'étale complètement car la configuration de plus faible énergie est obtenue lorsqu'un film recouvre complètement le substrat. On parle de

mouillage total.

- Lorsque $S < 0$, le liquide ne s'étale plus. La configuration de plus faible énergie correspond à celle où une partie du substrat est sec. On parle alors de mouillage partiel. C'est cette configuration qui nous intéressera par la suite.

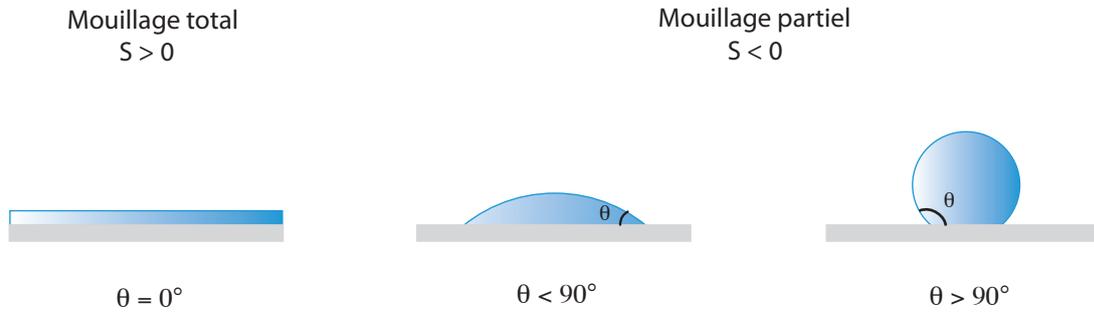


Figure 1.3 – Différentes situations de mouillage d'une goutte déposée sur un solide.

En situation de mouillage partiel, la goutte s'appuie sur le solide en faisant un angle par rapport au solide au niveau de la ligne de contact (Fig. 1.4). Cet angle de contact θ est donné par l'équilibre des forces de tension interfaciale s'appliquant au niveau de la ligne de contact (Young, 1805) :

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma} \quad (1.5)$$

On parle de surface mouillante lorsque $\theta < 90^\circ$ et, à contrario, de surface non-mouillante lorsque $\theta > 90^\circ$ (Fig. 1.3). Dans le cas spécifique de l'eau, on appelle surface hydrophile une surface mouillante et hydrophobe une surface non-mouillante. Les phases liquide et solide étant deux phases condensées, on rencontre principalement des situations mouillantes car $\gamma_{SL} < \gamma_{SG}$. Cependant, en choisissant bien un couple liquide/solide, i.e un liquide de grande énergie comme l'eau avec un solide de faible énergie comme un matériau fluoré, il est possible d'observer des angles de contact jusqu'à approximativement 120° sur des surfaces lisses. Afin d'obtenir des angles plus élevés, il est nécessaire d'utiliser des surfaces texturées. On parle alors de surfaces super-hydrophobes.

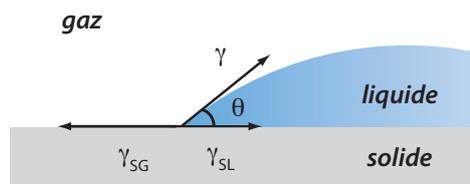


Figure 1.4 – Bilan des forces au niveau de la ligne de contact.

1.1.3 Longueur capillaire et forme de gouttes

La forme que prend une goutte déposée sur une surface dépend de sa taille. Les petites gouttes ont une forme de calotte sphérique tandis que des gouttes plus grosses sont aplaties (Fig. 1.5). La capillarité prédomine pour les petits objets. Au dessus d'une certaine longueur caractéristique l_c , la gravité devient prépondérante et la surface de la goutte est déformée. En comparant les pressions hydrostatique et capillaire, on se rend compte que la goutte reste sphérique tant que :

$$R \ll l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad (1.6)$$

où ρ et g sont respectivement la masse volumique du fluide et la constante gravitationnelle. l_c est appelée longueur capillaire et vaut 2.7 mm pour l'eau.



Figure 1.5 – Déformation de la forme d'une goutte en fonction de sa taille sous l'effet de la gravité (Diana *et al.*, 2012). (a) $R \ll l_c$. (b) $R \sim l_c$. (c) $R \gg l_c$.

On peut aussi caractériser l'importance relative des effets de gravité et de capillarité par le rapport des différences de pression hydrostatique et capillaire agissant sur la hauteur h de la goutte. On construit alors le nombre de Bond statique :

$$B_o = \frac{\Delta \rho g h}{\frac{2\gamma}{R}} \quad (1.7)$$

Les effets capillaires prédominent pour les faibles valeurs du nombre de Bond statique $B_o \ll 1$.

Dans ces conditions, la goutte a une forme sphérique et son volume peut être exprimé géométriquement en fonction de seulement deux paramètres :

$$V(R, \theta) = \frac{\pi R^3}{3} \frac{(1 - \cos\theta)^2(2 + \cos\theta)}{\sin^3\theta} \quad (1.8)$$

1.1.4 Influence des hétérogénéités de surface

La plupart des solides sont naturellement rugueux. Ces hétérogénéités de surface ont une influence directe sur la dynamique de la ligne triple ainsi que sur la mouillabilité d'une goutte.

Hystérésis de l'angle

Lorsque l'on dépose une goutte sur un substrat lisse et homogène, la goutte à l'équilibre adopte un angle de contact qui est défini par la formule de Young (Eq. 1.5). Si

on met en mouvement cette goutte en augmentant ou en diminuant son volume, dès que la goutte redevient immobile, l'angle retrouve cette valeur d'équilibre qui est unique. En revanche, lorsque l'on dépose une goutte sur un substrat présentant des hétérogénéités de surface d'origine physique (rugosité) ou chimique, la valeur de l'angle de contact va dépendre de la façon dont la goutte a été déposée. En augmentant lentement le volume de la goutte, l'angle de contact peut dépasser l'angle de Young jusqu'à une valeur maximale appelée angle d'avancée θ_A sans que la ligne de contact ne bouge. Au contraire, en diminuant lentement le volume de la goutte, l'angle de contact va décroître jusqu'à une valeur limite θ_R appelée angle de reculée. En deçà de cette valeur θ_R , la ligne de contact décroche. On appelle donc hystérésis de l'angle de contact la différence entre ces angles limites :

$$\Delta\theta = \theta_A - \theta_R \quad (1.9)$$

L'angle de contact peut donc prendre une multitude de valeurs comprises entre les angles d'avancée et de reculée, dues à l'accrochage de la ligne triple par ces hétérogénéités de surface. Il apparaît donc une force de résistance au déplacement de la ligne $F = \gamma(\cos\theta_A - \cos\theta_R)$.

Rugosité de surface

La rugosité de surface affecte aussi l'angle de contact apparent. En effet, la valeur de l'angle de contact d'une goutte sur un substrat rugueux est très différente de la valeur de l'angle de contact prédite par la relation de Young (Eq. 1.5). Le fluide ressent donc ces rugosités et adopte un angle de contact macroscopique θ^* décrit par la relation de Wenzel (1936, 1949) :

$$\cos\theta^* = r \cos\theta \quad (1.10)$$

où r est la rugosité du solide, définie comme le ratio de la surface réelle sur la surface projetée. Cette relation révèle que la rugosité amplifie le type de mouillage d'une surface. En effet, si le facteur r est supérieur à 1, un solide hydrophile ($\theta < 90^\circ$) deviendra plus hydrophile avec la rugosité ($\theta^* < \theta$). Inversement, un substrat hydrophobe ($\theta > 90^\circ$) verra augmenter son hydrophobicité ($\theta^* > \theta$). Lorsque $r = 1$ (substrat lisse), on retrouve la relation de Young décrivant l'angle de contact apparent comme étant uniquement dépendant des différentes tensions de surface. Cette relation semble révéler que des situations de mouillage total ($\cos\theta^* > 1$) ou de non-mouillage total ($\cos\theta^* < -1$) peuvent être induites par d'importantes rugosités de surface. Ceci n'est pas vérifié, notamment pour les situations non-mouillantes $\theta > 90^\circ$, car l'hypothèse faite par Wenzel concernant le parfait suivi de la géométrie de la surface par le liquide n'est plus satisfaite pour des rugosités trop importantes.

En effet, lorsque l'amplitude devient trop importante, de l'air est piégé dans les cavités sous la goutte. Cette dernière repose alors sur une surface composite solide/air (Cassie & Baxter, 1944). Ces poches d'air influencent l'angle de contact apparent suivant la relation (modèle de Bico *et al.* (1999)) :

$$\cos\theta^* = -1 + \phi_S(1 + \cos\theta) \quad (1.11)$$

où ϕ_s est la fraction de surface solide du matériau composite. Cette équation montre que la présence de cavités d'air entraîne une augmentation considérable de l'angle de contact si la proportion de solide est faible. Cette situation, appelée état Cassie ou Fakir, permet d'atteindre des angles de contact jusqu'à des valeurs de 160-170° ; la valeur idéale de 180° ne pouvant pas être atteinte ($\phi_s \neq 0$).

Surfaces texturées

Les imperfections de surface influencent donc très largement le mouillage d'une goutte sur une surface. Il est possible de prendre avantage de ces rugosités de surface afin de créer des surfaces texturées induisant des propriétés spécifiques comme, par exemple, la super-hydrophilicité ou la super-hydrophobicité. Un grand nombre d'études récentes ont porté sur la réalisation de surfaces texturées permettant de conduire à des angles proches de 180° ; on parle alors de perles liquides. Ces surfaces doivent avoir la spécificité d'accrocher les lignes de contact et de piéger de l'air. La figure 1.6 permet d'avoir un aperçu des différentes surfaces réalisées aujourd'hui qui satisfont ces critères. Un grand nombre de ces surfaces a été obtenu par biomimétisme, la nature possédant elle-même un large spectre de surfaces super-hydrophobes. La figure 1.7 illustre deux exemples classiques de surfaces naturellement super-hydrophobes : la feuille de lotus et les pattes de certains insectes. Cette propriété octroie à ces derniers la faculté de pouvoir se déplacer à la surface de l'eau.

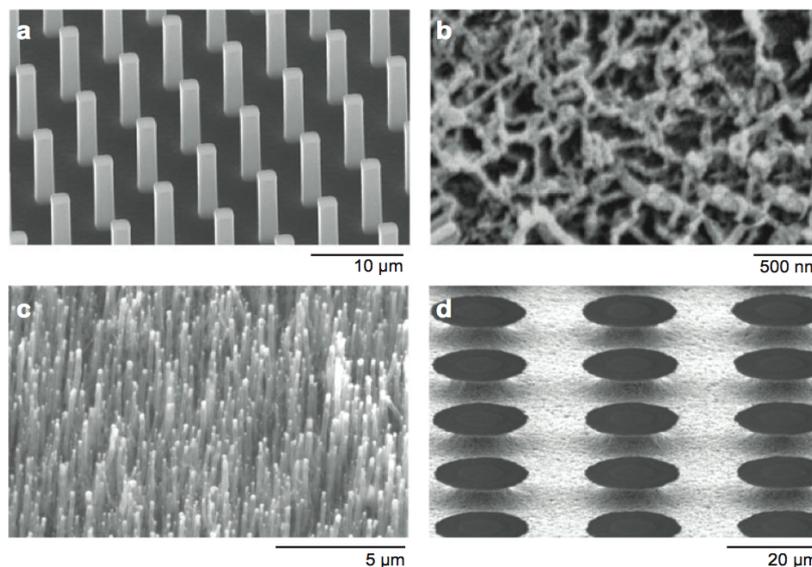


Figure 1.6 – Exemples de surfaces de synthèse microtexturées. a) Surface de microplots réguliers (Ishino *et al.*, 2007). b) Surface de nanofibres (Gao & McCarthy, 2006). c) Surface de nanotubes de carbone (Lau *et al.*, 2003). d) Surface de microplots réguliers cylindriques à cavités ré-entrantes (Tuteja *et al.*, 2007). Ensemble d'images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) issu de Quéré (2008).

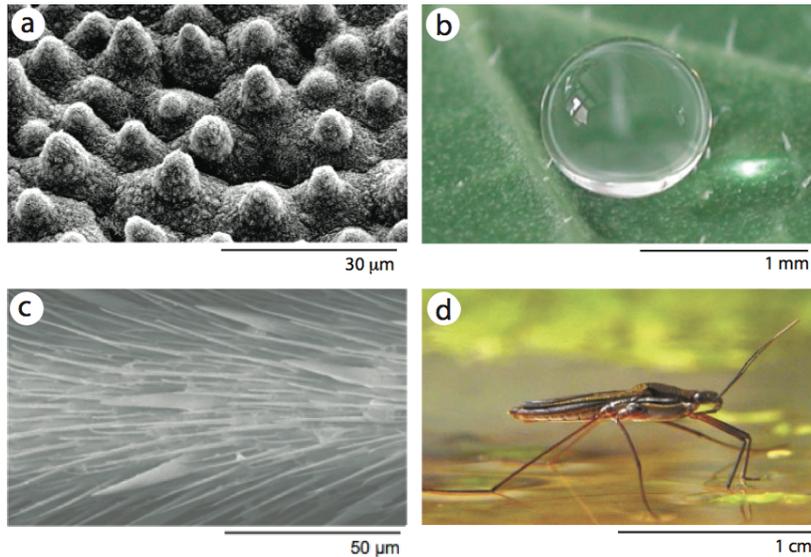


Figure 1.7 – a) Image MEB d’une feuille de lotus (Patankar, 2004). b) Goutte sur une feuille de plante possédant des propriétés de surface hydrophobe (Blossey, 2003). c) Image MEB d’une patte de gerris (Gao & Jiang, 2004). d) Gerris à la surface de l’eau (Hu *et al.*, 2003).

1.2 Théorie de l’évaporation d’une goutte reposant sur un substrat

Le processus d’évaporation correspond au passage progressif d’un liquide en sa propre vapeur. Cette transformation se développe à l’interface liquide/vapeur dès que la condition d’équilibre thermodynamique n’est pas satisfaite. A l’échelle moléculaire, on observe un échange constant entre les molécules passant de la phase liquide vers la phase gazeuse et inversement. Si la phase gazeuse est saturée, il y a autant de molécules entrantes que sortantes de la phase liquide ; la condition d’équilibre est alors satisfaite. Dans le cas contraire, l’équilibre est rompu puisqu’un nombre plus important de molécules rejoint la phase vapeur. Cela se traduit à l’échelle macroscopique par un flux de masse à travers l’interface. L’évaporation se met donc en place dès que la pression partielle de la vapeur dans le gaz est inférieure à la pression de vapeur saturante. Dans ces conditions, une goutte de liquide va donc s’évaporer dans l’air. Le passage d’une molécule de l’état liquide à l’état gazeux s’accompagne d’une consommation d’énergie, définie à l’échelle macroscopique par l’enthalpie de vaporisation L_v . L’évaporation est donc un processus endothermique.

L’évaporation naturelle d’une goutte est décrite comme un processus contrôlé par la diffusion de la vapeur en phase gazeuse. En effet, lorsqu’une goutte s’évapore dans de l’air, la concentration de vapeur possède une distribution non-uniforme autour de la goutte. Alors que l’évaporation maintient les conditions de saturation à l’interface (la concentration de vapeur à l’interface c_0 est alors égale à la valeur de saturation

c_s), la concentration de vapeur atteint une valeur ambiante au loin *i.e* $c_\infty = Hc_s$. La différence de concentration de vapeur dans l'atmosphère apparaît alors comme le moteur de l'évaporation et la distribution du champs de concentration obéit à l'équation de diffusion de la masse :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c \quad (1.12)$$

avec D le coefficient de diffusion de masse du composé volatil dans la phase gazeuse.

L'évaporation d'une goutte n'est pas à proprement parlé un processus stationnaire. Cependant, il peut être considéré comme quasi-stationnaire lorsque le temps de diffusion est très petit face au temps d'évaporation $\frac{t_D}{t_F} = \frac{R^2}{Dt_F} \approx \frac{c_0}{\rho} \ll 1$. La concentration de vapeur s'ajuste alors rapidement comparé au temps requis pour l'évaporation. On note que ceci est vérifié lorsque la masse volumique de la vapeur c_0 à la surface de la goutte est très inférieure à la masse volumique ρ du liquide. Pour de l'eau, l'ordre de grandeur du temps de diffusion de la vapeur dans l'air est de 10^{-2} s et le ratio des deux temps caractéristiques $t_D/t_F \approx 10^{-5}$. Sous ces conditions, le champ de concentration de la vapeur est solution de l'équation de Laplace :

$$\Delta c = 0 \quad (1.13)$$

Le flux massique d'évaporation qui s'établit à la surface de la goutte est alors modélisé par la diffusion de molécules de l'interface liquide/gaz vers la phase gazeuse environnante. Le transport de vapeur est considéré comme étant uniquement effectué par diffusion massique. Le flux de matière j sortant, en tout point de l'interface, est donc décrit par la loi de Fick :

$$j = -D [\vec{\nabla} \rho]_i \cdot \vec{n} \quad (1.14)$$

où \vec{n} représente le vecteur normal à l'interface et par conséquent $[\vec{\nabla} \rho]_i$ est le gradient de la concentration de vapeur dans la direction normale à l'interface et l'indice i indique que le gradient s'établit par rapport à l'interface.

La variation de la masse de la goutte étant directement reliée au flux de masse évaporée, le débit d'évaporation $\frac{dm}{dt}$ s'exprime :

$$\frac{dm}{dt} = \iint j ds \quad (1.15)$$

avec ds un élément de surface de l'interface.

Cette description de l'évaporation d'une goutte comme étant un processus isotherme, contrôlé par une diffusion quasi-stationnaire de la masse de vapeur en phase gazeuse a été proposée pour la première fois par Maxwell (1877) lors de ses travaux sur la diffusion dans le cas d'une goutte d'aérosol. Cette modélisation sera ensuite reprise par plusieurs auteurs dans le cas d'une goutte sessile.

Considérant une goutte sphérique de rayon R_s s'évaporant dans une atmosphère inerte, Maxwell (1877) et Langmuir (1918) ont résolu ce problème respectivement grâce à une analogie avec l'électrostatique pour l'un et grâce à une analogie avec la conduction de la chaleur pour l'autre. Le débit massique d'évaporation s'exprime alors :

$$-\frac{dm}{dt} = 4\pi R_s D (c_s - c_\infty) \quad (1.16)$$

Le flux d'évaporation local apparaît comme uniforme à la surface de la goutte. Le débit d'évaporation est proportionnel au rayon de la goutte et non pas à sa surface comme on aurait pu l'intuiter. La résolution de l'équation précédente révèle que le rayon de la goutte varie comme la racine carrée de l'intervalle de temps $R_s \sim \sqrt{t_F - t}$ (t_F étant le temps d'évaporation), autrement dit, l'évolution de la surface d'une goutte est linéaire au cours de l'évaporation.

Lorsqu'une goutte s'évapore en contact avec un substrat, la résolution apparaît moins triviale notamment à cause de la perte de la symétrie et à l'apparition d'une ligne triple. Considérons des gouttes assez petites pour posséder une forme de calotte sphérique (*i.e.* lorsque $R \ll l_c$). Dans cette situation, la plupart des auteurs ont résolu ce problème en utilisant l'analogie électrostatique établie par Maxwell (Picknett & Bexon, 1977; Deegan *et al.*, 2000; Popov, 2005). En effet, lorsque l'évaporation est stationnaire, l'équation de diffusion est analogue à l'équation de Poisson, $\Delta V = 0$. Le flux d'évaporation J et la concentration de vapeur c du liquide dans la phase gazeuse s'apparentent alors respectivement au champ électrique E et au potentiel V créés par une lentille conductrice portée à un potentiel constant. Dans ce cas particulier, on considère le cas d'une lentille biconvexe, qui pour des raisons de symétrie, assure un champ électrique nul au niveau du plan équatorial (lieu équivalent au substrat, où le flux de matière est nul). Il est possible d'utiliser les lois de l'électrostatique dans le cas de l'évaporation afin de résoudre analytiquement le problème. Le flux local d'évaporation est alors exprimé sous forme d'intégrales de fonctions de Legendre en coordonnées toroïdales¹ (Lebedev, 1965). La formule générale du taux d'évaporation est très compliquée. Cependant, il en existe une approximation près de la ligne triple (Jackson, 1962) :

$$j(r) \sim j_0(R-r)^{-\lambda} \quad \text{avec} \quad \lambda = \frac{\pi - 2\theta}{2\pi - 2\theta} \quad (1.17)$$

Il est intéressant de noter que l'introduction d'un substrat change significativement le profil du flux d'évaporation local. En effet, celui-ci varie le long de l'interface (r étant la distance par rapport à l'axe de la goutte) et évolue en fonction de l'angle de contact θ comme illustré sur la figure 1.8-a. Le profil d'évaporation à l'interface est généralement non-uniforme, excepté lorsque la goutte est demi-sphérique ($\theta = \pi/2$) où l'on retrouve alors un profil uniforme, en accord avec ce qui avait été obtenu pour les gouttes d'aérosol. Dans la situation d'une goutte mouillante, le profil augmente à proximité de la ligne triple pour diverger en $r = R$. La divergence du flux d'évaporation s'interprète par un effet de pointe. L'évaporation étant un bilan des molécules qui quittent l'interface par rapport à celles qui y reviennent, on conçoit que la probabilité qu'une molécule a de s'échapper est plus importante au bord de la goutte ce qui a pour conséquence de faire augmenter le flux évaporé près de la ligne de contact. Inversement, dans des conditions non-mouillantes, le profil diminue au voisinage de la ligne de contact et la divergence s'annule.

1. système de coordonnées (α, β, ϕ) dérivant des coordonnées cylindriques (r, θ, z) reliées par $r = \frac{R \sin \alpha}{\cosh \alpha - \cos \beta}$, $\theta = \phi$ et $z = \frac{R \sin \beta}{\cosh \alpha - \cos \beta}$

L'intégration du flux d'évaporation local sur la surface de la calotte sphérique permet l'obtention du débit d'évaporation :

$$\begin{aligned} -\frac{dm}{dt} &= \int_0^R j(r) \sqrt{1 + (\partial_r h)^2} 2\pi r dr \\ &= \pi R D (c_s - c_\infty) f(\theta) \end{aligned} \quad (1.18)$$

où $h(r, t)$ est le profil de la goutte, t le temps, r la coordonnée radiale et $f(\theta)$ une fonction de l'angle de contact :

$$f(\theta) = \frac{\sin\theta}{1 + \cos\theta} + 4 \int_0^\infty \frac{1 + \cosh 2\theta\tau}{\sinh 2\pi\tau} \tanh((\pi - \theta)\tau) d\tau \quad (1.19)$$

Cette expression analytique de la fonction de l'angle est valable quelle que soit la valeur de l'angle de contact comprise entre 0° et 180° (Popov, 2005). Hu & Larson (2002) avaient précédemment obtenu numériquement une approximation de cette fonction pour des angles compris entre 0 et 90° :

$$f_{HL}(\theta) = 1.3 + 0.27\theta^2 \quad (1.20)$$

Les deux fonctions de l'angle de contact sont tracées sur la figure 1.8-b afin d'avoir un aperçu de l'influence de l'angle de contact sur la valeur du débit massique d'évaporation. Un bon accord est en effet observé pour les angles inférieurs à 90° .

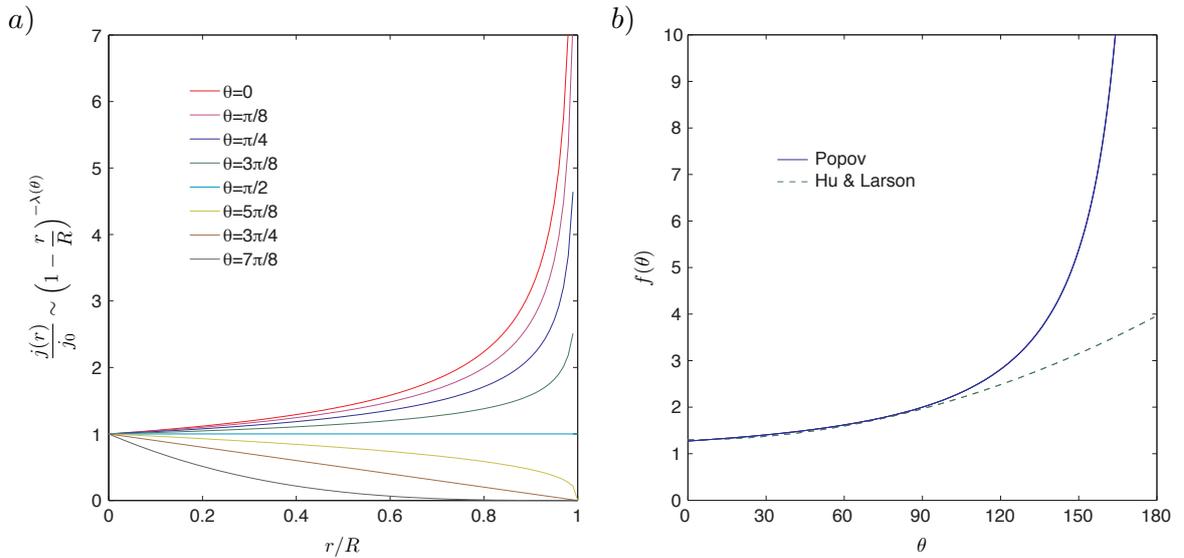


Figure 1.8 – a) Profil adimensionné du flux de masse évaporée à l'interface près de la ligne triple en fonction de l'angle de contact. b) Fonction de l'angle de contact $f(\theta)$.

Dans le cas où une goutte s'évapore avec un rayon de mouillage constant au cours du temps, il est possible d'exprimer l'évolution de l'angle de contact en combinant les équations 1.8 et 1.18 :

$$\frac{d\theta}{dt} = -\frac{D(c_s - c_\infty)}{\rho R^2} (1 + \cos\theta)^2 f(\theta) \quad (1.21)$$

En intégrant cette dernière équation par rapport au temps, on en déduit l'expression du temps d'évaporation :

$$t_F = \frac{\rho R^2}{D\Delta c} \int_0^{\theta_0} \frac{d\theta}{(1 + \cos\theta)^2 f(\theta)} \quad (1.22)$$

où θ_0 est l'angle de contact initial.

Lorsque l'angle de contact est suffisamment petit $\theta \ll 1$ rad ($\theta \ll 57^\circ$), l'ensemble des équations précédentes peut être simplifié par un développement limité. Il apparaît alors que le volume et l'angle de contact évoluent de manière linéaire avec le temps :

$$\theta = \theta_0 \left(1 - \frac{t}{t_F}\right) \quad (1.23)$$

$$V = \frac{\pi R^3 \theta_0}{4} \left(1 - \frac{t}{t_F}\right) \quad (1.24)$$

où t_F , le temps d'évaporation, s'exprime :

$$t_F = \frac{\pi \rho R^2 \theta_0}{16 D \Delta c} \quad (1.25)$$

Dans le cas d'une goutte fine de rayon constant, le débit massique d'évaporation est alors constant durant toute l'évaporation.

Chapitre 2

Evaporation, ligne-triple et mouillage

Sommaire

2.1	Introduction	28
2.2	Principe et description de l'expérience	31
2.2.1	Dispositif expérimental	31
	Formation des gouttes	31
	Cellule expérimentale	31
	Visualisation visible	32
	Un substrat complexe	32
2.2.2	Les dépôts de surface	34
2.2.3	Les liquides utilisés	35
2.3	Résultats expérimentaux	36
2.3.1	Influence de la dynamique de la ligne triple sur l'évaporation	36
2.3.2	Influence du mouillage sur l'évaporation	43
	Situations mouillantes	43
	Extension aux situations non-mouillantes	44
2.4	Conclusion	50

De nombreuses études se sont intéressées à la compréhension de l'influence des propriétés de surface d'un substrat sur la mouillabilité d'une goutte. L'énergie de surface et la rugosité apparaissent comme les deux paramètres clés gouvernant l'angle de contact d'une goutte. Mais quelle est l'influence de ces paramètres surfaciques sur l'évaporation d'une goutte sessile? De quelle manière modifient-ils les cinétiques et dynamiques d'évaporation? Le modèle d'évaporation présenté au chapitre précédent permet-il de décrire l'évaporation dans toutes les situations?

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de notre étude concernant l'influence des propriétés physico-chimiques de surface du substrat sur l'évaporation naturelle d'une goutte à température ambiante. L'originalité de cette expérience réside dans la réalisation de nano/micro-dépôts de surface permettant la modification de la rugosité ou de l'énergie de surface, tout en maintenant les autres paramètres du système

constants. Le contrôle de ces propriétés permet de mettre clairement en évidence l'influence de la ligne triple, ainsi que celle de l'angle de contact, sur la dynamique d'évaporation, ceci pour une grande gamme de mouillabilités ($0^\circ < \theta < 135^\circ$) et un grand nombre de dynamiques de ligne triple (accrochée, récession, "stick-slip"). Ce chapitre résume les principaux résultats et observations contenus dans l'article "Triple-line behavior and wettability controlled by nanocoated substrates : Influence on sessile drop evaporation", publié dans Langmuir (Sobac & Brutin, 2011*b*), dont la copie est fournie dans l'annexe A, agrémenté de quelques données et commentaires supplémentaires.

Après une brève introduction, nous décrivons le principe de l'expérience, puis nous discutons des résultats expérimentaux. L'ensemble des comportements obtenus est comparé au modèle isotherme d'évaporation contrôlée par la diffusion quasi-stationnaire de la vapeur dans la phase gazeuse (Chapitre 1) afin de juger de sa validité sur l'ensemble des cas observés.

2.1 Introduction

Nous considérons dans ce chapitre l'évaporation naturelle d'une goutte reposant sur un substrat dans l'air ambiant. L'ensemble du système est initialement à température ambiante. Dans ces conditions, le temps d'évaporation d'une goutte peut varier du simple au double suivant la nature du substrat utilisé, comme illustré sur la figure 2.1 où l'on aperçoit une goutte d'eau de volume fixé s'évaporer sur trois substrats différents. La mouillabilité de la goutte est modifiée par l'action du substrat, tout comme la dynamique de la ligne triple est différente suivant le support. Ces modifications, issues de l'interaction entre un fluide et une surface, semblent directement affecter la dynamique d'évaporation et donc le temps d'évaporation de notre goutte. Un changement de substrat entraîne la modification simultanée de l'énergie de surface et de la rugosité du substrat ; ces propriétés étant intrinsèques aux matériaux. Il en résulte, comme nous venons de le voir, une modification commune de la mouillabilité et de la dynamique de la ligne triple. Ceci rend très difficile la compréhension des influences respectives de ces deux mécanismes sur l'évaporation et donc, plus en amont, celles de la rugosité et de l'énergie de surface d'un substrat. Il est à noter qu'un changement de substrat modifie, en plus de ses propriétés physico-chimiques de surface, ses propriétés thermiques. Or, il a été démontré que les transferts thermiques au sein du substrat ont une influence non-négligeable sur la cinétique d'évaporation (David *et al.*, 2007). Nous reviendrons sur les aspects thermiques au prochain chapitre. On comprend alors la nécessité de réaliser une expérience contrôlée permettant de modifier, pour un même substrat (ses propriétés thermiques sont alors fixées), son énergie de surface ou sa rugosité.

L'évaporation d'une goutte sessile, pour des angles de contact inférieurs et légèrement supérieurs à 90° , a fait l'objet d'études intensives par le passé (Picknett & Bexon, 1977; Birdi *et al.*, 1989; Bourgès-Monnier & Shanahan, 1995; Rowan *et al.*, 1995; Shanahan & Bourgès, 1994; McHale *et al.*, 1998; Deegan *et al.*, 2000; Hu & Larson, 2002). En revanche, ce n'est que très récemment, avec l'apparition de surfaces texturées, que l'étude s'est élargie vers des situations hydrophobes et super-hydrophobes (McHale *et al.*, 2005; Reyssat *et al.*, 2008; Kulinich & Farzaneh, 2009; Gelderblom *et al.*, 2011).

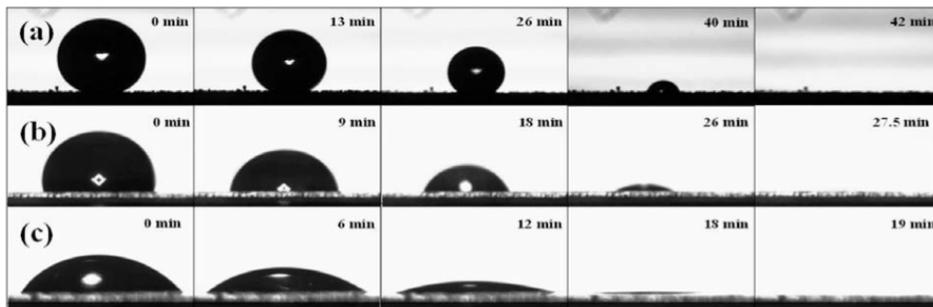


Figure 2.1 – Evaporation naturelle d’une goutte d’eau de volume $5 \mu L$ sur trois substrats différents : (a) alkylketene dimmer (AKD), (b) octadecyltrichlorosilane (OTS) et (c) verre. Temps d’accrochage de la ligne triple normalisé respectif : $t_{pin} = [0; 0.4; 0.7]$. Résultats issus de Shin *et al.* (2009)

Ces études ont mis en évidence qu’une goutte pouvait s’évaporer suivant différents modes d’évaporation dépendant de la dynamique de la ligne de contact (Picknett & Bexon, 1977; Bourgès-Monnier & Shanahan, 1995) et donc, de l’hystérésis de l’angle de contact (Kulinich & Farzaneh, 2009). En effet, une goutte peut s’évaporer avec une surface de contact constante au cours du temps, comme l’illustre la figure 2.2. La ligne triple est alors accrochée et l’évaporation se caractérise par une diminution de l’angle au cours de l’évaporation. Une goutte peut aussi s’évaporer avec un angle de contact constant au cours du temps. L’évaporation s’accompagne alors d’une récession de la ligne triple. Il est aussi possible d’observer des modes d’évaporation plus complexes, où les deux modes idéaux précédents sont soit combinés soit alternés.

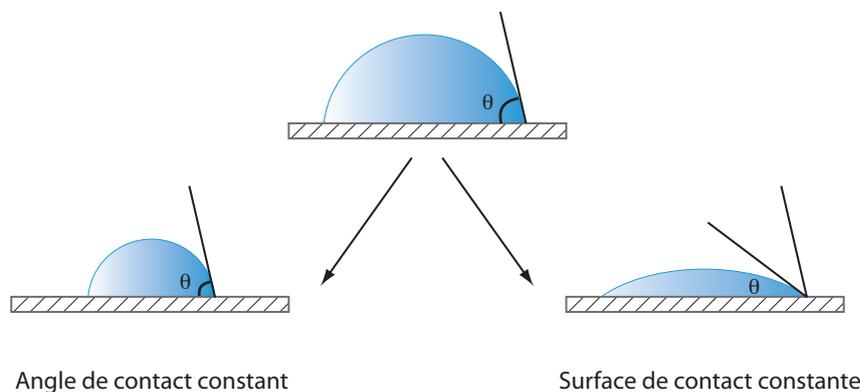


Figure 2.2 – Présentation des deux modes d’évaporation idéaux suivant la dynamique de la ligne de contact.

La plupart des expériences citées précédemment avait pour principe de suivre simultanément l’évolution de la géométrie et de la masse (ou volume) d’une goutte afin de caractériser, suivant les différents couples liquide/substrat testés, les modes d’évaporations et les dynamiques de débit d’évaporation résultants. Ainsi, de nombreux fluides et substrats ont été utilisés, comme le montre la table 2.1. Chacune de ces études ont alors révélé des comportements différents liés à l’interaction entre

Auteurs	Années	Liquides	Substrats
Picknett & Bexon	1977	Methylacetoacetate	PTFE ¹
Birdi <i>et al.</i>	1989; 1993	Eau, N-octane	PTFE, Verre
Shanahan & Bourgès	1994; 1995	N-decane	Epoxy, PE ² , PTFE, Verre
Rowan <i>et al.</i>	1995; 1997	Eau, N-decanol, N-hexanol, N-propanol	PMMA ³
Deegan <i>et al.</i>	1997	Eau	Verre
McHale <i>et al.</i>	1998	Eau	PTFE
Deegan <i>et al.</i>	2000	Acétone, Méthanol, Toluène, Ethanol	Céramique, Métaux, Mica, PE, PTFE, Silicon, Verre
Hu & Larson	2002	Eau	Verre
Grandas <i>et al.</i>	2005	Eau	Aluminium, PTFE
McHale <i>et al.</i>	2005	Eau	SU-8 texturé
Reyssat <i>et al.</i>	2008	Eau	Fluoropolymère texturé
Kulinich & Farzaneh	2009	Eau	
Shin <i>et al.</i>	2009	Eau	AKD, OTS, Verre
Gelderblom <i>et al.</i>	2011	Eau	Nanofibre de carbone

Table 2.1 – Synthèse des études liées à l'évaporation de gouttes sessiles.

le fluide et le substrat usités. D'une manière générale, les expériences considérant une goutte s'évaporant avec une ligne de contact accrochée ont mis en évidence que le débit d'évaporation global est proportionnel au rayon de mouillage (Birdi *et al.*, 1989; Deegan *et al.*, 2000; Grandas *et al.*, 2005). La dynamique du débit d'évaporation apparaît dépendre étroitement de l'angle de mouillage puisque Birdi & Vu (1993); Hu & Larson (2002) rapportent, pour cette dynamique de ligne triple, que le taux d'évaporation est constant pour de faibles angles de contact initiaux, alors que, pour des angles plus grands, Bourgès-Monnier & Shanahan (1995); Gelderblom *et al.* (2011) relatent une décroissance de celui-ci. La variation de la ligne de contact affecte aussi directement la dynamique d'évaporation. En effet, le mode idéal d'évaporation à angle de contact constant se caractérise par une variation du rayon de mouillage proportionnelle à la racine carrée du temps (Erbil *et al.*, 2002; Shahidzadeh-Bonn *et al.*, 2006) et une évolution non-linéaire du taux d'évaporation (Birdi & Vu, 1993).

Il est donc claire que l'évaporation d'une goutte est directement influencée par la dynamique de la ligne triple et la mouillabilité de cette goutte. Ces deux mécanismes sont directement reliés aux propriétés physico-chimiques de la surface du substrat que sont l'énergie de surface et la rugosité (Chapitre. 1). Nous proposons donc, dans cette étude, d'étudier l'influence du substrat sur l'évaporation en choisissant un matériau considéré comme un bon conducteur de chaleur, auquel on modifie soit la rugosité soit l'énergie de surface. On s'attend alors à une possible compréhension des influences respectives de ces deux propriétés physico-chimiques. Ce contrôle des propriétés surfaciques par des méthodes de déposition de surface peut permettre d'obtenir l'ensemble des modes d'évaporation précédemment présentés dans la littérature pour un même couple liquide/substrat. Dans notre cas, nous présentons des résultats sur une gamme de mouillabilité allant de 17° à 135°, pour différentes dynamiques de ligne triple : accrochée, récession, "stick-slip"⁴.

2.2 Principe et description de l'expérience

L'expérience consiste à observer l'évaporation naturelle d'une goutte reposant sur un substrat horizontal. L'évaporation s'effectue à l'air libre dans une atmosphère aux conditions ambiantes. Le schéma du dispositif expérimental est présenté sur la figure 2.3.

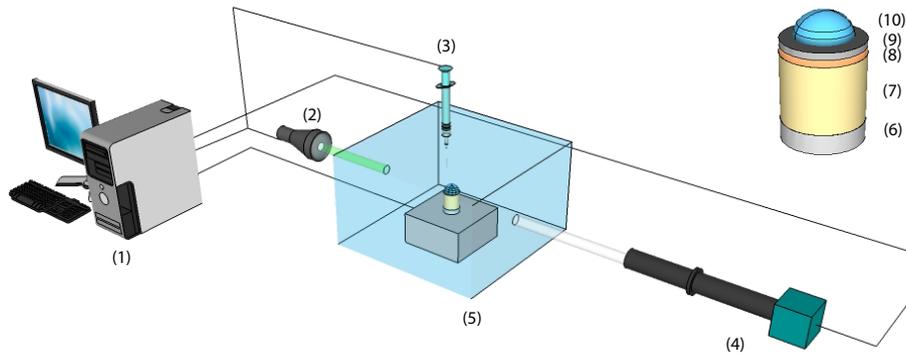


Figure 2.3 – Schéma du dispositif expérimental incluant un ordinateur muni du logiciel Drop Shape Analysis (1), une source froide lumineuse (2), une micropipette motorisée (3), une caméra CCD couplée à un objectif macro (4) et une cellule expérimentale (5). Comme illustré dans l'insert, la cellule expérimentale inclue un support en polyoxyméthylène (6), un substrat cylindrique en aluminium (7) sur lequel repose un flux-mètre thermique (8) et une surface d'essai (9). Cette surface est recouverte d'un nano/micro-dépôt de surface sur lequel va s'évaporer une goutte (9).

2.2.1 Dispositif expérimental

Formation des gouttes

Un paramètre important de la dynamique d'évaporation est la taille (ou le volume) de la goutte. Pour former les gouttes de façon contrôlée, nous avons utilisé une micropipette motorisée (Eppendorf X-Stream). La goutte, tout juste créée et d'un volume donné, est alors positionnée à l'extrémité d'une aiguille. Elle est ensuite lentement déposée sur un substrat ($W_e = \rho v^2 R / \gamma \ll 1$) afin d'éviter tout phénomène lié à l'inertie.

Cellule expérimentale

L'évaporation a lieu au sein d'une cellule expérimentale rectangulaire de dimension $155 \times 110 \times 90 \text{ mm}^3$ (longueur \times largeur \times hauteur). Cette cellule a pour but de protéger

-
1. polytétrafluoroéthylène
 2. polyéthylène
 3. polyméthacrylate de méthyle
 4. dynamique saccadée de la ligne de contact en raison d'une alternance entre l'accrochage et la récession de la ligne triples

le processus d'évaporation de tout écoulement extérieur potentiel. Elle possède aussi la particularité d'être partiellement ouverte sur la face supérieure. L'atmosphère autour de la goutte peut ainsi être considérée comme de l'air à température ambiante T_a , sous pression atmosphérique P_a et avec une humidité relative H correspondant à celle de la pièce. Ces conditions ambiantes sont mesurées par l'intermédiaire d'une station météorologique (Lufft opus). Cette configuration permet d'assurer que les conditions loin de la goutte sont constantes au cours d'une expérience, notamment la concentration de vapeur à l'infini c_∞ . Afin que toutes les expériences s'effectuent dans les mêmes conditions ambiantes et qu'elles ne subissent pas un effet lié à l'élévation de la concentration de vapeur au voisinage de la goutte, l'air est renouvelé entre chaque expérience par un système de vannes (une entrante et une sortante) permettant, lorsqu'elles sont ouvertes, la création d'un écoulement d'air au sein de la cellule. Enfin, la cellule expérimentale est formée de parois en Plexiglas afin de pouvoir visualiser l'évaporation.

Visualisation visible

La dynamique géométrique est visualisée latéralement à l'aide d'une caméra numérique (JAI BM500GE, 15 images/s, 2456×2058 pixels) munie d'un zoom macro (VZM 100i) située à environ 15 cm de la goutte. Un spot lumineux LED d'une puissance de 8.4 W éclaire la goutte par derrière de manière collimatée. Des images typiques de goutte, obtenues par ce dispositif après déposition, sont montrées sur les figures 2.5-b et 2.10-b. Le très bon contraste permet de mesurer avec précision le rayon de mouillage $R(t)$, l'angle de contact $\theta(t)$ et la hauteur $h(t)$ de la goutte à chaque instant par un traitement d'image réalisé avec un logiciel commercial (Kruss DSA 3). Le volume de la goutte $V(t)$ est déduit en considérant l'axi-symétrie de celle-ci. La taille des gouttes considérées étant relativement petite, les gouttes possèdent une forme de calotte sphérique. Le nombre de Bond statique B_o apparaît très largement inférieur à 1 pour la plupart des situations considérées, excepté pour les plus grosses gouttes de liquide de faible tension de surface, pour lesquelles B_o peut atteindre la valeur maximale de $0.49 < 1$. Cependant, après vérification géométrique, la gravité n'apparaît pas modifier la forme de ces gouttes ; l'approximation de sphéricité reste donc valide. Le logiciel fonctionne par détection du profil qu'il considère de forme sphérique. Il extrait alors les données géométriques par rapport à la ligne de base de la goutte. Ce traitement d'images reste relativement précis jusqu'à des angles minimaux de 7° . La précision des mesures est de 0.1° sur l'angle de contact, 3 % sur le rayon de mouillage et 10 % sur le volume et le débit d'évaporation.

Un substrat complexe

Le substrat sur lequel la goutte repose possède une structure multicouche. Il est constitué d'un cylindre d'aluminium de dimensions 10×9 mm² (diamètre \times épaisseur) et d'un flux-mètre thermique sur lequel repose notre surface d'essai. Les contacts sont assurés par un adhésif double-face conducteur thermique d'épaisseur 50 μ m (Scotch 3M 467). Le flux-mètre thermique possède un diamètre de 10 mm, une épaisseur de 0.4 mm et une sensibilité de 3 mV.W⁻¹.cm². Ce capteur permet la mesure d'une densité

du flux thermique traversant sa surface au cours du temps. Il est donc possible d'en déduire le flux thermique absorbé par la goutte dans le substrat pendant l'évaporation $P(t)$.

Le flux-mètre thermique fournit une densité de flux en exploitant le gradient de température engendré par la propagation d'un flux thermique dans ce milieu conducteur, principalement composé de cuivre. Lorsque la goutte ne repose pas encore sur le substrat, la valeur de la densité de flux thermique n'est pas nulle à cause des échanges par convection naturelle. Afin d'obtenir uniquement le flux absorbé par la goutte lors de l'évaporation, il est donc nécessaire de retrancher au flux mesuré le flux relatif à la convection naturelle sur la surface non-mouillée par la goutte :

$$P(t) = P(t)_{\text{mesurée}} - P(t)_{\text{convection}} \quad (2.1)$$

$$P(t) = S_{\text{substrat}} \left(Q(t)_{\text{mesurée}} - Q_{\text{convection}} \left(1 - \left(\frac{\pi R^2(t)}{S_{\text{substrat}}} \right) \right) \right) \quad (2.2)$$

où P est un flux thermique en W , Q est une densité de flux thermique en $W.m^{-2}$, S est une surface et R est le rayon de mouillage. L'obtention du flux thermique instantané absorbé par la goutte est rendue possible par la synchronisation des acquisitions réalisées par le flux-mètre thermique et la caméra visible. L'incertitude (relative) de mesure de ce flux thermique est de l'ordre de 15 %.

L'évaporation étant un processus endothermique, la goutte absorbe de l'énergie de son environnement. En comparant les propriétés thermiques de l'air et du substrat (respectivement mauvais et bon conducteur thermique), on peut considérer que l'essentiel de l'énergie est fourni par conduction de la chaleur dans le substrat. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre 3 traitant des effets thermiques. Un bilan de flux sur la goutte révèle alors que le flux absorbé dans le substrat est directement relié au débit d'évaporation :

$$P_{\text{absorbé}} = P_{\text{évaporé}} \quad (2.3)$$

$$P(t) = -L_v \frac{dm}{dt}(t) = -\rho_l L_v \frac{dV}{dt}(t) \quad (2.4)$$

où L_v est l'enthalpie de vaporisation et ρ_l est la masse volumique du liquide. La comparaison des valeurs expérimentales du flux absorbé (obtenues avec le flux-mètre thermique) et du flux évaporé (obtenues géométriquement) montre que l'équation précédente est vérifiée, l'écart relatif entre les deux valeurs étant inférieur à la précision des mesures. A titre d'exemple, lors de l'évaporation d'une goutte d'éthanol de volume de $3.5 \mu L$, des valeurs respectives $P = 20.41 \text{ mW}$ et $P_{\text{évaporé}} = 19.24 \text{ mW}$ ont été obtenues. L'écart relatif est alors de 5.7 %. L'ensemble du flux évaporé apparaît alors puisé au sein du substrat dans cette configuration.

La surface d'essai est une pastille d'aluminium de 10 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur. Cette pastille est recouverte d'un revêtement de peinture noire pour des raisons liées aux propriétés infrarouges qui seront détaillées au chapitre 4. Ce premier dépôt est effectué à l'aide d'un aérographe afin de réaliser une fine couche de peinture de manière homogène. Même si les aspects infrarouges ne sont pas abordés dans ce chapitre, nous allons voir que cette couche possède un intérêt capital dans cette étude, lié à

sa rugosité propre. Enfin, différents dépôts de surface sont réalisés. Après l'évaporation d'une goutte, la surface est polluée. Le dépôt de surface est parfois même abîmé. La surface d'essai est donc remplacée à chaque expérience.

Le substrat est considéré comme un matériau bon conducteur de chaleur. En effet, il est principalement composé d'aluminium et les différentes couches d'adhésif et de dépôt de surface ne modifient pas la dynamique du flux thermique absorbé. L'estimation des différents temps diffusifs du système révèle que le temps diffusif de la partie principale (cylindre d'aluminium) $t_D^{cylindre}$ est 1000 fois supérieur à ceux d'une couche d'adhésif et du dépôt de surface :

$$t_D^{cylindre} = 1 \text{ s} \gg t_D^{adhésif} = 10^{-3} \text{ s} \approx t_D^{\text{dépôt}} = 7 \times 10^{-4} \text{ s} \quad (2.5)$$

Le temps diffusif du dépôt de surface est calculé ici dans le cas du dépôt le plus épais. Le temps diffusif du dépôt diminue avec la finesse du dépôt. Le couche limitante est donc celle du cylindre d'aluminium. La modification du dépôt de surface ne change donc en rien la dynamique du flux thermique absorbé.

2.2.2 Les dépôts de surface

Nous avons vu précédemment que les propriétés de surface modifient la dynamique d'évaporation d'une goutte. Nous voulons donc faire une expérience contrôlée qui nous permette de modifier uniquement les propriétés de surface (rugosité, énergie de surface). Ainsi, différents dépôts ont été réalisés sur les surfaces d'essais. Trois dépôts ont été réalisés par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) : PFC, SiOC et SiO_x. Ces dépôts ont été effectués au laboratoire LITEN du CEA Grenoble. La PECVD permet de déposer des couches minces de manière uniforme. Les substrats, dont le revêtement de surface a été réalisé par cette technique, possèdent alors des énergies de surface différentes. Cependant, la rugosité est identique et correspond à celle de la couche sous-jacente (peinture). Ces trois matériaux ont été choisis pour leur large gamme d'énergies de surface : le SiO_x étant hydrophile et le PFC hydrophobe en raison de sa composition perfluorée. L'épaisseur de ces dépôts a été mesurée au Laboratoire LITEN par ellipsométrie. Ces dépôts possèdent des épaisseurs de l'ordre de la dizaine de nanomètres (Tab. 2.2). Un quatrième dépôt a été réalisé par collage d'un film de Téflon. Le choix de ce dépôt réside dans sa composition comportant elle aussi du perfluore lui procurant une énergie de surface équivalente à celle du PFC. Cependant, la technique de revêtement par collage d'un film d'une épaisseur relativement importante (10 μm d'après le fabriquant) octroie à la surface supérieure une rugosité différente correspondant à celle du film.

Matériau	Notation	Technique	Epaisseur	Rugosité
Perfluorocarbone	PFC	PECVD	13.9 nm	1.75 μm
Polytétrafluoroéthylène	PTFE	Collage	10 μm	284 nm
PDMS fortement carboné	SiOC	PECVD	13.4 nm	1.75 μm
PDMS faiblement carboné	SiO _x	PECVD	3.4 nm	1.75 μm

Table 2.2 – Résumé des dépôts réalisés dans cette étude.

Afin de caractériser la topographie de ces surfaces, nous avons utilisé un microscope à force atomique (Veeco Explorer). Ce dispositif permet de mesurer différentes grandeurs statistiques pour une surface aléatoire, parmi lesquelles nous retiendrons la rugosité quadratique R_{RMS} qui correspond à la hauteur quadratique moyenne :

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N z_i^2} \quad (2.6)$$

où N est le nombre de points de mesure et Z_i la hauteur de la surface mesurée par rapport au niveau moyen de la surface, défini par : $\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N z_i$. La rugosité des surfaces dont la déposition a été effectuée par PECVD est effectivement identique. Cette rugosité est relativement importante puisque $R_{RMS} = 1.75 \mu\text{m}$. Le film de Téflon possède une surface bien plus lisse puisque $R_{RMS} = 283 \text{ nm}$. La figure 2.4 affiche les images d'une surface type recouverte d'un dépôt réalisé par PECVD et celle d'une surface revêtue d'un film de Téflon.

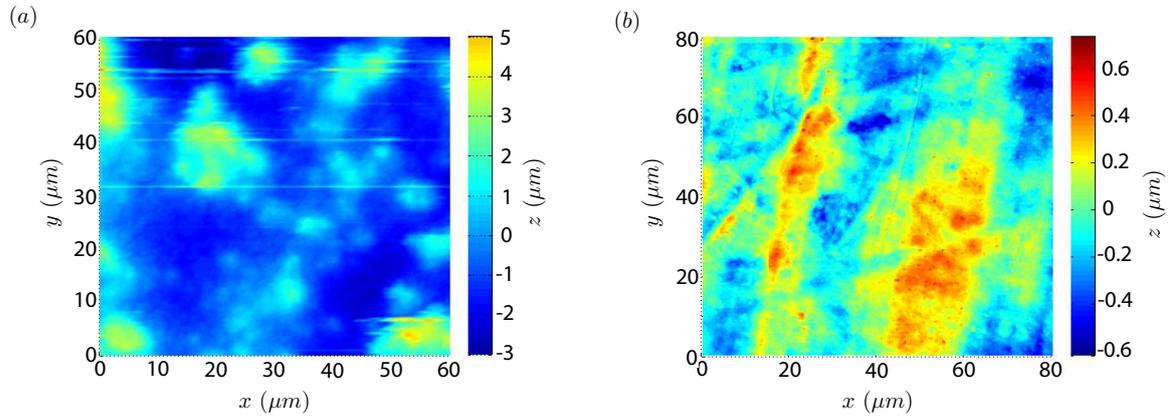


Figure 2.4 – Topographie de surface obtenue au microscope à force atomique. a) Surface d'essai type possédant un dépôt de surface réalisé par PECVD. b) Surface d'essai possédant comme dépôt de surface un film de Téflon réalisé par collage.

Pour finir, nous avons caractérisé les propriétés de mouillage de nos surfaces en estimant l'angle de contact statique θ d'une goutte d'eau distillée déposée lentement sur les quatre surfaces. Les angles mesurés sont reportés dans la table 2.3. Ces revêtements de surface permettent donc de couvrir une grande gamme de mouillabilités, d'une situation mouillante SiO_x ($\theta = 63^\circ$) à des situations non-mouillantes SiOC ($\theta = 115^\circ$), PTFE ($\theta = 118^\circ$) et PFC ($\theta = 133^\circ$). On remarque que l'angle de contact statique entre le PTFE et le PFC augmente de 118° à 133° , du à l'augmentation de la rugosité.

2.2.3 Les liquides utilisés

Plusieurs fluides ont été utilisés dans cette étude. Nous avons utilisé de l'eau distillée qui est considérée comme un fluide de référence dans les études concernant l'évaporation. D'autres fluides ont été utilisés afin de travailler avec des liquides de plus faible tension de surface permettant d'obtenir des situations plus mouillantes que

	PTFE	PFC	SiOC	SiO _x
Ethanol	36°	26°	17°	⁻¹
Eau	118°	135°	115°	63°
Méthanol		46°		
Propanol		39°		
Toluène		41°		

Table 2.3 – Angle de contact statique d’une goutte sur les différentes surfaces utilisées. (Les évaporations réalisées avec accrochage de la ligne triple sont marquées en gras)

	γ (mN.m ⁻¹)	P_{sat} (hPa)	L_v (kJ.kg ⁻¹)
Méthanol	22.7	13.0	1177
Ethanol	22.1	5.8	924
Propanol	23.7	4.2	792
Toluène	28.4	5.1	414
Eau	72.0	2.3	2452

Table 2.4 – Propriétés physiques des fluides à 25°C et 1 atm : tension de surface, pression de saturation et enthalpie de vaporisation.

celles obtenues avec de l’eau. Les fluides ont aussi été choisis afin d’explorer une large gamme de volatilités. Ainsi, des expériences ont été réalisées avec cinq fluides : eau, éthanol, méthanol, propanol et toluène, dont les propriétés physiques liées à la mouillabilité et à la volatilité sont indiquées dans la table 2.4.

La combinaison de ces fluides et des surfaces permet l’étude de l’évaporation de goutte sur une large gamme de mouillabilités allant de 17° à 135°. Les angles de contact statiques des différentes combinaisons explorées sont reportés dans la table 2.3.

Pour l’ensemble des fluides, la diffusion de vapeur dans la phase gazeuse lors de l’évaporation peut être considérée comme quasi-stationnaire. En effet, la masse volumique de la vapeur à la surface de la goutte est toujours largement inférieure à celle du liquide, le ratio $c_0/\rho \sim t_D/t_F$ étant compris entre 10^{-4} et 10^{-5} .

2.3 Résultats expérimentaux

2.3.1 Influence de la dynamique de la ligne triple sur l’évaporation

Déposons une goutte d’éthanol, d’un volume donné, sur les différentes surfaces et observons son évaporation. Une goutte d’éthanol s’étalant complètement sur une surface en SiO_x, nous allons uniquement considérer les évaporations s’effectuant sur les

1. situation complètement mouillante

dépôts en SiOC, PTFE et PFC. L'évolution du flux thermique absorbé par cette goutte au cours de son évaporation sur ces trois surfaces est fournie sur la figure 2.5-a. On remarque immédiatement que l'évolution du flux thermique varie en fonction du dépôt de surface : l'intensité, la dynamique d'évaporation ou encore le temps d'évaporation sont très différents. On définira le temps d'évaporation comme le temps au bout duquel le flux d'évaporation est nul. On peut notamment observer des dynamiques pour lesquelles le flux est constant au cours de l'évaporation (PFC) et d'autres où il est en constante diminution (PTFE). Mais alors de quelle façon les propriétés de surface modifient-elles la dynamique d'évaporation et pourquoi ces dynamiques sont-elles si différentes ?

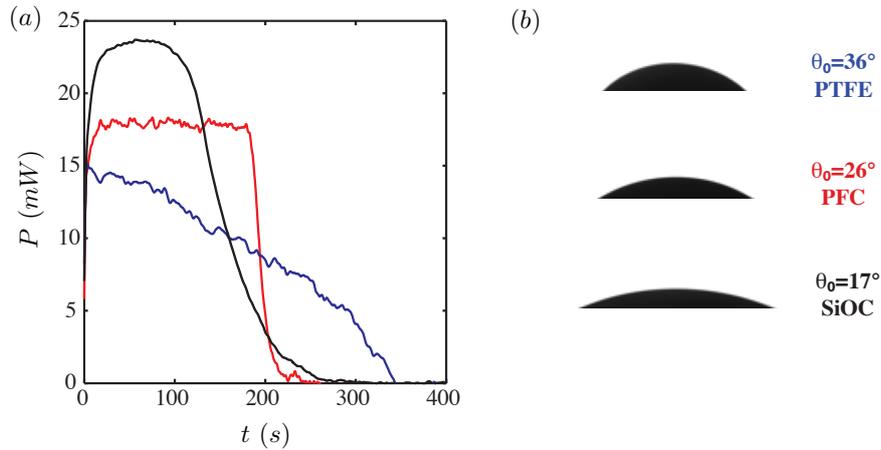


Figure 2.5 – Evaporation d’une goutte d’éthanol sur trois surfaces : SiOC (●), PFC (●) et PTFE (●). a) Evolution du flux d’évaporation. b) Images de profil et angles de contact statiques sur les différents échantillons. Conditions atmosphériques : $T_a = 25.8 \pm 0.8^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm} \pm 1\%$. Volume, rayon de mouillage et temps d’évaporation respectifs : $V = 4.21 \mu\text{L} \pm 1\%$, $R = [2.7; 2.2; 1.9] \text{ mm}$ et $t_F = [260; 225; 342] \text{ s}$.

Regardons, dans un premier temps, le mouillage et l'évolution des paramètres géométriques de cette goutte pendant l'évaporation. Une goutte d'éthanol est relativement mouillante sur l'ensemble des surfaces à cause de sa faible tension de surface, comme illustré sur la figure 2.5-b. En effet, l'angle de contact statique le plus important est observé lorsque la goutte repose sur le PTFE avec $\theta_0 = 36^\circ$. Comme mentionné auparavant, le PTFE et le PFC ont des énergies de surface équivalentes mais des rugosités différentes. On observe alors que le mouillage augmente avec la rugosité entraînant une diminution de l'angle de contact statique de 36° à 26° , lorsque la rugosité passe de 284 nm à $1.75 \mu\text{m}$. Quant aux dépôts de surface en PFC et SiOC, ils possèdent la même rugosité $1.75 \mu\text{m}$ mais des énergies de surface différentes amenant à un étalement plus important dans le cas du SiOC, son énergie de surface étant plus grande.

En raison de ces différences de propriétés de surface, la goutte adopte différentes dynamiques géométriques pendant son évaporation :

- La goutte d'éthanol s'évapore sur le PFC avec la ligne de contact accrochée. En effet, on observe sur la figure 2.6-a que le rayon de mouillage est constant durant la quasi-totalité de l'évaporation. Les autres paramètres géométriques, que sont l'angle de

contact θ et la hauteur de goutte h , évoluent alors de manière linéaire, comme décrit par le modèle d'évaporation diffusif présenté au chapitre 1 (Hu & Larson, 2002; Popov, 2005; Shin *et al.*, 2009). Pour les petits angles ($\theta \ll 57^\circ$), l'angle de contact évolue linéairement suivant la fonction :

$$\theta(t) = \theta_i \left(1 - \frac{t}{t_F}\right) \quad (2.7)$$

L'évolution de l'apex de la goutte est, quant à elle, décrite par la relation géométrique suivante :

$$h(t) = R \tan(\theta(t)/2) \quad (2.8)$$

- L'évaporation sur le substrat recouvert de PTFE s'effectue principalement avec une récession de la ligne triple. La dynamique de rayon de mouillage est alors correctement décrite par une loi de puissance en fonction du temps (Fig. 2.6-c) :

$$R(t) \propto (t_F - t)^\alpha \quad (2.9)$$

où l'exposant $\alpha \approx 1/2$ (Shahidzadeh-Bonn *et al.*, 2006). Cette dynamique est mise en évidence sur la figure 2.6-b par le tracé du logarithme népérien du rayon en fonction du logarithme népérien du temps, avant échéance de l'évaporation. Une relation de linéarité est alors constatée avec un coefficient directeur $\alpha = 0.52$. Cette dynamique apparaît donc très proche de celle d'une goutte d'aérosol.

- Enfin, la dynamique d'évaporation sur le dépôt en SiOC est à mi-chemin entre les deux précédentes. L'évaporation s'effectue dans un premier temps avec un accrochage de la ligne de contact avant que celle-ci ne rentre en récession jusqu'à la fin de l'évaporation (Fig. 2.6-c).

La dynamique géométrique d'évaporation d'une goutte est donc étroitement liée à celle de la ligne de contact. Les expériences précédentes montrent donc que la dynamique de la ligne de contact dépend des propriétés surfaciques du substrat. La mesure de l'hystérésis de l'angle de contact sur ces surfaces n'a pas été possible à cause des faibles valeurs des angles mis en jeu. Il est cependant possible de noter l'influence de ces propriétés sur l'angle de recul θ_r lors de l'évaporation. L'expérience révèle qu'une augmentation de la rugosité de 284 nm à 1.75 μm entraîne un accrochage de la ligne de contact. Alors que l'angle de recul est atteint quasi-immédiatement dans le cas relativement lisse du PTFE ($\theta_r = 32^\circ$), cet angle n'est obtenu que très tardivement dans le cas du PFC. En effet, cet angle de recul n'est pas mesurable expérimentalement car il est inférieur à l'angle minimal détectable de 7° . Une augmentation de l'énergie de surface entre le PFC et le SiOC provoque une hausse de la valeur de l'angle de recul. L'évaporation apparaît alors en mode accroché jusqu'à ce que l'angle de contact atteigne la valeur de recul ($\theta_r = 7^\circ$) à partir de laquelle la ligne de contact commence sa récession.

La dynamique d'évaporation d'une goutte semble être directement influencée par le comportement de la ligne de contact. En effet, la figure 2.7 montre l'évolution normalisée du flux d'évaporation (a) et du rayon de mouillage (b). Il apparaît que les dynamiques normalisées sont identiques. La dynamique d'évaporation est donc directement proportionnelle à celle de la ligne triple. Le flux d'évaporation est constant

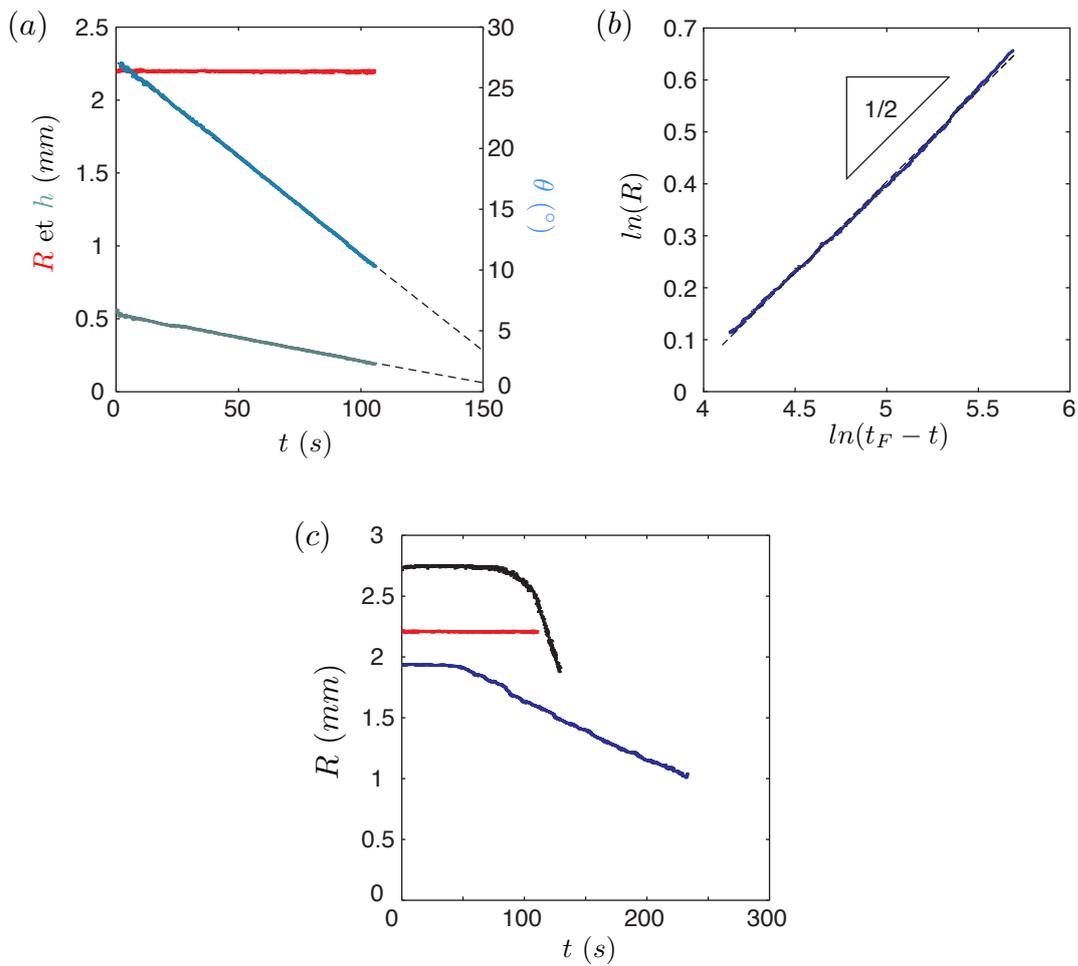


Figure 2.6 – Evolution des paramètres géométriques lors de l'évaporation d'une goutte d'éthanol sur différentes surfaces. a) Evaporation sur le PFC : ligne triple accrochée (en couleur : points expérimentaux ; courbes pointillées : tracés des équations 2.7 et 2.8). b) Evaporation sur le PTFE : ligne triple en récession (en couleur : points expérimentaux ; courbe pointillée : tracé de l'équation 2.9). c) Récapitulatif des dynamiques de ligne triple observées (SiOC (●), PFC (●) et PTFE (●)).

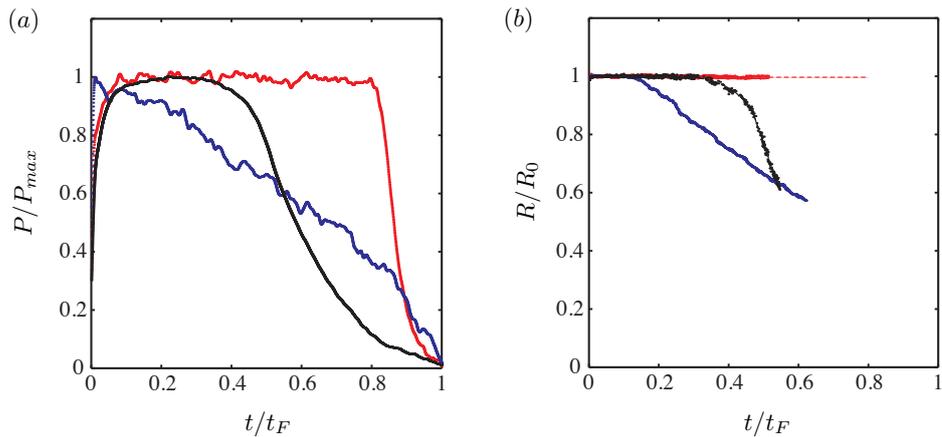


Figure 2.7 – Evolutions normalisées du flux d'évaporation (a) et du rayon de mouillage (b) en fonction des surfaces d'essai : SiOC (●), PFC (●) et PTFE (●).

lorsque la ligne triple est accrochée. Le flux décroît avec la même dynamique que celle de la ligne de contact en récession dans le cas du PTFE. Enfin, on observe, pour le SiOC, un flux constant jusqu'à ce que l'angle de contact atteigne la valeur de recul. La ligne triple se met alors en mouvement et le flux décroît de la même manière que le rayon de mouillage.

Ces observations sont consistantes avec de précédents résultats de la littérature révélant un débit d'évaporation approximativement constant lorsqu'une goutte de faible angle de contact initial s'évapore avec une ligne triple accrochée (Birdi *et al.*, 1989; Hu & Larson, 2002). Ces résultats sont aussi en accord avec le modèle quasi-stationnaire d'évaporation contrôlée par la diffusion de la vapeur en phase gazeuse. En effet, la figure 2.8 montre le flux d'évaporation de gouttes de différents volumes pour différentes dynamiques de ligne triple ((a) surface en PFC : ligne triple accrochée ; (b) surface en PTFE : ligne triple en récession). Ces résultats expérimentaux sont ensuite comparés sur la figure 2.8-c au modèle d'évaporation purement diffusif où le flux d'évaporation théorique s'exprime :

$$P_{th}(t) = -L_v \frac{dm}{dt}(t) = -L_v \pi R(t) D c_v (1 - H) f(\theta(t))$$

Les propriétés physiques L_v , D , c_v sont évaluées pour chaque expérience en fonction des conditions ambiantes. Le coefficient de diffusion du gaz évaporé dans l'air D est calculé grâce à la formule théorique du Perry's Handbook (1999, chapitre 2, p. 370). La concentration de vapeur saturée est exprimée en considérant la loi des gaz parfaits $c_v = P_{sat} \hat{M} / \hat{R} T$ où \hat{R} est la constante des gaz parfaits, \hat{M} la masse molaire de la vapeur, T la température ambiante et P_{sat} la pression de saturation de la vapeur calculée grâce à la loi de Clausius-Clapeyron. Les situations étudiées étant uniquement mouillantes ($\theta < 90^\circ$), on utilise, par soucis de simplicité, l'approximation de Hu & Larson pour la fonction de l'angle de contact $f(\theta) = 1.3 + 0.27 \theta^2$. Enfin, les évolutions expérimentales de l'angle de contact et du rayon de mouillage ont été injectées dans l'expression pour la comparaison. On observe alors un bon accord entre les données expérimentales et la théorie puisque $P(t)/P_{th}(t) = 1.0 \pm 12\%$. L'écart relatif observé est alors inférieur à

l'incertitude de mesure. L'évaporation peut donc être considérée comme un processus quasi-stationnaire contrôlé par la diffusion de la vapeur en phase gazeuse. Un résultat important que nous apporte cette expérience est que le modèle réussit à décrire correctement les dynamiques d'évaporation à tout instant, quelle que soit la dynamique de la ligne triple. Alors que les études précédentes montrent qu'un débit massique d'évaporation (constant au cours du temps) est proportionnel à la valeur du rayon de mouillage pour des évaporations se déroulant avec l'accrochage de la ligne de contact (Deegan, 2000; Grandas *et al.*, 2005; David *et al.*, 2007), l'expérience actuelle révèle que le débit massique d'évaporation est plus spécifiquement proportionnel à tout instant au rayon de mouillage. La dynamique du débit massique d'évaporation est donc linéairement dépendante de la dynamique de la ligne triple.

L'influence directe de la dynamique de la ligne triple sur le débit d'évaporation a pu être mise en évidence ici car nous nous sommes placés dans une configuration d'évaporation avec des petits angles de contact. En effet, le modèle montre que le débit massique d'évaporation d'un fluide dans une ambiance fixée dépend uniquement de l'évolution des paramètres géométriques que sont le rayon de mouillage R et l'angle de contact θ par l'intermédiaire d'une fonction de l'angle de contact $f(\theta)$. Lorsque l'angle de contact est inférieur à 40° , la fonction de l'angle de contact est presque constante, comme illustré par la figure 1.8 (Hu & Larson, 2002). L'influence de l'angle de contact est donc quasi-nulle. Dans cette situation, la dynamique d'évaporation dépend alors uniquement de celle de la ligne de contact $P(t) \propto R(t)$. Le fait de travailler avec de faibles angles ($\theta < 40^\circ$) a donc permis de s'affranchir de l'influence de l'angle de contact afin de prendre en compte uniquement celle de la ligne triple.

Revenons à l'exemple de la figure 2.5-a où l'on compare la dynamique d'évaporation de gouttes d'éthanol de même volume sur nos trois substrats. Nous pouvons à ce stade aisément comprendre ces courbes. En raison du caractère mouillant de l'éthanol ($\theta < 40^\circ$), la dynamique d'évaporation dépend uniquement du rayon de mouillage. On observe alors directement l'influence de la mouillabilité et du comportement de la ligne de contact sur le flux d'évaporation. En effet, aux instants initiaux, on remarque que la valeur du flux d'évaporation augmente avec l'étalement d'une goutte. Mais on observe aussi que la dynamique du flux suit celle de la ligne triple. Suivant les propriétés de surface des substrats, le temps d'évaporation varie jusqu'à environ 50 %. Les gouttes de volume identique dans les mêmes conditions ambiantes possèdent la même énergie $E = \int_0^{t_F} P(t) dt$. L'aire sous les différentes courbes est donc identique. Cette énergie peut être exprimée $E = k \int_0^{t_F} R(t) dt$ avec $k = L_v(c_s - c_\infty) D f(\theta) = cste$ lorsque $\theta < 40^\circ$. On remarque alors que le temps d'évaporation dépend de la mouillabilité. Une façon simple de l'observer est, par exemple, de considérer une goutte s'évaporant avec une ligne triple accrochée. L'énergie s'exprime alors $E = k R t_F$. Plus la mouillabilité sera importante, plus l'évaporation sera rapide. Le temps d'évaporation dépend aussi de la dynamique de la ligne triple. En effet, alors que l'étalement initial est plus important sur le SiOC, le temps d'évaporation est plus grand que pour une goutte s'évaporant sur du PFC, dû au mouvement de récession de la ligne de contact. L'expérience montre alors que plus une surface est mouillante et rugueuse afin d'accrocher la ligne de contact, plus l'évaporation sera rapide. Le contrôle de ces propriétés de surface apparaît donc comme un paramètre essentiel de l'évaporation d'une goutte.

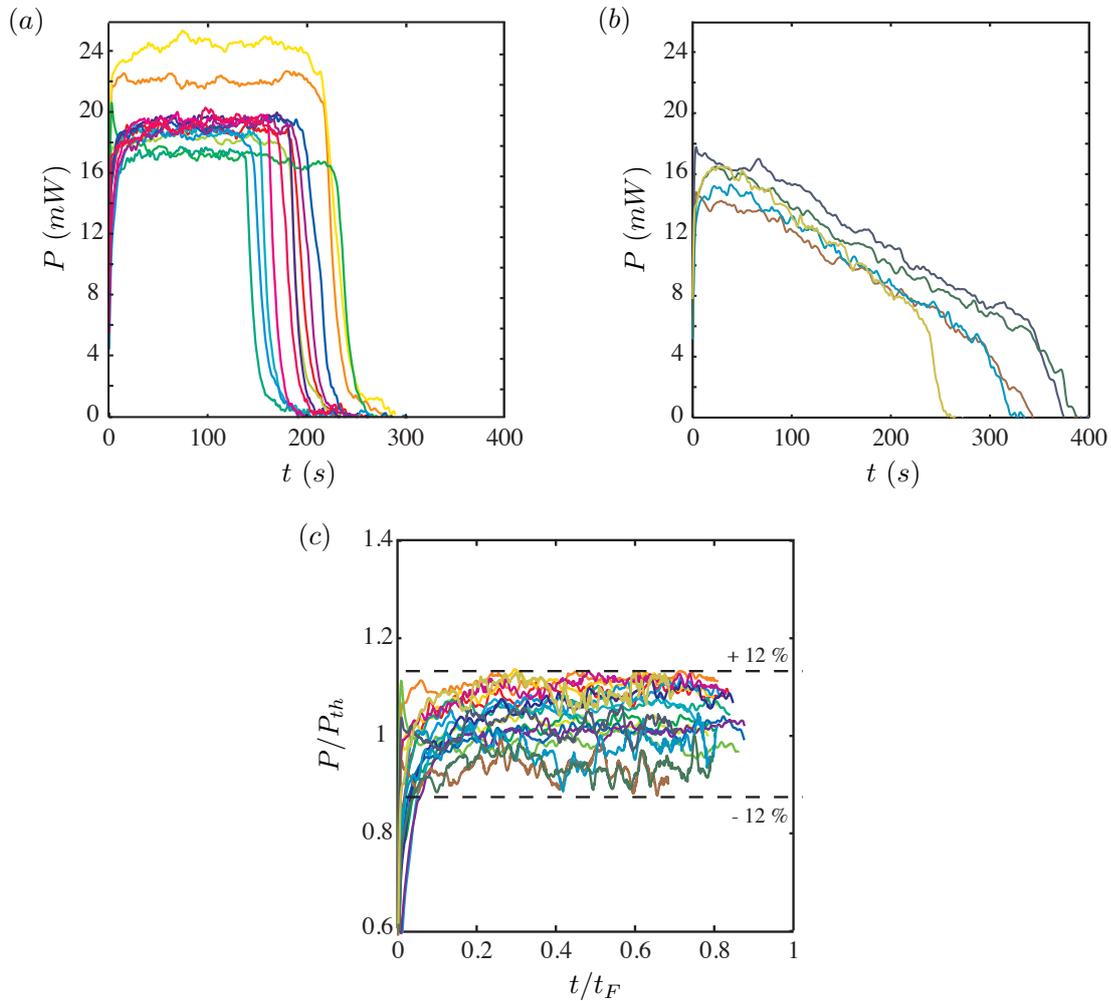


Figure 2.8 – Evolution du flux d'évaporation lors de l'évaporation de goutte d'éthanol de différentes tailles [$2.9\mu\text{L} < V < 6.0\mu\text{L}$ et $1.81\text{ mm} < R < 2.76\text{ mm}$]. a) Surface en PFC : ligne triple accrochée. b) Surface en PTFE : ligne triple en récession. c) Flux d'évaporation expérimental $P(t)$ comparé au flux d'évaporation théorique prédit par le modèle d'évaporation quasi-stationnaire contrôlée par la diffusion de la vapeur en phase gazeuse P_{th} (Hu & Larson, 2002) en fonction du temps normalisé t/t_F quelle que soit la dynamique de la ligne triple. Conditions atmosphériques : $T_a = 25.8 \pm 0.8^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$.

2.3.2 Influence du mouillage sur l'évaporation

Afin de comprendre l'influence de l'angle de mouillage sur l'évaporation, nous allons maintenant considérer l'évaporation d'une goutte sur différentes surfaces s'effectuant avec un diamètre de mouillage constant *i.e.* avec un accrochage de la ligne triple. Cette configuration permet de s'affranchir du comportement de la ligne triple sur la dynamique d'évaporation afin d'observer uniquement l'influence de l'angle de contact. Nous considérerons, tout d'abord, des évaporations sur surfaces mouillantes ($\theta_0 < 90^\circ$) avant d'étendre notre étude vers des situations non-mouillantes ($\theta_0 > 90^\circ$).

Situations mouillantes

Afin d'étudier l'influence de l'angle de contact sur l'évaporation naturelle d'une goutte, nous avons conduit une série d'expériences avec plusieurs liquides et différentes surfaces. Les fluides ont été choisis pour leurs tensions de surface ($22 \leq \gamma \leq 72 \text{ mN.m}^{-1}$, Tab. 2.4) permettant l'obtention de différents angles de contact initiaux : éthanol, méthanol, propanol, toluène et eau. On considère uniquement les expériences pour lesquelles la ligne de contact est accrochée durant l'évaporation, c'est-à-dire avec l'absence de dynamique de ligne triple, dans les situations mouillantes. Ces conditions sont vérifiées pour l'ensemble des fluides sur le substrat recouvert de PFC, à l'exception de l'eau pour laquelle ce dépôt de surface est hydrophobe. Dans ce cas spécifique, l'évaporation a été réalisée sur un substrat revêtu de SiOC. Ces dépôts de surface réalisés par PECVD apparaissent donc suffisamment rugueux pour fixer la ligne de contact, quel que soit le fluide considéré. Les évaporations s'effectuent avec un angle de contact initial compris entre 26° (dans le cas de l'éthanol sur le PFC) et 63° (pour de l'eau sur du SiO_x). La table 2.3 fournit un récapitulatif des expériences réalisées.

Le flux d'évaporation de ces différents fluides est fourni sur la figure 2.9-a. L'intensité, la dynamique d'évaporation et le temps d'évaporation varient avec le liquide utilisé. Il n'est pas possible de comparer quantitativement ces courbes puisque la mouillabilité, la volatilité et le volume varient entre les expériences. En revanche, on peut remarquer, de manière qualitative, que dans certains cas, la dynamique d'évaporation est constante au cours du temps (éthanol, propanol) alors que, dans d'autres cas, elle décroît (méthanol, toluène, eau). Le modèle d'évaporation quasi-stationnaire contrôlée par la diffusion de la vapeur en phase gazeuse réussit à décrire toutes ces évaporations. En effet, la figure 2.9-b montre l'évolution normalisée du ratio entre les flux d'évaporation expérimental et théorique et révèle un bon accord pour tous les fluides. L'écart relatif est inférieur à 10 %. Ce résultat montre alors que la considération d'un champ de vapeur quasi-stationnaire reste valide pour des gouttes s'évaporant rapidement, comme l'avait pressentie Hu & Larson (2002), puisque la condition consistant à avoir une masse volumique de la vapeur largement inférieure à celle du liquide ($\frac{c_v}{\rho} \ll 1$) est toujours vérifiée, excepté sous des conditions super-critiques. Le modèle prend donc en compte la volatilité du fluide dont les propriétés sont indiquées dans le tableau 2.4. Il permet de mieux comprendre les différences de dynamiques observées en fonction du fluide. Nous avons vu précédemment que la dynamique du flux d'évaporation était fonction de deux paramètres géométriques que sont le rayon de mouillage R et l'angle de contact θ . Le rayon de mouillage étant constant pour les expériences considérées, la dynamique

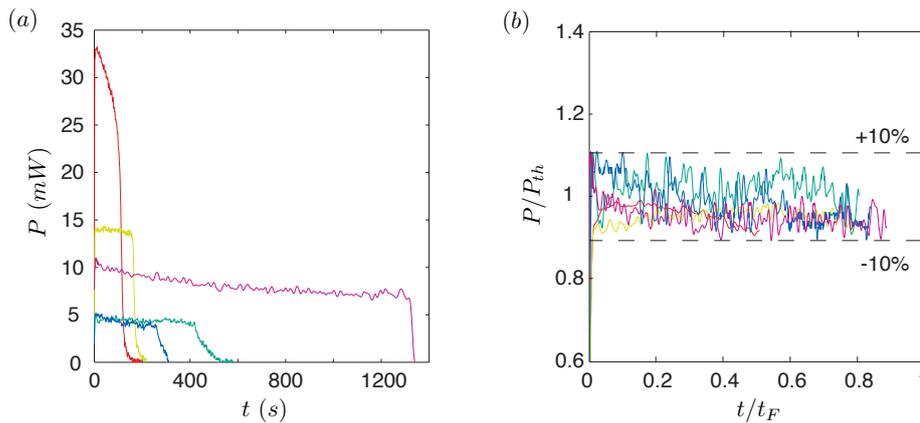


Figure 2.9 – a) Evolutions du flux d'évaporation $P(t)$ pour des gouttes de différents fluides : méthanol (●), éthanol (●), propanol (●), toluène (●) et eau (●). b) Flux d'évaporation expérimental $P(t)$ rapporté au modèle d'évaporation quasi-stationnaire contrôlée par la diffusion de la vapeur en phase gazeuse $P_{th}(t)$ (Hu & Larson, 2002) en fonction du temps normalisé t/t_F . Volumes et rayons de mouillage respectifs : $V = [3.08; 3.01; 3.53; 3.60; 4.55] \mu\text{L}$ et $R = [1.66; 1.88; 1.85; 1.80; 1.60] \text{ mm}$. Conditions atmosphériques : $T_a = 27.3 \pm 0.8^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, $H = 33 \%$.

d'évaporation est alors uniquement une fonction de l'angle de contact $P(t) \propto f(\theta)$. Les expériences montrent alors que les gouttes s'évaporant avec un angle de contact initial $\theta_0 \leq 39^\circ$ (éthanol et propanol) ont un flux d'évaporation constant au cours du temps alors que les gouttes s'évaporant avec un angle de contact initial $\theta_0 \geq 41^\circ$ (méthanol, toluène, eau) ont un flux décroissant au cours de l'évaporation. Ceci met en évidence de manière expérimentale l'existence d'un angle de contact critique $\theta_c \approx 40^\circ$ en dessous duquel l'influence de l'angle de contact est négligeable. Ces observations sont totalement en accord avec le modèle. En effet, nous avons observé préalablement que la fonction de l'angle de contact est quasiment constante pour les angles de contact initiaux inférieurs à 40° (Fig. 1.8-b). Pour les évaporations avec un angle de contact initial supérieur à 40° , la dynamique du flux d'évaporation décroît non-linéairement suivant l'évolution de la fonction de l'angle de contact, comme observé sur les courbes de la figure 2.9-a dans le cas du méthanol, du toluène et de l'eau.

Extension aux situations non-mouillantes

Afin de pouvoir comparer quantitativement les dynamiques d'évaporation et étendre l'étude aux situations non-mouillantes, nous avons étudié l'évaporation d'une goutte d'eau sur différentes surfaces. Cette goutte, d'un volume de $V = 4.23 \mu\text{L} \pm 7 \%$, s'évapore dans de l'air à une température $T_a = 27.6 \pm 0.1^\circ\text{C}$, une pression $P = 1 \text{ atm} \pm 1 \%$ et une humidité relative $H = 24 \pm 3 \%$. Puisque nous voulons comprendre l'influence de la mouillabilité sur l'évaporation d'une goutte, nous allons uniquement considérer les évaporations sur les surfaces pour lesquelles la ligne triple reste accrochée durant la quasi-totalité de l'évaporation. Les évaporations ont donc été effectuées sur des surfaces recouvertes de dépôt en SiOC, SiO_x et PFC. Ces trois surfaces possèdent la

même rugosité ($1.75 \mu\text{m}$) mais trois énergies de surface différentes permettant d'observer des évaporations allant d'une situation hydrophile ($\theta = 63^\circ$), à une situation quasi super-hydrophobe ($\theta = 135^\circ$), comme illustré par les images de profil sur la figure 2.10-b. L'évolution du flux thermique absorbé par la goutte au cours de l'évaporation en fonction du substrat est affichée sur la figure 2.10-a. Cette dernière permet d'observer clairement l'influence de la mouillabilité sur l'évaporation d'une goutte. On peut d'ors et déjà faire deux observations. Tout d'abord, l'intensité du flux évaporé augmente avec la mouillabilité du substrat, ce qui entraîne une diminution du temps d'évaporation. Deuxièmement, les dynamiques du flux sont non-linéaires et cette non-linéarité augmente la non-mouillabilité d'une surface. Le rayon de contact étant constant pendant l'évaporation et les angles étant supérieurs à 40° , cette non-linéarité doit provenir de l'évolution de l'angle de contact au cours de l'évaporation.

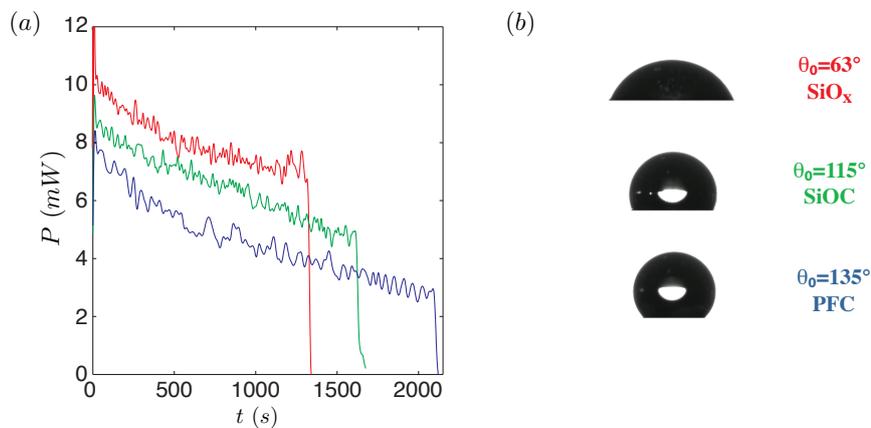


Figure 2.10 – Evaporation d'une goutte d'eau de volume $V = 4.23 \mu\text{L} \pm 7 \%$ sur trois surfaces : SiO_x (●), SiOC (●) et PFC (●). a) Evolution du flux d'évaporation. b) Images de profil et angles de contact statique sur les différents échantillons.

L'ensemble des graphiques de la figure 2.11 montre l'évolution des paramètres géométriques reliés à cette goutte en évaporation sur les trois substrats. Les évaporations s'opèrent avec un ancrage de la ligne de triple durant la quasi-totalité de l'évaporation comme illustré par la figure 2.11-a. Les rayons de mouillage sont constants au cours du temps. L'évaporation se déroule donc avec une surface de contact constante. Cette dynamique résulte d'un fort hystérésis de l'angle de contact sur ces surfaces. Cette propriété est reliée à une capacité d'accrochage de la ligne de contact associée à une faible valeur de l'angle de recul (Kulinich & Farzaneh, 2009). Ces conditions sont satisfaites grâce à une rugosité relativement importante des surfaces ($1.75 \mu\text{m}$) et une goutte reposant en état Wenzel. Les évolutions de l'angle de contact et de l'apex sont tracées sur les figures 2.11-c et -d. L'angle de contact décroît de manière non-linéaire au cours du temps. La non-linéarité est très faible pour le cas hydrophile mais elle augmente avec le caractère non-mouillant d'une surface. Dans les cas hydrophobes, l'angle de contact diminue lentement avant de voir sa dynamique s'accélérer dans un second temps. La hauteur de goutte, quant à elle, diminue de manière linéaire pour le cas hydrophile. Son évolution devient aussi non-linéaire avec l'accroissement de l'angle de contact initial. De la même manière, on observe une évolution de la masse de la goutte quasi-linéaire

dans le cas hydrophile, dont la linéarité augmente avec l'angle de contact initial (Fig. 2.12-a). La masse de la goutte est obtenue par le traitement d'image du profil de la goutte. Ces observations sont en total accord avec les prédictions du modèle de Popov (2005) permettant de décrire l'évaporation d'une goutte, quelle que soit la valeur de l'angle de contact.

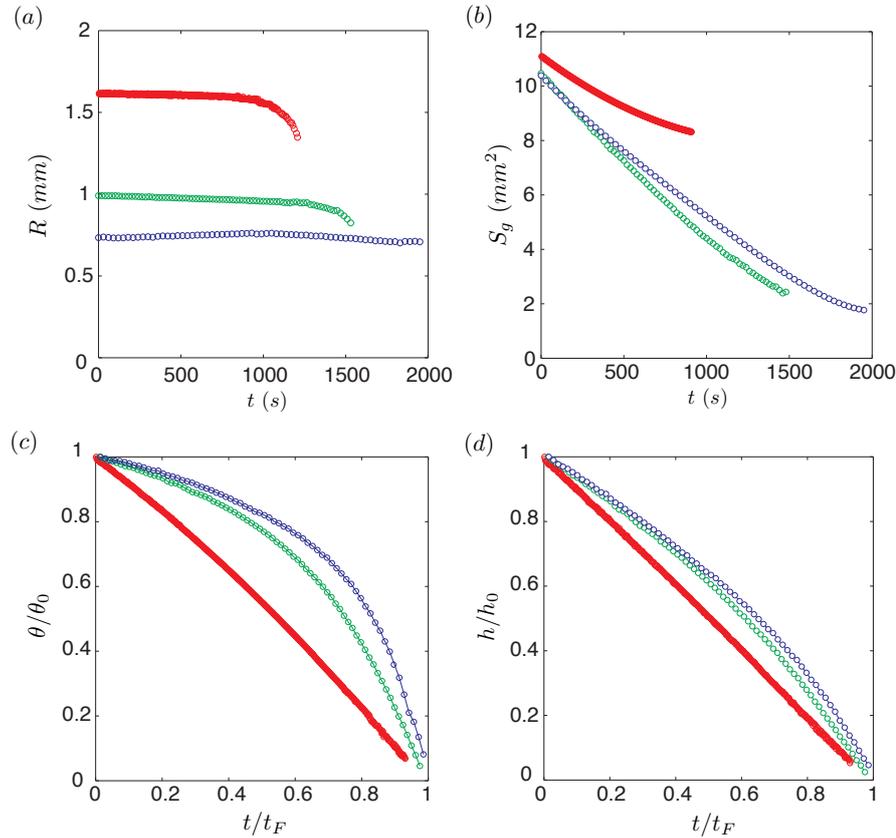


Figure 2.11 – Evolutions des différents paramètres géométriques au cours de l'évaporation d'une goutte d'eau sur trois surfaces : SiO_x (◊), SiOC (◊) and PFC (◊). a) Rayon de mouillage. b) Surface de l'interface liquide/air. c) Angle de contact normalisé. d) Hauteur de goutte normalisée.

Le modèle de Popov (2005) a été préalablement présenté au chapitre 1. Il considère l'évaporation d'une goutte comme un processus quasi-stationnaire, contrôlé par la diffusion de la vapeur en phase gazeuse. Le débit massique d'évaporation (Eq. 1.18) et l'angle de contact (Eq. 1.21) s'expriment respectivement :

$$\begin{aligned}
 \frac{dm}{dt} &= -\pi R D (c_s - c_\infty) f(\theta) \\
 \frac{d\theta}{dt} &= -\frac{D (c_s - c_\infty)}{\rho R^2} (1 + \cos\theta)^2 f(\theta)
 \end{aligned}$$

avec la fonction de l'angle de contact (Eq. 1.19) :

$$f(\theta) = \frac{\sin\theta}{1 + \cos\theta} + 4 \int_0^\infty \frac{1 + \cosh 2\theta\tau}{\sinh 2\pi\tau} \tanh((\pi - \theta)\tau) d\tau$$

En introduisant la masse \hat{m} et le temps \hat{t} adimensionnés,

$$\hat{m} = \frac{m}{\rho R^3} \quad (2.10)$$

$$\hat{t} = \frac{c_s - c_\infty}{\rho} \frac{t}{R^2/D} \quad (2.11)$$

les équations précédentes peuvent être ré-exprimées. Le temps sans dimension correspond au temps divisé par le temps de diffusion massique en phase vapeur $t_D = R^2/D$ multiplié par un ratio de masses volumiques. En substituant la masse et le temps par leurs équivalents sans dimension, on obtient :

$$\frac{d\hat{m}}{d\hat{t}} = -\pi f(\theta) \quad (2.12)$$

$$\frac{d\theta}{d\hat{t}} = -(1 + \cos\theta)^2 f(\theta) \quad (2.13)$$

L'évolution de la masse adimensionnée peut aussi être exprimée à partir de l'équation 1.8 :

$$\hat{m} = \pi \frac{\cos^3\theta - 3\cos\theta + 2}{3\sin^3\theta} \quad (2.14)$$

Les équations ne dépendent plus de la taille de la goutte. Elles dépendent uniquement de l'angle de contact. Ces équations nous informent donc que l'évaporation de goutte peut être décrite par des relations universelles, quel que soit l'angle de contact initial et quelle que soit la masse de la goutte.

En adimensionnant les courbes expérimentales de l'évolution de la masse et de l'angle de contact, on observe sur les figures 2.12-b et -c que les courbes se rassemblent en une seule. De la même manière, les courbes du débit massique d'évaporation adimensionné en fonction de l'angle de contact se rassemblent en une courbe universelle (Fig. 2.12-d). D'une manière générale, l'ensemble des courbes expérimentales se confond très bien avec le modèle de Popov (2005) représenté en noir. Un très bon accord est donc observé entre la théorie et l'expérience. L'évaporation d'une goutte dans les conditions ambiantes peut donc être considérée comme un processus quasi-stationnaire, contrôlé par la diffusion de la vapeur en phase gazeuse.

Cette analyse a été initiée par Gelderblom *et al.* (2011), leur but étant de vérifier la validité de ce modèle pour les grands angles. L'étude consistait à regarder l'évaporation d'une goutte d'eau sur une surface composée de nano-fibres de carbone afin d'obtenir de grands angles de contact initiaux $\theta_0 = 150^\circ$. Cette étude a permis de valider le modèle pour des gouttes de même angle de contact initial mais de volumes différents. Nous avons donc, par la présente étude, confirmé et complété ces résultats avec des gouttes de même volume initial mais de différents angles de contact initiaux. Les évolutions de l'angle de contact et de la masse sont donc décrites par des relations universelles pour tous volumes et angles de contact initiaux.

Les figures adimensionnées 2.12-b, -c et -d permettent une meilleure compréhension des résultats obtenus précédemment. En effet, pour les petits angles $\theta \lesssim 40^\circ$, l'évolution de l'angle de contact est linéaire. On observe alors, dans cette gamme d'angles de contact, une influence quasi-nulle de la fonction de l'angle de contact sur le débit

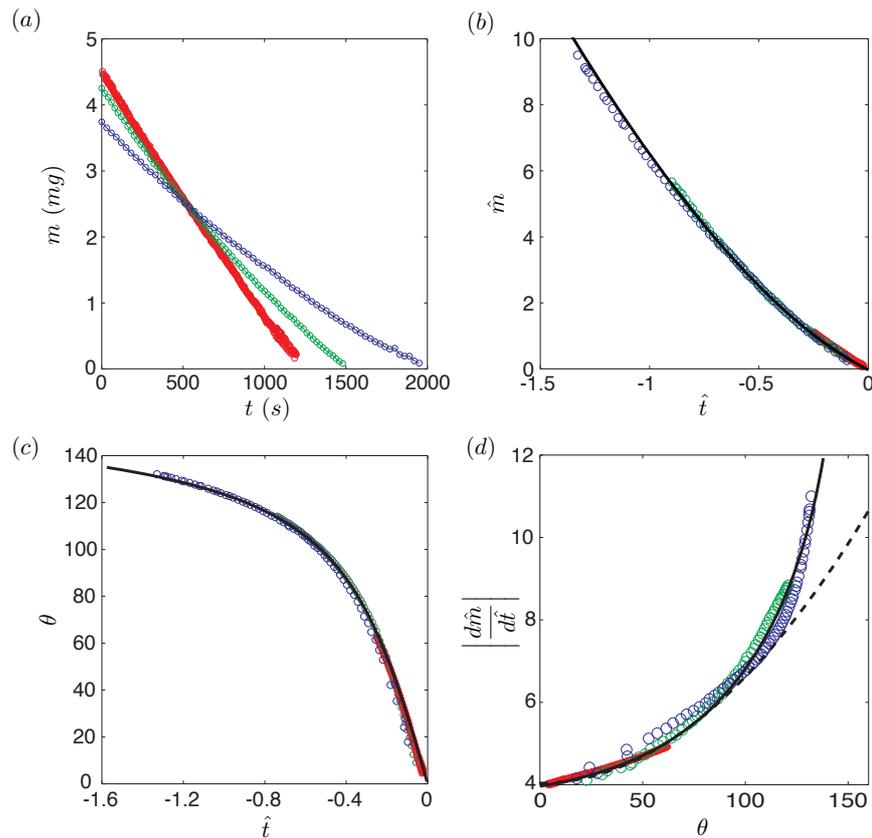


Figure 2.12 – a) Evolution de la masse d’une goutte d’eau de volume $V = 4.23 \mu\text{L} \pm 7\%$ s’évaporant avec une ligne de contact accrochée sur trois substrats : SiO_x (\circ), SiOC (\circ) et PFC (\circ). b) Evolution adimensionnée de la masse. c) Evolution adimensionnée de l’angle de contact. d) Débit massique d’évaporation adimensionné en fonction de l’angle de contact. Prédiction théorique selon les modèles de Popov (–) et Hu & Larson (––).

massique d’évaporation. Le débit massique d’évaporation est alors constant, ce qui se traduit par une évolution linéaire de la masse. Ceci confirme les résultats obtenus avec l’éthanol lorsque la ligne de contact était accrochée. Lorsque l’angle de contact augmente, on observe l’apparition d’une faible non-linéarité sur l’angle de contact. L’influence de l’évolution de l’angle de contact sur le débit massique d’évaporation n’est plus négligeable. Le débit massique d’évaporation décroît alors avec l’évolution de l’angle de contact suivant la fonction de l’angle de contact $f(\theta)$. En conséquence, la masse diminue alors de manière faiblement non-linéaire. La non-linéarité des dynamiques augmente avec l’hydrophobicité d’une surface. On peut noter que le modèle de Hu & Larson permet de décrire très correctement l’influence de l’angle de contact pour des configurations mouillantes ($0 < \theta_0 < 90^\circ$). A partir de 90° , l’approximation de Hu & Larson n’est plus valide, comme illustré par la figure 2.12-d. De plus, cette courbe du débit massique d’évaporation révèle que, pour des gouttes possédant un même rayon de mouillage, le débit initial augmente avec l’angle de contact. En effet, lorsque l’angle de contact augmente pour un rayon de mouillage fixe, cela correspond à une augmentation de volume et donc à une augmentation de la surface d’évaporation correspondant à l’interface liquide/air. Mais que se passe-t-il à volume fixé ? En effet,

dans notre situation, la modification de la mouillabilité d'une surface entraîne, pour une goutte de volume donné, une variation simultanée du rayon de mouillage et de l'angle de contact. Il est alors possible de ré-exprimer le débit massique d'évaporation en fonction du volume de goutte et de l'angle de contact en combinant les équations 1.18 et 1.8 :

$$\frac{dm}{dt} = -\sqrt[3]{3\pi^2} D(c_s - c_\infty) f'(\theta) V^{\frac{1}{3}} \quad (2.15)$$

où

$$f'(\theta) = \frac{\sin\theta}{\sqrt[3]{\cos^3\theta - 3\cos\theta + 2}} f(\theta) \quad (2.16)$$

En introduisant un nouvel adimensionnement pour la masse et le temps, l'équation 2.15 devient :

$$\frac{d\tilde{m}}{d\tilde{t}} = -\sqrt[3]{3\pi^2} f'(\theta) \quad (2.17)$$

où

$$\tilde{m} = \frac{m}{\rho V} \quad (2.18)$$

$$\tilde{t} = \frac{c_s - c_\infty}{\rho} \frac{t}{(\sqrt[3]{V})^2/D} \quad (2.19)$$

Cette nouvelle équation universelle est strictement équivalente à l'équation 2.12. Elle fournit, cependant, une nouvelle information. Après un adimensionnement des résultats expérimentaux avec ces nouveaux paramètres sans dimensions, on observe un rassemblement des courbes sur la prédiction théorique du modèle de Popov, comme illustré par la figure 4.7. Il est intéressant de noter que, pour un volume donné, le débit massique d'évaporation d'une goutte est minimal lorsque cette goutte est demi-sphérique (lorsque $\theta = 90^\circ$, $|d\tilde{m}/d\tilde{t}| = 4.9$). Ce débit massique d'évaporation augmente avec le caractère mouillant et non-mouillant d'une surface. Les augmentations ne s'effectuent cependant pas de la même manière puisque le débit massique d'évaporation tend vers l'infinie pour $\theta = 0^\circ$ alors qu'il tend vers une valeur finie lorsque $\theta = 180^\circ$ ($|d\tilde{m}/d\tilde{t}| = 5.4$). Le flux d'évaporation initial devrait donc être légèrement plus important (2 %) sur la surface en PFC, où $\theta_i = 135^\circ$, que sur la surface en SiOC, où $\theta_i = 115^\circ$. On observe bien, sur la figure 2.10, que les flux initiaux sont équivalents. Cette figure est maintenant aisément compréhensible. Le flux initial est plus important dans le cas hydrophile que dans les cas hydrophobes pour lesquels les flux d'évaporation initiaux sont équivalents. Les évolutions du flux suivent ensuite celle de la fonction de l'angle de contact ; fonction dont la non-linéarité augmente avec l'hydrophobicité. Les gouttes étant de volume identique dans les mêmes conditions ambiantes, elles possèdent la même énergie $E = \int_0^{t_F} P(t) dt$. L'aire sous les différentes courbes est donc identique. Cette énergie peut être exprimée $E = kR \int_0^{t_F} f(\theta(t)) dt$ avec $k = L_v c_v (1 - H) D$ puisque l'évaporation s'effectue avec une ligne triple accrochée. Il apparaît alors que plus une goutte est mouillante, plus la cinétique de l'angle de contact, et donc l'évaporation, est rapide. On note ainsi une augmentation du temps d'évaporation de 58 % entre la situation hydrophile et celle quasi super-hydrophobe.

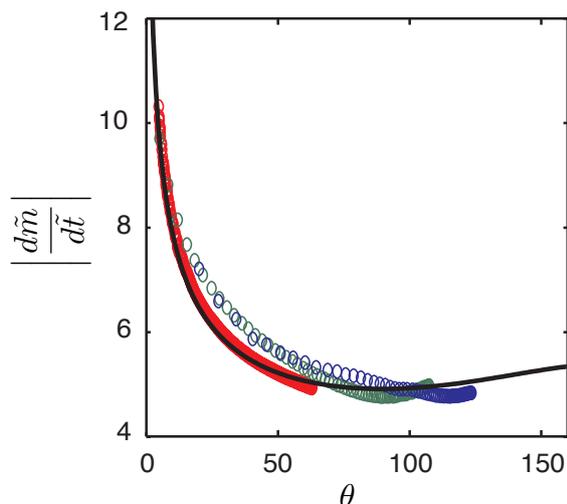


Figure 2.13 – Débit massique adimensionné en fonction de l’angle de contact d’une goutte de volume $V = 4.23 \mu\text{L} \pm 7 \%$ s’évaporant avec une ligne de contact accrochée sur trois substrats : SiO_x (\circ), SiOC (\circ) et PFC (\circ). Prédiction théorique selon le modèle de Popov ($-$).

2.4 Conclusion

Dans cette étude, nous avons étudié l’influence du substrat sur l’évaporation spontanée d’une goutte dans une atmosphère composée d’air. Pour ce faire, nous avons mis en place une expérience contrôlée permettant la modification des propriétés physico-chimiques de surface, tout en fixant les autres paramètres du problème. Ainsi, la rugosité ou l’énergie de surface ont été modifiées par des dépôts d’épaisseur nano et micro-métrique à la surface de nos substrats. Différentes dynamiques de ligne triple (accrochée, récession, “stick-slip”) ainsi qu’une large gamme de mouillabilités ($0^\circ < \theta < 135^\circ$) ont ainsi été obtenues. En nous plaçant dans des conditions spécifiques, nous avons pu mettre en évidence, de manière expérimentale, les influences séparées et couplées de l’angle de contact et du rayon de mouillage sur l’évaporation d’une goutte.

Il apparaît que le débit massique d’évaporation est directement relié à la dynamique de la ligne triple durant l’évaporation. En effet, la dynamique du débit massique d’évaporation est proportionnelle à tout instant au rayon de mouillage de la goutte. De plus, les expériences révèlent l’existence d’un angle critique d’une valeur approximative de 40° en dessous duquel l’influence de l’évolution de l’angle de contact est négligeable. En revanche, au dessus de cet angle critique, la dynamique d’évaporation varie suivant une fonction complexe de l’angle de contact. Pour une goutte s’évaporant avec une ligne triple accrochée et un faible angle de contact initial ($\theta_0 < 40^\circ$), le débit massique d’évaporation est constant au cours du temps, ce qui entraîne une décroissance linéaire de la masse durant l’évaporation. Dès lors que l’angle initial est supérieur à cet angle critique, ces dynamiques deviennent non-linéaires et la non-linéarité s’accroît avec la non-mouillabilité d’une surface.

D’une manière générale, les expériences apparaissent très bien décrites par les modèles de Hu & Larson (valable pour $0^\circ < \theta < 90^\circ$) et de Popov (valable pour $0^\circ < \theta < 180^\circ$). L’évaporation d’une goutte peut donc être considérée comme un processus quasi-stationnaire contrôlé par la diffusion de vapeur en phase gazeuse. Ce très bon accord entre l’expérience et la théorie permet aussi la validation de cette description pour une grande gamme d’angles de contact, différentes dynamiques de ligne de contact et différentes volatilités. Enfin, des relations universelles concernant l’évolution

de la masse et de l'angle de contact ont été obtenues permettant une description de l'évaporation, quels que soient la taille et l'angle de contact initiaux de notre goutte.

Cette étude montre clairement l'influence des propriétés de surface sur l'évaporation. Le contrôle de ces propriétés apparaît donc comme primordial suivant les applications. L'étude révèle que plus une surface est mouillante et rugueuse (afin de piéger la ligne de contact), plus l'évaporation est efficace d'un point de vue des transferts.

Les effets thermiques ont complètement été omis dans cette étude. Le bon accord observé entre les résultats expérimentaux et le modèle théorique (qui considère l'évaporation d'une goutte comme un processus isotherme) permet de conclure que les effets thermiques sont négligeables dans cette configuration. Cependant, l'évaporation étant un processus endothermique, les effets thermiques accompagnant l'évaporation existent donc bel et bien. La question consiste donc à comprendre quels sont les effets thermiques liés à ce changement de phase, dans quels cas ces deviennent-ils significatifs et dans quelle mesure modifient-ils la description qu'il en a été faite dans ce chapitre. Ces interrogations sont l'objet du prochain chapitre.

Chapitre 3

Evaporation et thermique

Sommaire

3.1	Etat de l'art	54
3.2	Matériels et méthodes	57
3.2.1	Principe de l'expérience	57
3.2.2	Dispositif expérimental	57
3.2.3	Protocole	60
3.3	Modèle d'évaporation	62
3.4	Résultats et discussions	63
3.4.1	Influence de la température du substrat	63
	Situation hydrophile	63
	Situation hydrophobe	67
	Influence sur l'évolution de l'angle de contact	70
3.4.2	Influence de la nature du substrat	70
3.5	Conclusions et perspectives	75

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que l'évaporation spontanée d'une goutte dans les conditions ambiantes pouvait être considérée comme un processus isotherme, contrôlé de manière quasi-stationnaire par la diffusion de la vapeur dans la phase gazeuse. Les effets thermiques accompagnant ce processus de changement de phase apparaissaient alors comme négligeables. L'évaporation étant cependant un phénomène endothermique, ce processus nécessite un apport d'énergie sous forme de chaleur. La goutte devrait alors puiser de l'énergie dans son environnement qu'elle refroidit. En conséquence, les propriétés thermiques du substrat devraient jouer un rôle important sur l'évaporation d'une goutte. Le substrat utilisé dans l'étude précédente était un bon conducteur thermique puisque constitué d'aluminium. Que se passe-t-il pour des substrats isolants? Quelles sont les effets thermiques liés à l'évaporation? Dans quels cas deviennent-ils significatifs et dans quelle mesure pilotent-ils les dynamiques locales? Quelles en sont les conséquences sur les cinétiques et dynamiques d'évaporation?

Nous abordons ces questions en réalisant une expérience consistant, cette fois-ci, à fixer les propriétés physico-chimiques de surface du substrat afin de faire varier uniquement ses propriétés thermiques. Nous présentons donc, dans ce chapitre, les résultats expérimentaux d’une étude consistant à comprendre le rôle de la nature et de la température du substrat sur l’évaporation d’une goutte. Ces résultats sont comparés au modèle d’évaporation décrit précédemment et avec l’élévation de la température. Ce modèle analytique simple considère alors l’évaporation comme contrôlée de manière quasi-stationnaire par la diffusion de la vapeur en phase vapeur et fait l’hypothèse d’une isothermie de la goutte à la température du substrat. La comparaison des résultats expérimentaux avec ce modèle devrait permettre une meilleure compréhension de l’influence des effets thermiques par rapport à un problème purement diffusif. Ce chapitre résume les principales observations et résultats contenus dans l’article “Thermal effects of the substrate on water droplet evaporation” publié dans *Physical Review E* (Sobac & Brutin, 2012a) dont la copie est donnée en annexe B.

Après une brève introduction sur l’état de l’art et le principe expérimental, nous présentons et discutons les résultats obtenus dans des situations hydrophiles mais aussi hydrophobes.

3.1 Etat de l’art

Paradoxalement, malgré le grand nombre d’études concernant l’évaporation de gouttes sessiles, très peu d’entre elles se sont intéressées aux effets des mécanismes thermiques se couplant au transfert de masse.

Sefiane *et al.* ont regardé le problème de l’influence des propriétés thermiques du substrat sur l’évaporation d’une goutte à température ambiante. Dans l’étude de David *et al.* (2007), quatre substrats ont été utilisés avec le même dépôt de surface ($3 \mu\text{m}$ d’aluminium) afin de ne pas être perturbés par d’éventuelles différences de mouillabilité de surface. L’étude révèle, comme illustré par la figure 3.1, que le débit volumique d’évaporation diffère suivant la nature du substrat et qu’il est, plus précisément, d’autant plus grand que la conductivité thermique du substrat est importante. De plus, cet effet apparaît amplifié par l’augmentation de la surface de mouillage de la goutte. Grâce à un micro-thermocouple placé à différentes positions au sein du fluide, les auteurs observent un refroidissement de la goutte pour des substrats isolants alors que la température de la goutte reste constante dans le cas d’un substrat conducteur de chaleur. Cette baisse de la température semble d’autant plus grande que la conductivité thermique du substrat est faible. Les auteurs en déduisent alors que la goutte se refroidit naturellement à cause de l’enthalpie de vaporisation et concluent que, dans les cas des substrats conducteurs, le refroidissement est négligeable car l’énergie nécessaire à l’évaporation est fournie de manière quasi-instantanée par conduction de la chaleur à travers le substrat. Des travaux ont alors été menés pour développer un modèle théorique généralisant le modèle classique d’évaporation isotherme contrôlée par la diffusion quasi-statique de la vapeur en phase gazeuse, en considérant les effets thermiques accompagnant l’évaporation d’une goutte à température ambiante (Dunn *et al.*, 2008, 2009a,b; Sefiane & Bennacer, 2011). Les améliorations résident princi-

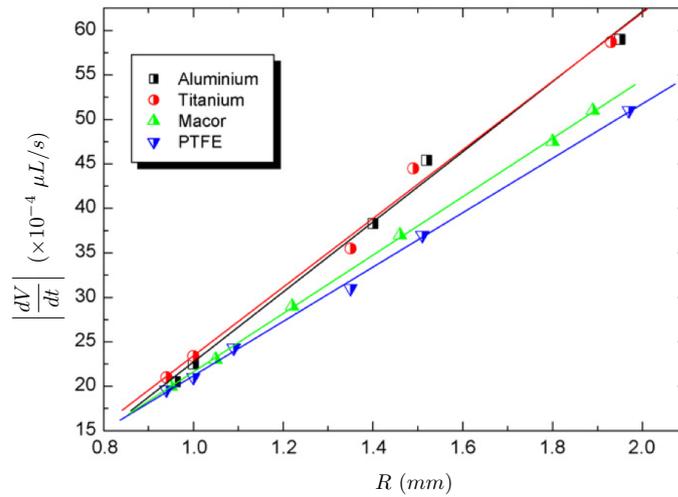


Figure 3.1 – Débit d'évaporation volumique d'une goutte d'eau en fonction du rayon de mouillage pour diverses natures de substrat (David *et al.*, 2007).

palement dans la prise en compte des transferts thermiques par conduction dans les trois phases et de l'effet du refroidissement de la goutte sur la concentration de vapeur saturée à l'interface. Cette concentration varie le long de l'interface en fonction de la température d'interface, ce qui permet de coupler la concentration de vapeur dans l'atmosphère avec la température du liquide et du substrat. Le modèle s'applique aux gouttes s'évaporant avec une ligne triple accrochée durant la quasi-totalité du processus et il est systématiquement comparé aux expériences de David *et al.* (2007). Dans le cas d'un substrat de grande résistance thermique, la diffusion de chaleur dans ce matériau devient alors le facteur limitant l'évaporation (Dunn *et al.*, 2009b; Sefiane & Bannecer, 2011). Cette théorie permet alors d'observer une réduction du débit d'évaporation due au refroidissement de la goutte, non observée dans la théorie isotherme. Pour les substrats conducteurs, le modèle isotherme apparaît cependant comme une bonne approximation.

L'influence d'un substrat chauffé sur le processus d'évaporation de goutte a été brièvement exploré d'un point de vue expérimental. Crafton & Black (2004) et Grandas *et al.* (2005) ont regardé l'influence de la température du substrat sur les évolutions géométriques et le débit d'évaporation. Les auteurs ont principalement montré que la relation linéaire entre le débit massique d'évaporation et le rayon de mouillage persiste avec l'élévation de la température du substrat. Alors que dans les études précédentes, la condition limite consistait à imposer une température à la surface du substrat, Sodtke *et al.* (2007) se sont, quant à eux, intéressés au cas de l'évaporation d'une fine goutte à densité de flux imposée en surface. Des études numériques ont par ailleurs été entreprises considérant, par soucis de simplicité, l'évaporation d'une goutte avec une ligne triple accrochée en situation de mouillage partiel dans une atmosphère composée d'air à température ambiante. Girard *et al.* (2008a) ont exploré l'influence de la température du substrat et de l'humidité relative sur le processus d'évaporation. Une loi empirique sur le temps d'évaporation en a été déduite en fonction des paramètres basiques R , H

et T_s , respectivement le rayon de mouillage, l'humidité relative et la température du substrat :

$$t_F = 3.1 \times 10^5 R \exp(3.6 \times 10^{-2} H) T_s^{8.4 \times 10^{-3} H + 2.12} \quad (3.1)$$

Les auteurs considèrent un substrat de conductivité infinie et de rayon identique au rayon de mouillage. L'étude révèle une dépendance linéaire du temps d'évaporation avec le rayon et une décroissance excessivement rapide du temps d'évaporation avec l'élévation de la température du substrat. Il apparaît aussi que l'effet de l'humidité devient négligeable avec l'augmentation de la température ($T_s > 50^\circ\text{C}$) lorsque la cinétique d'évaporation devient trop rapide. Les auteurs ont comparé un modèle comprenant des transferts uniquement diffusifs au sein d'une goutte avec un modèle à la fois diffusif et hydrodynamique. La contribution de l'écoulement Marangoni se développant dans une goutte d'eau ne modifie en rien sa cinétique d'évaporation (Girard & Antoni, 2008). En revanche, la taille du substrat par rapport à celle de la goutte influence de manière non négligeable le débit d'évaporation d'une goutte (Girard *et al.*, 2008b; Saada *et al.*, 2010). Afin d'analyser l'effet de la convection gravitaire de l'air environnant sur les transferts de chaleur et de masse pendant l'évaporation, Saada *et al.* (2010) ont développé un modèle comprenant la diffusion et la convection dans la phase vapeur. Les auteurs observent, comme illustré par la figure 3.2, que le modèle de diffusion pure sous-estime toujours le débit massique d'évaporation. Cette déviation, estimée à 8.5 % à température ambiante, augmente avec la température du substrat pour atteindre 27.3 % à une température de substrat de 75°C .

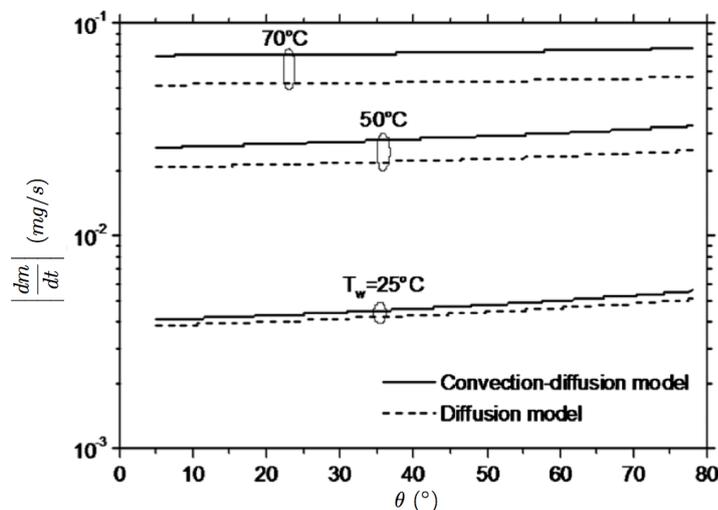


Figure 3.2 – Débit massique d'évaporation d'une goutte d'eau en fonction de l'angle de contact pour différentes températures de substrat (Saada *et al.*, 2010).

La littérature révèle clairement un manque de données expérimentales sur la compréhension des effets thermiques liés à l'évaporation de goutte. L'ensemble de la théorie développée, incorporant les effets thermiques, repose uniquement sur les expériences de David *et al.* (2007) qui se limitent à des expériences à température ambiante. Nous proposons donc de reprendre cette étude et de l'étendre pour différentes températures de

substrat. Une expérience contrôlée a donc été conçue, et son principe est présenté ci-après, afin de comprendre précisément l'influence de la nature et de la température du substrat sur l'évaporation d'une goutte. Cette étude ne se limite pas classiquement à des situations hydrophiles mais explore aussi des situations quasi super-hydrophobes. Ces résultats devraient permettre d'améliorer la compréhension de ce phénomène et de valider ou non les investigations expérimentales, numériques et théoriques précédentes. Puisque le problème de l'évaporation de goutte reposant sur un substrat chauffé est toujours un problème ouvert, il n'existe pas aujourd'hui de modèle prenant en compte simultanément les effets thermiques liés à l'évaporation et l'élévation de la température du substrat. Nous proposons ainsi dans un premier temps de comparer les résultats expérimentaux avec un modèle analytique simple d'évaporation contrôlée par la diffusion, incluant l'élévation de la température d'une goutte considérée isotherme.

3.2 Matériels et méthodes

3.2.1 Principe de l'expérience

Le principe de l'expérience est très proche de l'expérience décrite au chapitre 2. Le dispositif expérimental, dont le schéma de principe est fourni en figure 3.3, ne sera donc que brièvement présenté dans cette partie. Le lecteur est invité à se rendre au paragraphe 2.2.1 s'il souhaite des informations complémentaires. L'expérience consiste à déposer une goutte d'eau, de volume fixé, sur un substrat horizontal et à étudier son évaporation dans une atmosphère composée d'air à température ambiante. La goutte est suffisamment petite pour adopter une forme de calotte sphérique et elle sèche avec un rayon de mouillage constant durant la quasi-totalité de l'évaporation. La principale différence avec le dispositif précédent réside dans l'implémentation d'un système de chauffage permettant d'imposer une température à la surface du substrat. Afin de tester l'influence des propriétés thermiques du substrat, sa nature pourra être modifiée tout en conservant les propriétés de surface désirées.

3.2.2 Dispositif expérimental

L'évaporation s'effectue dans une cellule expérimentale rectangulaire en Plexiglas. Cette cellule, de dimension $135 \times 65 \times 65 \text{ mm}^3$ (longueur \times largeur \times hauteur), est partiellement ouverte sur la partie supérieure afin de considérer que la goutte s'évapore dans de l'air possédant au loin les conditions atmosphériques ambiantes de la pièce. Ces conditions, à savoir la pression atmosphérique P_a , la température ambiante T_a et l'humidité relative de l'air H , sont mesurées avec une station météorologique (Lufft opus). La cellule expérimentale a été implémentée au sein du système d'analyse de forme de goutte Krüss DSA 30. Le principe de ce système est identique à celui développé au chapitre précédent. Il permet cependant une meilleure reproductibilité sur la création de goutte ainsi que l'obtention d'images de meilleure qualité. Le système est muni d'une seringue motorisée, pilotée par ordinateur, qui permet de contrôler avec précision sa position, sa vitesse de déplacement et le volume de la goutte à créer. Il est alors possible

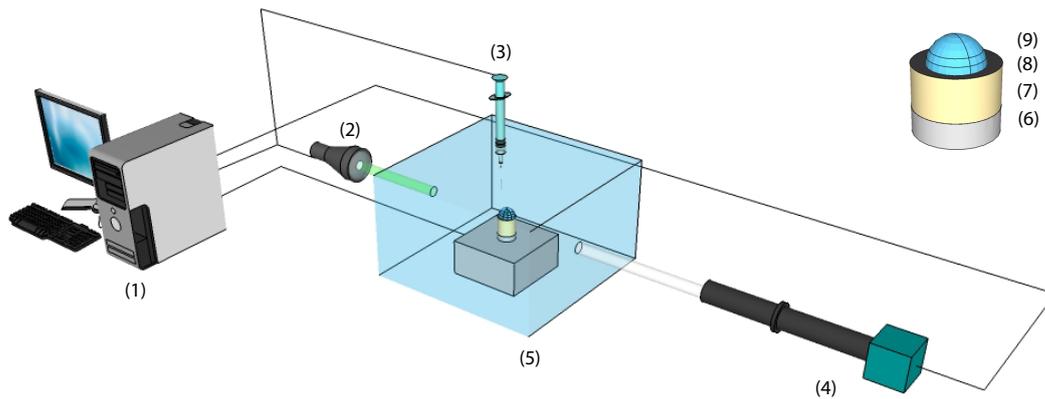


Figure 3.3 – Schéma du dispositif expérimental incluant un ordinateur muni du logiciel Drop Shape Analysis (1), une source froide lumineuse (2), une seringue contrôlée par ordinateur (3), une caméra CCD couplée à un objectif macro (4) et une cellule expérimentale (5). Comme illustré dans l’insert, la cellule expérimentale inclue un bloc d’aluminium contrôlé en température (6), le substrat (7), la surface d’essai recouverte d’un nano-dépôt de surface (8) et une goutte d’eau (9).

d’automatiser la formation et le dépôt de la goutte afin d’obtenir avec une bonne reproductibilité les mêmes conditions géométriques initiales. Le système possède une caméra CCD couplée à un objectif macro et positionnée latéralement, ainsi qu’un système lumineux en face arrière permettant de mesurer de manière optique les évolutions du rayon de mouillage $R(t)$, de l’angle de contact $\theta(t)$, et du volume $V(t)$. Le débit massique d’évaporation est directement déduit de l’évolution du volume. Dans cette étude, les gouttes possèdent une géométrie de calotte sphérique puisque le rayon de mouillage reste inférieur à la longueur capillaire l_c .

Le substrat possède toujours une structure multicouche. Il est constitué d’un cylindre d’aluminium (diamètre : 10 mm et épaisseur : 9 mm) sur lequel repose une surface d’essai. Comme précédemment, cette surface est composée d’une pastille d’aluminium (diamètre : 10 mm et épaisseur : 1 mm) recouverte d’une fine couche de peinture et d’un nano-dépôt de surface réalisé par PECVD. Dans cette étude, nous utilisons uniquement des dépôts de surface en SiOC et PFC choisis pour leur faculté d’ancrage de la ligne de contact pendant la quasi-totalité de l’évaporation. Une goutte, en interaction avec ces surfaces, s’évapore alors avec un rayon de mouillage fixe au cours du temps, tout comme les situations étudiées numériquement et théoriquement dans la littérature. Le dépôt en SiO_x permet d’observer des évaporations en situation hydrophile avec un angle de contact initial de $\theta_0 = 67 \pm 5^\circ$. Le revêtement de surface en PFC procure un angle de contact initial de $\theta_0 = 133 \pm 2^\circ$, permettant l’étude d’évaporation en situation hydrophobe. Des images de profil de ces deux situations sont fournies sur la figure 3.4. Ces surfaces ont été caractérisées d’un point de vue de la mouillabilité et de la topographie au paragraphe 2.2.2. Les propriétés de surface de ces deux substrats sont résumées dans la table 3.1.

Afin d’étudier l’influence des propriétés thermiques du substrat sur l’évaporation, la nature du substrat peut être remplacée par des matériaux de différentes natures. En

Matériau	Epaisseur	Rugosité	Angle de contact initial
SiO _x	3.4 nm	1.75 μm	67 ± 5°
PFC	13.9 nm	1.75 μm	133 ± 2°

Table 3.1 – Résumé des propriétés de surface des substrats utilisés dans cette étude.

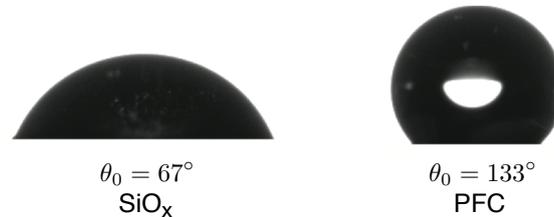


Figure 3.4 – Image de profil et angle de contact statique d'une goutte d'eau d'un volume de 4.2 μL sur des substrats recouverts de SiO_x (à gauche) et PFC (à droite).

complément de l'aluminium, des matériaux tels que du cuivre, du laiton, du bronze et du polyoxyméthylène (POM) ont été utilisés. Ces matériaux ont été choisis en raison de la large palette de conductivité thermique qu'ils permettent d'explorer : de matériaux isolants (POM) à de bons conducteurs thermiques (cuivre). L'ensemble de leurs propriétés thermiques est répertorié dans la table 3.2. Malgré la modification de la nature du substrat, les propriétés de surface désirées sont conservées grâce au revêtement des substrats par nos surfaces d'essai. Les traitements de surface n'influencent pas la dynamique du flux thermique absorbé dans le substrat, puisque la couche dynamiquement limitante est celle du cylindre, comme il a été démontré dans le cas de l'aluminium au paragraphe 2.2.1. Cette propriété est conservée pour les autres matériaux puisque leurs diffusivités thermiques sont équivalentes ou inférieures à celle de l'aluminium (Tab. 3.2).

Le substrat est chauffé à sa base à l'aide un bloc d'aluminium de dimensions 40 × 40 × 20 mm³ (longueur × largeur × hauteur). Ce bloc chauffant est instrumenté par deux cartouches chauffantes de 8 mm de diamètre, 3.8 cm de longueur et 30 W de puissance, distantes de 15 mm et montées en série, assurant ainsi 60 W de chauffe. Elles sont associées à un système de régulation PID permettant de fixer la température de la paroi supérieure de l'élément chauffant. Le système de régulation se compose d'un régulateur de température (Omron E5GN) associé à une sonde de platine plate (Pt100) permettant une mesure de température de surface. Pour les substrats métalliques, leur température peut être considérée uniforme et égale à la température du bloc chauffant. En effet, le nombre de Biot $B_i = hL_c / \lambda$ est largement inférieur à 1 avec h le coefficient d'échange convecto-radiatif, λ la conductivité thermique du corps et $L_c = V_{corps} / S_{corps}$ une longueur caractéristique. La longueur caractéristique correspond à l'épaisseur du substrat lorsque celui-ci possède une forme cylindrique. Le cas le plus défavorable considérant un cylindre de bronze à une température de 75°C révèle un Biot $B_i \sim 0.04 \ll 1$ (avec un h estimé à 17 W.m⁻².K⁻¹ pour notre surface à 75°C). Pour le substrat polymérique, le nombre de Biot à la température de 75°C est de l'ordre de l'unité. La température

dans le substrat n'est donc plus uniforme. Afin de remédier à ce problème et d'appliquer les mêmes conditions de surface dans cette situation spécifique, une régulation de température a été réalisée grâce à un thermocouple de type K, placé au centre du substrat au plus proche de la surface d'essai (à 1 mm de la surface). L'influence de la température du substrat sur l'évaporation d'une goutte est explorée sur une gamme de températures allant de la température ambiante ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) à 75°C .

Les contacts entre les différentes couches sont maintenus par un adhésif double face (Scotch 3M 467) qui est utilisable jusqu'à des températures avoisinant 150°C . Le transfert de chaleur entre les cartouches chauffantes et le bloc d'aluminium est quant à lui assuré par une fine couche de graisse thermique facilitant les transferts (composée silicone Jelt Cm).

La précision des mesures est de 0.5°C sur la température, 0.1° sur l'angle de contact, 3 % sur le rayon de mouillage et enfin 10 % sur le volume, la masse et le débit massique d'évaporation.

3.2.3 Protocole

Il est nécessaire de préciser quelques étapes relatives à la mise en place et au déroulement de cette expérience.

- Après la mise en fonction de tous les systèmes, une surface d'essai est fixée à l'aide d'un adhésif double face sur le substrat, lui-même fixé de la même manière sur la surface supérieure de l'élément chauffant.
- L'horizontalité de la surface est alors vérifiée. Le positionnement du substrat par rapport à la caméra est ajusté au moyen de vis micrométriques et la calibration du diagnostique optique est effectuée à l'aide d'une mire.
- Après ces vérifications, le bloc est mis en chauffe pour atteindre une certaine température de consigne. Lorsque le système de chauffage est en régime stationnaire, l'enveloppe en Plexiglas de la cellule est repositionnée autour du système.
- La goutte est ensuite créée de manière contrôlée à l'extrémité de la seringue puis lentement déposée sur la surface du substrat. L'aiguille possède un traitement de surface hydrophobe afin de pouvoir déposer aisément une goutte d'eau sur différentes surfaces, notamment hydrophobes.
- L'acquisition de la vidéo commence dès la création de la goutte et ce fait jusqu'à ce que cette dernière ne soit plus visible. Les conditions de température, pression et humidité relative de l'air ambiant sont aussi mesurées.
- Afin d'assurer un bon contrôle des paramètres initiaux et ainsi une bonne reproductibilité des résultats, entre chaque expérience, l'enveloppe de la cellule expérimentale est enlevée, la surface d'essai est changée et l'air ambiant autour de notre système renouvelé. En effet, on aperçoit à la fin d'une expérience que le dépôt de surface a été pollué et parfois même abîmé par la goutte.

Propriétés	Symbole	Unité	Eau	Air	Cuivre	Aluminium	Laiton	Bronze	POM
Masse volumique	ρ	$kg.m^{-3}$	998	1.2	8920	2700	8450	8770	1420
Capacité thermique	Cp	$J.kg^{-1}K^{-1}$	4180	1004	380	900	376	377	1500
Conductivité thermique	λ	$W.m^{-1}K^{-1}$	0.61	0.02	401	237	117	50	0.31
Diffusivité thermique	α	$(\times 10^{-7}) m^2.s^{-1}$	1.5	217	1183	975	368	151	1.5
Temps de diffusion	t_{th}	s	7	-	1	1	3	7	687
Effusivité thermique	β	$(\times 10^3) J.K^{-1}m^{-2}s^{-\frac{1}{2}}$	1.6	6	36.8	24.0	19.94	12.9	0.8
Effusivité thermique parallèle (par rapport à l'eau)	$\beta_{//}$	$J.K^{-1}m^{-2}s^{-\frac{1}{2}}$	-	-	1525	1491	1470	1414	538

Table 3.2 – Propriétés physiques des différents éléments solides, liquides et gazeux en présence dans notre étude à $T_a = 20^\circ C$.

3.3 Modèle d'évaporation

Actuellement, il n'existe pas dans la littérature de modèle tenant compte simultanément des effets thermiques liés à l'évaporation et de l'élévation de la température du substrat. Nous considérons ainsi dans un premier temps un modèle analytique simple d'évaporation prenant en compte l'élévation de la température du substrat. Ce modèle reste très proche du modèle d'évaporation présenté dans la partie 1.2 puisqu'il consiste en sa généralisation par la prise en compte de la température du substrat.

Ce modèle considère l'évaporation comme un processus contrôlé par la diffusion de la vapeur dans la phase gazeuse. L'évaporation est ainsi toujours pilotée par la différence de concentration de vapeur dans l'air entre l'interface de la goutte et l'infini $\Delta c = c_0 - c_\infty$. L'évaporation maintenant les conditions de saturation à l'interface, la concentration de vapeur c_0 est égale à la valeur de saturation c_s . Afin de prendre en compte l'influence de la température du substrat sur l'évaporation, on considère la température de l'interface comme étant égale à celle imposée à la surface du substrat. Cette condition signifie implicitement que la goutte possède une température uniforme, égale à celle du substrat. La goutte est donc toujours considérée comme étant isotherme. La concentration de vapeur à l'infini atteint une valeur ambiante au loin, i.e $c_\infty = Hc_s$. La différence de concentration de vapeur dans l'air s'exprime alors :

$$\Delta c = c_s(T_s) - Hc_s(T_a) \quad (3.2)$$

où T_s est la température du substrat et T_a la température ambiante. L'hypothèse de quasi-stationnarité de la diffusion de la masse de vapeur reste valide avec l'élévation de la température car pour de l'eau, avec une température d'interface de 75°C, le ratio $t_D/t_F \sim \Delta c/\rho$ est de l'ordre de $10^{-4} \ll 1$.

La résolution de ce problème est similaire à celle développée dans la partie 1.2. On obtient alors par analogie :

$$\frac{dm}{dt} = -\pi R D \Delta c f(\theta) \quad (3.3)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = -\frac{D \Delta c}{\rho R^2} (1 + \cos\theta)^2 f(\theta) \quad (3.4)$$

avec la fonction de l'angle de contact

$$f(\theta) = \frac{\sin\theta}{1 + \cos\theta} + 4 \int_0^\infty \frac{1 + \cosh 2\theta\tau}{\sinh 2\pi\tau} \tanh((\pi - \theta)\tau) d\tau \quad (3.5)$$

Le temps d'évaporation s'exprime alors :

$$t_F = \frac{\rho R^2}{D \Delta c} \int_0^{\theta_0} \frac{d\theta}{(1 + \cos\theta)^2 f(\theta)} \quad (3.6)$$

Dans ces équations, la différence de concentration de vapeur Δc est exprimée par l'équation 3.2. L'évolution de l'angle θ peut être obtenue par intégration numérique de l'équation 3.4.

L'avantage de cette modélisation réside dans l'existence d'une solution analytique. Le modèle est donc volontairement simpliste afin de garder cette caractéristique. La

comparaison des données expérimentales avec ce modèle devrait cependant permettre une première analyse des résultats ainsi qu'une première étape dans la modélisation du problème. L'évaporation est-elle toujours contrôlée par la diffusion de la masse dans la phase vapeur ? Les résultats devraient offrir une première idée des domaines de validité et de dissension du modèle. Les hypothèses de ce modèle seront donc discutées et des extensions en seront proposées.

Dans les expériences, l'angle de contact initial est toujours supérieur à 40° . Le débit massique d'évaporation décroît donc de manière non-linéaire en fonction du temps au travers de la fonction de l'angle de contact $f(\theta)$. Ainsi, afin de faciliter la comparaison entre la théorie et l'expérience, on définit un débit d'évaporation global $\left. \frac{dm}{dt} \right|_g$ comme la moyenne du débit d'évaporation pendant l'évaporation. Il s'exprime alors :

$$\left. \frac{dm}{dt} \right|_g = \frac{1}{t_F} \int_0^{t_F} \frac{dm}{dt} dt = -\frac{m_0}{t_F} \quad (3.7)$$

3.4 Résultats et discussions

Nous nous intéressons, tout d'abord, à l'influence de la température du substrat sur l'évaporation d'une goutte dont la ligne de contact est accrochée pendant la quasi-totalité du séchage. Le substrat est de bonne conductivité thermique car il est composé d'aluminium. Les propriétés de surfaces sont modifiées pour tester des situations hydrophiles et quasi super-hydrophobes. L'influence de la température sur l'évaporation d'une goutte avec un angle de contact aussi élevé n'a jamais été étudiée auparavant. Nous présentons ensuite les résultats concernant l'influence de la nature du substrat sur la gamme de températures explorée.

3.4.1 Influence de la température du substrat

Situation hydrophile

Considérons dans un premier temps, l'évaporation d'une goutte d'eau en situation hydrophile et étudions l'influence de la température du substrat sur le processus d'évaporation. Le substrat est constitué d'aluminium recouvert en surface d'un dépôt en SiO_x . L'angle de contact initial est de $68 \pm 1^\circ$. La rugosité de surface permet un accrochage de la ligne triple sur la quasi-totalité de l'évaporation, comme cela a été présenté au chapitre 2. Cette goutte, d'un volume de $3.64 \pm 0.07 \mu\text{L}$, s'évapore avec un rayon de mouillage de $1.44 \pm 0.03 \text{ mm}$. L'air est à une température de 25.4°C , une pression de 101.5 kPa et une humidité de $47.5 \pm 1\%$.

Les évolutions de l'angle de contact et du volume de la goutte sont représentées sur la figure 3.5 pour différentes températures de substrat, comprises entre 25°C et 75°C . On observe immédiatement que la cinétique d'évaporation augmente avec la température du substrat, le temps d'évaporation diminuant. De plus, l'angle de contact et le volume décroissent de manière faiblement non-linéaires. Ce dernier point est en accord avec les précédents résultats mentionnant l'influence de l'évolution de l'angle de contact sur l'évolution du volume de la goutte lorsque l'angle de contact initial est supérieur

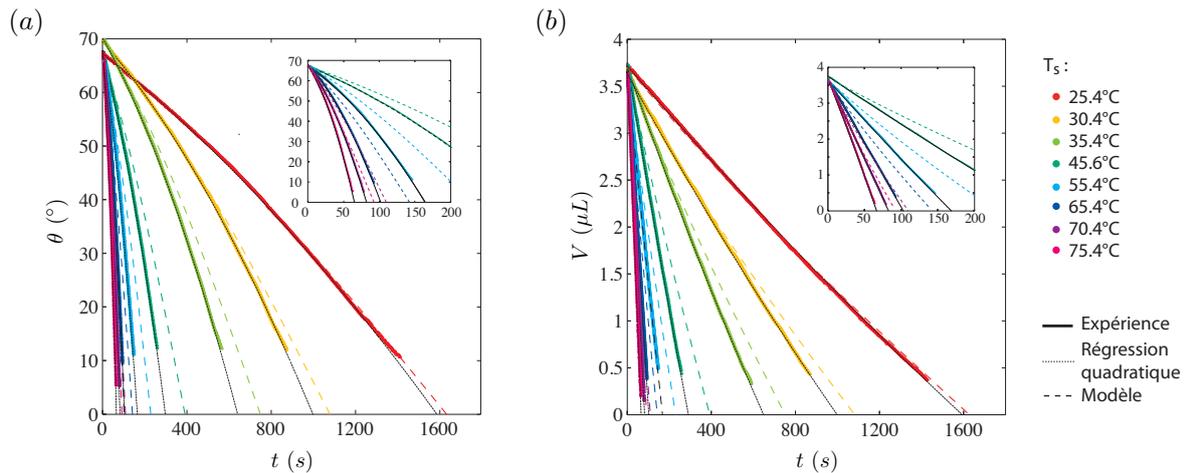


Figure 3.5 – Evolution de l’angle de contact (a) et du volume (b) en fonction de la température du substrat T_s pour une goutte s’évaporant avec un état initial hydrophile. Les inserts correspondent à un zoom effectué sur les résultats pour des temps inférieurs à 200 s.

à 40°. Ces évolutions expérimentales apparaissent très bien décrites par des fonctions quadratiques comme l’illustrent les courbes en pointillés noirs.

Les dynamiques du temps d’évaporation et du débit global d’évaporation sont représentées sur la figure 3.6. Le temps d’évaporation expérimental est obtenu par l’extrapolation des régressions polynomiales de l’angle de contact et est défini pour une valeur nulle de la fonction, ce qui correspond à un angle de contact d’une valeur de 0°. Le temps d’évaporation décroît très rapidement et de manière non-linéaire avec la température du substrat. La variation du temps d’évaporation avec la température du substrat apparaît être relativement bien approximée par une loi de puissance du type :

$$t_F = a T_s^{-b} \quad (3.8)$$

comme proposée par Girard *et al.* (2008a) dans leur étude numérique. Les coefficients de la régression ont été obtenus avec un coefficient de corrélation proche de 1 et sont fournis dans la table 3.3. Le débit massique global d’évaporation étant inversement proportionnel au temps d’évaporation (Eq. 3.7), il augmente selon une loi de puissance de la température :

$$\left| \frac{dm}{dt} \right|_g = \alpha T_s^\beta \quad (3.9)$$

Les coefficients de régression α et β sont eux aussi reportés dans la table 3.3.

L’évolution du temps d’évaporation expérimental est comparée dans un premier temps à la relation empirique obtenue numériquement par Girard *et al.* (2008a) dans des conditions équivalentes. En effet, les auteurs considèrent l’évaporation d’une goutte d’eau en situation hydrophile. Cette goutte, de rayon constant, s’évapore sur un substrat de conductivité infinie dans un environnement à température ambiante (26°C) avec un angle de contact initial de 80°. Le temps d’évaporation est exprimé en fonction du rayon de mouillage, de l’humidité relative et de la température du substrat

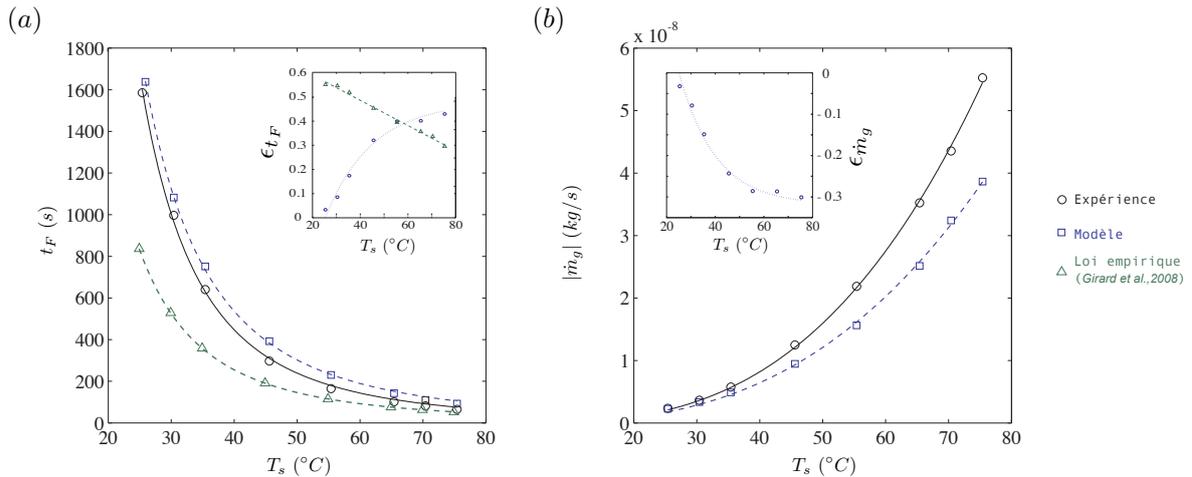


Figure 3.6 – Influence de la température du substrat sur le temps d'évaporation (a) et le débit global d'évaporation (b) pour une goutte s'évaporant avec un angle de contact initial de 68° . Les inserts représentent l'écart relatif du modèle théorique et de la loi empirique par rapport aux données expérimentales.

comme présenté dans l'équation 3.1. Malgré l'observation du même type d'évolution en loi de puissance entre les deux études, le temps d'évaporation estimé par cette relation empirique est très éloigné de nos résultats expérimentaux. Le modèle numérique de Girard *et al.* (2008a) sous-estime largement le temps d'évaporation expérimental, quelle que soit la température du substrat. La considération numérique d'une goutte avec un angle de mouillage légèrement supérieur à l'expérience aurait du engendrer une prédiction d'un temps d'évaporation légèrement supérieur. Un écart relatif de 55 % est noté à température ambiante. Cet écart décroît ensuite de manière quasi-linéaire jusqu'à atteindre 30 % à 75° . Ce modèle numérique n'apparaît pas satisfaisant au vu de ces résultats. Il est surprenant d'observer une telle différence à température ambiante alors qu'un modèle diffusif ne prenant pas en compte d'effet thermique fonctionne convenablement. Il est vrai qu'il existe une différence de taille entre les deux études. La dimension relative du substrat par rapport à la goutte n'est pas la même et des études ont révélé une influence non-négligeable de ce paramètre (Saada *et al.*, 2010). Cependant, cette différence d'ordre géométrique n'explique pas les écarts observés sur l'évaporation, bien au contraire. Alors que dans notre expérience, la goutte mouille

Coefficient	Expérience	Modèle théorique	Loi empirique
a	1.409×10^7	7.062×10^6	2.468×10^6
b	2.808	2.581	2.519
α	1.332×10^{-13}	1.916×10^{-13}	–
β	2.989	2.825	–

Table 3.3 – Coefficients de régression des équations 3.8 et 3.9 pour des données expérimentales, théoriques et numériques concernant les évaporations en situation hydrophile.

le substrat avec un rapport $r = R_{substrat}/R_{goutte} \sim 3.5$, Girard *et al.* considèrent un substrat de rayon identique au rayon de mouillage de la goutte ($r = 1$). Les résultats de Saada *et al.* (2010) révèlent que le débit d'évaporation est 20 % plus important dans le cas $r \sim 3.5$ que dans celui $r = 1$ (calculs effectués pour une température de substrat de 70°C dans des conditions atmosphériques et géométriques équivalentes à celles considérées dans l'expérience). L'influence du substrat ne faisant qu'augmenter avec la température, le temps d'évaporation expérimental devrait donc toujours être inférieur à celui prédit par cette loi empirique. La figure 3.6-a révèle un résultat inverse. Cette description empirique ne permettant pas une description correcte des résultats expérimentaux dans des conditions proches, nous ne la considérerons plus par la suite ; d'autant plus que les conditions expérimentales qui seront étudiées s'écarteront de celles considérées pour établir cette loi.

Les résultats expérimentaux sont donc comparés avec le modèle analytique d'évaporation. Ce modèle décrit le processus comme contrôlé par la diffusion de la vapeur en phase gazeuse. La diffusion est considérée comme quasi-stationnaire puisque, pour la gamme de températures étudiées, le temps de diffusion est faible par rapport au temps d'évaporation (Partie 3.3). Enfin, la température de la goutte est supposée homogène et égale à la température du substrat. Cette hypothèse semble raisonnable puisqu'une étude numérique, dans des conditions similaires à cette expérience, révèle qu'à une température de substrat de 60°C, même si un faible gradient de température se développe à l'interface, la température de la goutte est très proche de celle du substrat (Girard *et al.*, 2006). Cette hypothèse est d'autant plus réaliste que, pour la gamme d'angles de contact considérée, la plus grande partie de l'évaporation s'effectue sur l'interface liquide/air, proche du voisinage de la ligne de contact (Fig. 1.8-a), à l'endroit où la température est quasi-identique à la température du substrat. L'intégration des équations 3.3 et 3.4 permet l'obtention des évolutions théoriques de l'angle de contact et du volume en fonction de la température du substrat. Ces évolutions sont représentées sur la figure 3.5 en pointillés de couleur. Les temps et les débits globaux d'évaporation théoriques sont quant à eux déterminés avec les équations 3.6 et 3.7. Ils sont comparés aux résultats expérimentaux sur la figure 3.6.

On observe un très bon accord entre l'expérience et le modèle lorsque l'ensemble du système est à température ambiante. Le modèle décrit alors correctement les évolutions de l'angle de contact et du volume. Un écart relatif de seulement 3.2% est obtenu sur le temps d'évaporation ainsi que sur le débit global d'évaporation. Ces résultats corroborent donc ceux obtenus au chapitre 2.

Avec l'élévation de la température du substrat, le modèle ne réussit qu'à prendre en compte l'influence de cette température de manière qualitative. En effet, même si une prédiction convenable des dynamiques de l'angle de contact, du volume, du temps d'évaporation et du débit d'évaporation est réalisée par le modèle, un écart se développe entre l'expérience et la théorie avec la mise en température du substrat. Cet écart relatif est d'autant plus important que la température du substrat augmente. Ainsi, la figure 3.6-b révèle une sous-estimation générale du débit global d'évaporation par le modèle. L'écart relatif augmente avec la température du substrat jusqu'à atteindre une valeur de 30 % à une température de substrat de 75°C. En conséquence, le modèle sous-estime le temps d'évaporation par rapport aux expériences. L'écart relatif des

temps d'évaporation croît pour atteindre une valeur de 43 % à une température de substrat de 75°C. Les hypothèses du modèle étant toutes valables, un mécanisme dont la contribution augmente avec la température du substrat semble donc manquer au modèle. Cette sous-estimation globale du débit d'évaporation est attribuée à l'effet de la convection thermo-solutale dans l'atmosphère environnante. En effet, la contribution de la convection thermo-solutale augmente avec l'élévation de la température du substrat et cet effet n'est pas pris en compte par le modèle qui considère un transport de masse purement diffusif dans la phase vapeur. Cette conclusion est corroborée par les résultats numériques de Saada *et al.* (2010). Les auteurs ont en effet comparé un modèle d'évaporation purement diffusif avec un modèle convecto-diffusif en phase vapeur afin de mettre en évidence l'effet de la convection sur l'évaporation d'une goutte. Les résultats révèlent une sous-estimation globale du débit massique d'évaporation par le modèle diffusif. L'écart relatif est de 8.5 % lorsque la température du substrat est égale à une température ambiante de 25°C et il augmente pour atteindre une valeur de 27.3 % lorsque la température du substrat est de 70°C. Il apparaît alors que la convection en phase vapeur augmente les transferts de masse et que sa contribution augmente avec la hausse de la température du substrat. Les écarts observés entre le modèle analytique diffusif et l'expérience sont du même ordre de grandeur que ceux révélés par la comparaison entre une description diffusive et convecto-diffusive. Cette expérience met donc en évidence la contribution du transport convectif en phase gazeuse sur le débit d'évaporation d'une goutte sessile. On peut cependant observer que lorsque la différence de température entre le substrat et l'air ambiant est inférieure à 10°C, la description réalisée par le modèle reste encore assez précise puisque l'écart relatif entre l'expérience et la théorie est inférieur à 10 %, ce qui correspond aussi à la précision de mesure de l'appareil. Les prédictions du modèle semblent donc encore correctes dans cette situation. L'influence du transport convectif en phase vapeur apparaît donc faible, voire négligeable, dans ce cas particulier.

Situation hydrophobe

Intéressons nous maintenant à l'évaporation d'une goutte d'eau dans un état initial hydrophobe et regardons l'influence de la température du substrat sur le processus d'évaporation. Le substrat est toujours constitué d'aluminium mais il est recouvert cette fois-ci d'un dépôt de surface en CF. L'angle de contact initial est alors de $133 \pm 2^\circ$. La rugosité de surface est inchangée : elle permet un ancrage de la ligne triple sur la quasi-totalité de l'évaporation comme il a été présenté au chapitre 2. La goutte étudiée possède un volume de $3.79 \pm 0.10 \mu\text{L}$ et s'évapore avec un rayon de mouillage de $0.72 \pm 0.04 \text{ mm}$. L'air est à une température de $23.3 \pm 0.6^\circ\text{C}$, une pression de $101.8 \pm 0.1 \text{ kPa}$ et une humidité relative de $36.4 \pm 2.0 \%$.

Les résultats sont présentés de la même façon que précédemment. Les évolutions expérimentales de l'angle de contact et du volume sont respectivement représentées sur les figures 3.7-a et -b pour des températures de substrat comprises entre 25°C et 75°C. La valeur de l'angle de contact initial étant plus important que dans la situation hydrophile précédente, la non-linéarité de l'évolution de l'angle de contact est accentuée. La non-linéarité des évolutions du volume devient, par conséquent, plus prononcée en raison de l'influence de la fonction de l'angle de contact $f(\theta)$. Les évolutions

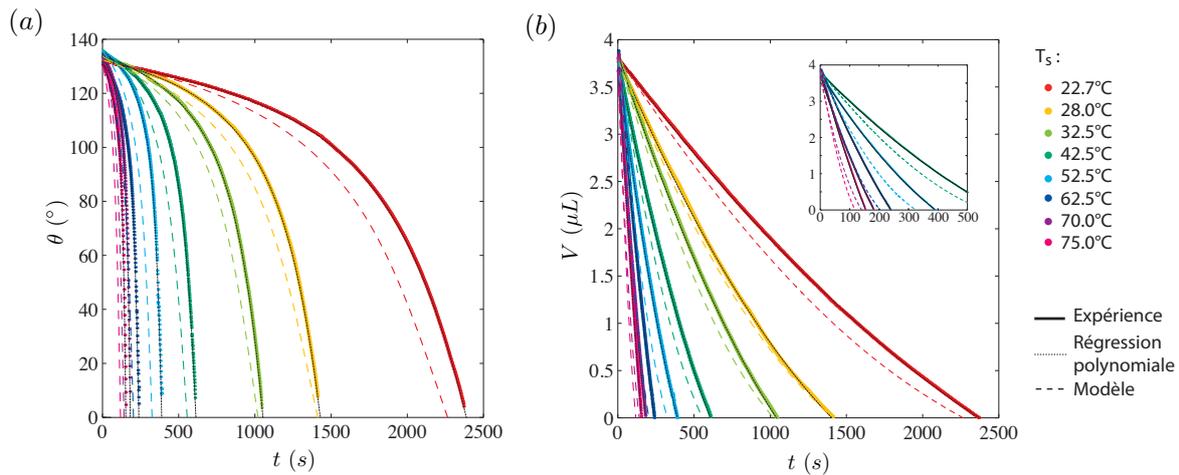


Figure 3.7 – Evolution de l’angle de contact (a) et du volume (b) en fonction de la température du substrat T_s pour une goutte s’évaporant avec un état initial hydrophobe. L’insert correspond à un zoom effectué sur les résultats pour des temps inférieurs à 500 s.

expérimentales apparaissent désormais correctement approximées par des fonctions polynomiales de degré supérieur. Un polynôme de degré 6 est nécessaire pour décrire l’évolution de l’angle de contact. Le temps d’évaporation expérimental est extrait à partir de l’extrapolation de ces courbes ; il est défini comme le moment où l’angle de contact atteint 0° . Les variations du temps et du débit global d’évaporation sont représentées sur la figure 3.8. La variation de ces deux paramètres est toujours correctement approximée par des lois de puissance exprimées suivant les équations 3.8 et 3.9. Les coefficients de régression ont été obtenus avec un coefficient de corrélation proche de 1 et sont reportés dans la table 3.4.

Les données expérimentales sont comparées au modèle d’évaporation isotherme, contrôlé par la diffusion quasi-stationnaire de la vapeur en phase gazeuse. L’intégration des équations 3.3 et 3.4 permet d’obtenir respectivement l’évolution de l’angle de contact et du volume en fonction de la température. Les équations 3.6 et 3.7 permettent quant à elles d’exprimer directement les temps et les débits globaux d’évaporation théoriques en fonction de la température. L’ensemble des résultats provenant du modèle est aussi représenté sur les figures 3.7 et 3.8.

Un très bon accord est toujours observé pour un substrat à température ambiante. En effet, le modèle décrit correctement les évolutions de l’angle de contact et du volume et un écart relatif de seulement 3.8 % est calculé, que ce soit sur le temps ou le débit global d’évaporation. Ces résultats corroborent donc ceux obtenus au chapitre 2.

Avec l’élévation de la température du substrat, on observe que le modèle permet une assez bonne prédiction des dynamiques de l’angle de contact et du volume ainsi que des temps et des débits globaux d’évaporation. La description réalisée par le modèle apparaît encore assez précise dans les cas où la différence de température entre le substrat et l’air ambiant est inférieure ou égale à 10°C . Les écarts relatifs entre le modèle et l’expérience sont alors inférieurs à 10 %. Les considérations du modèle paraissent

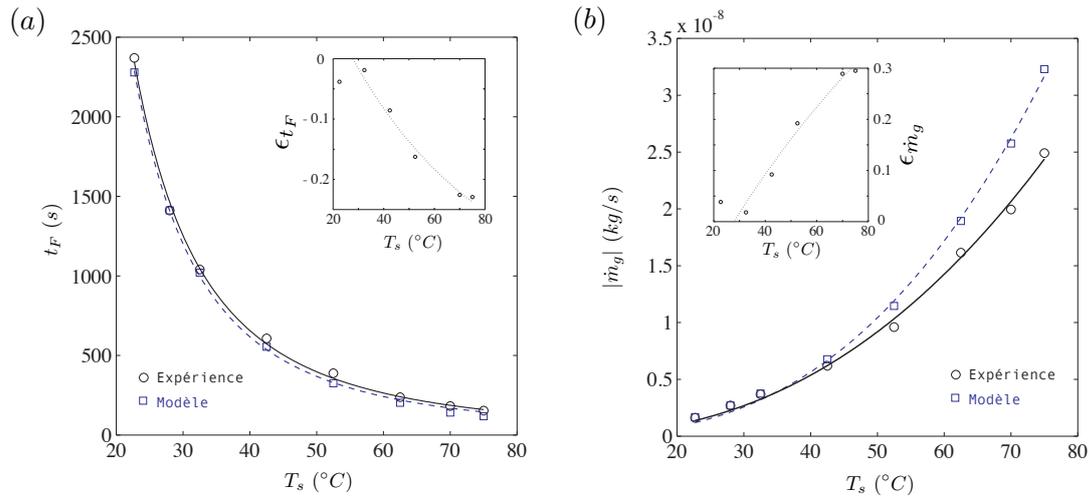


Figure 3.8 – Influence de la température du substrat sur le temps d'évaporation (a) et le débit global d'évaporation (b) pour une goutte s'évaporant avec un angle de contact initial de 133° . Les inserts représentent l'écart relatif du modèle théorique par rapport aux données expérimentales.

Coefficient	Expérimental	Théorique
a	2.623×10^6	3.129×10^6
b	2.248	2.312
α	2.271×10^{-13}	7.428×10^{-13}
β	2.744	2.409

Table 3.4 – Coefficients de régression des équations 3.8 et 3.9 pour des données expérimentales et théoriques concernant les évaporations en situation hydrophobe.

donc encore valables dans cette situation. Au delà de cette différence de température, la prédiction du modèle est plutôt qualitative. Même si les lois de variation ont des tendances semblables, un écart entre le modèle et la théorie apparaît. Cet écart est d'autant plus important que la température du substrat est élevée. D'une manière générale, dans ce cas d'évaporation de goutte en situation hydrophobe, le modèle sur-estime le débit global d'évaporation et l'écart relatif atteint une valeur de 30 % à une température de substrat de 75°C .

Il apparaît surprenant dans un premier temps que le modèle sur-estime les résultats expérimentaux concernant les débits globaux d'évaporation alors qu'il ne tient toujours pas compte du transport convectif en phase vapeur. Ainsi, cette situation d'évaporation d'une goutte hydrophobe met en évidence le développement d'un autre mécanisme avec la température qui n'est pas pris en compte dans le modèle ou du moins, l'augmentation de la contribution d'un mécanisme dont l'effet était auparavant négligeable. En effet, l'hypothèse d'isothermie de la goutte qui était justifiable dans le cas hydrophile n'est plus valide dans cette configuration. L'épaisseur de la goutte étant plus importante, le gradient de température à l'interface provoqué par l'évaporation n'est plus négligeable. En considérant le flux d'évaporation local à l'interface liquide-air (Fig.

1.8-a), on observe que le maximum du flux d'évaporation s'effectue, pour les grands angles de contact, sur la partie supérieure de la goutte, à l'endroit où la température de l'interface est inférieure à la température du substrat. Ainsi, puisque le modèle considère une goutte isotherme avec une température égale à la température du substrat, la prédiction théorique sur-estime la réelle contribution du transport de masse par diffusion dans la phase vapeur pendant l'évaporation. La déviation provoquée par cette hypothèse est même plus importante que la contribution du transport convectif dans la phase vapeur. Cette expérience révèle clairement l'impact du refroidissement de la goutte sur le débit d'évaporation dû à son enthalpie de vaporisation. Cet effet ne semble plus négligeable dès lors que la différence de température entre l'air et le substrat est supérieure à 10°C.

Influence sur l'évolution de l'angle de contact

Nous avons vu au chapitre précédent que l'évolution de l'angle de contact pouvait être décrite par une relation universelle, quels que soient l'angle de contact et le volume initial, lorsque le substrat est à température ambiante. La température du substrat influence-t-elle l'évolution de l'angle de contact? Afin de répondre à cette question, regardons plus précisément les évolutions des angles de contact précédents. La figure 3.9 montre les évolutions normalisées de l'angle de contact en fonction de la température du substrat pour les deux situations présentées jusque là, c'est-à-dire dans le cas hydrophile où $\theta_0 = 68^\circ$ (a) et dans le cas hydrophobe où $\theta_0 = 133^\circ$ (b). Les résultats expérimentaux sont comparés à l'évolution adimensionnée de l'angle de contact prédite par le modèle diffusif d'évaporation isotherme. Les résultats révèlent sans aucune surprise un très bon accord entre l'expérience et le modèle à température ambiante corroborant les résultats obtenus au chapitre 2. On observe cependant une déviation des résultats expérimentaux par rapport au modèle théorique avec l'élévation de la température. Cet écart est d'autant plus important que la température du substrat est élevée. De plus, l'écart par rapport à la théorie augmente avec l'hydrophobie d'une surface. Alors qu'une déviation maximale de 13 % est observée dans le cas hydrophile à 75°C, cette déviation augmente jusqu'à 32 % dans le cas hydrophobe. Ces résultats montrent clairement l'influence des mécanismes thermiques se développant durant l'évaporation sur l'évolution de l'angle de contact; des mécanismes dont la contribution augmente avec l'élévation de la température du substrat.

3.4.2 Influence de la nature du substrat

Jusqu'à présent, les expériences réalisées avaient toujours été effectuées avec un substrat en aluminium. Il est considéré comme un bon conducteur de chaleur car l'aluminium possède une conductivité thermique de 237 W.m⁻¹K⁻¹ à 20°C. L'évaporation étant un processus endothermique, elle nécessite un apport d'énergie. Par conséquent, la goutte se refroidit (David *et al.*, 2007) et doit absorber de l'énergie dans son environnement. Une partie de cette énergie est forcément fournie par conduction de la chaleur dans le substrat. L'évaporation d'une goutte devrait donc dépendre des propriétés thermiques du substrat. Qu'elle est l'influence de la nature du substrat sur l'évaporation?

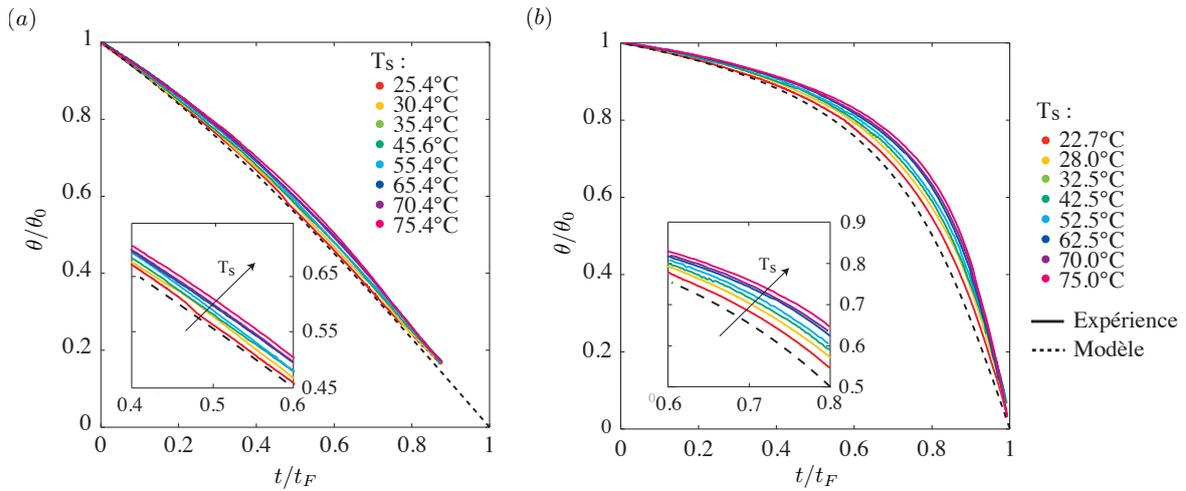


Figure 3.9 – Evolutions normalisées de l'angle de contact en fonction de la température du substrat au cours de l'évaporation d'une goutte en situation hydrophile (a) et hydrophobe (b). Les inserts correspondent à des zooms.

Comment varie le débit global d'évaporation avec l'augmentation ou la diminution de la conductivité thermique du substrat par rapport au cas de référence en aluminium ?

Afin d'étudier l'influence des propriétés thermiques du substrat sur l'évaporation d'une goutte, des expériences ont été conduites dans lesquelles la nature du substrat a été modifiée. Différents matériaux ont été utilisés : cuivre, aluminium, laiton, bronze et POM, dont les propriétés thermiques sont reportées à la table 3.2. Ils permettent d'étudier l'influence de la conductivité thermique du substrat sur trois ordres de grandeur. Les substrats possèdent cependant la même physico-chimie de surface grâce à un dépôt de surface en SiO_x . Cette technique permet de s'affranchir de l'influence des propriétés de surface afin d'étudier uniquement l'influence des propriétés thermiques du substrat. L'ensemble des évaporations s'effectue alors avec un angle de mouillage initial de $67.5 \pm 5^\circ$ et un rayon de mouillage constant sur la quasi-totalité de l'expérience $R = 1.44 \text{ mm} \pm 10 \%$. Ces gouttes, d'un volume de $3.75 \pm 0.55 \mu\text{L}$, s'évaporent dans une atmosphère à une température de $25 \pm 1^\circ\text{C}$, une pression de $1 \text{ atm} \pm 1 \%$ et une humidité relative de $47.5 \pm 5\%$.

La figure 3.10 présente la variation du débit global d'évaporation en fonction de la température du substrat pour différentes natures de substrat. On remarque tout d'abord que, quelle que soit la nature du substrat, l'augmentation du débit d'évaporation avec la température semble correctement approximée par une loi de puissance dont les coefficients de régression sont fournis dans la table 3.5. De plus, le débit global d'évaporation est d'autant plus grand que la conductivité thermique du substrat est importante. Il est cependant intéressant de noter que l'ensemble des courbes relatives aux substrats métalliques (cuivre, aluminium, laiton et bronze) sont groupées comme s'il n'y avait aucune différence de comportement malgré un ordre de grandeur de différence dans les conductivités thermiques. Cette observation avait préalablement été effectuée par David *et al.* (2007) dans leur étude avec des substrats à température ambiante. Cet effet est observé à température ambiante et persiste avec l'élévation de

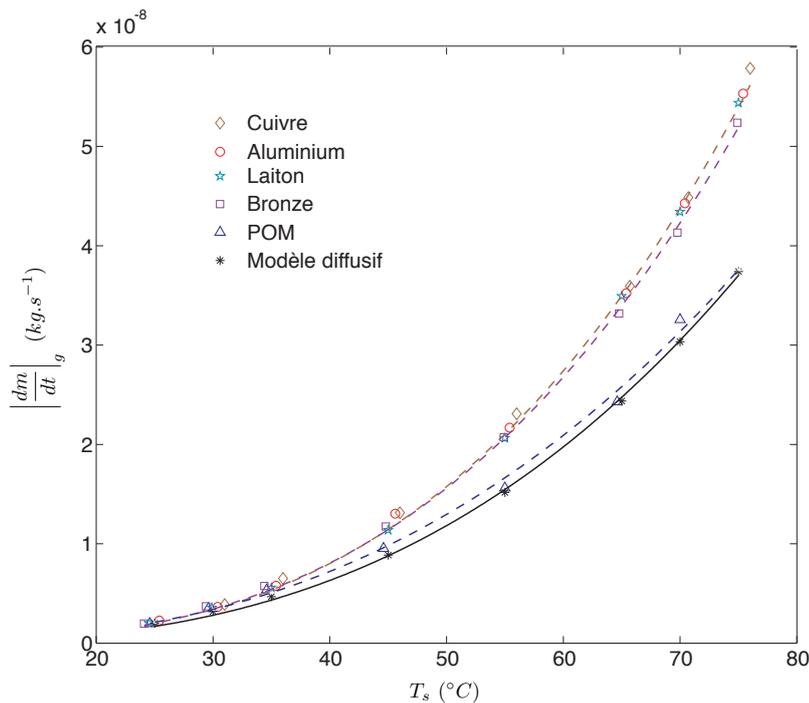


Figure 3.10 – Variation du débit global d'évaporation $\left|\frac{dm}{dt}\right|_g$ avec la température du substrat T_s pour des substrats de différentes natures.

la température du substrat.

En effet, lorsque le substrat est à température ambiante, les expériences révèlent un débit global d'évaporation $\left|\frac{dm}{dt}\right|_g$ de $2.18 \pm 0.14 \times 10^{-9}$ kg.s⁻¹ pour les substrats métalliques. L'écart maximum relatif à la moyenne est alors inférieur à la précision de mesure de l'appareil sur le débit d'évaporation qui est de 10 %. Un écart relatif de 14 % est en revanche obtenu entre les substrats métalliques et le substrat polymérique, révélant clairement une différence de comportement. Le débit d'évaporation d'une goutte s'évaporant sur un substrat isolant est donc plus faible que sur des substrats conducteurs de chaleur. Ces résultats font écho à ceux obtenus par David *et al.* (2007). Les auteurs attribuent cette diminution du débit d'évaporation à l'effet du refroidissement induit par l'évaporation qui devient importante pour les substrats isolants.

Coefficient	Cuivre	Bronze	POM	Modèle diffusif
α	1.097×10^{-13}	1.431×10^{-13}	4.465×10^{-13}	1.949×10^{-13}
β	3.036	2.966	2.627	2.815

Table 3.5 – Coefficients de régression de l'équation 3.9 pour des données expérimentales et théoriques concernant les évaporations sur des substrats de différentes natures.

Cette différence de débit global d'évaporation entre une goutte s'évaporant sur un substrat métallique et sur un substrat polymérique s'amplifie avec l'augmentation de la température du substrat jusqu'à atteindre une valeur de 54 % à une température

de substrat de 75°C. La différence de comportement est donc amplifiée avec l'élévation de la température du substrat, en raison de l'accentuation de la contribution des effets thermiques liés à l'évaporation.

Ces résultats ont été comparés au modèle diffusif d'évaporation quasi-stationnaire considérant une goutte isotherme à la température du substrat. Le modèle décrit correctement le processus d'évaporation d'une goutte reposant sur des substrats métalliques à température ambiante. Un écart relatif de 7 % est obtenu entre l'expérience et le modèle. Cette description semble rester correcte pour des différences de température entre le substrat et l'air ambiant inférieures ou égales à 10°C. Cela sous-entend que la contribution des effets dus au transport convectif en phase vapeur, ainsi que celui du refroidissement de la goutte provoqué par l'évaporation sont négligeables pour les substrats conducteurs de chaleur. La variation du débit global d'évaporation avec la température du substrat prédite par le modèle possède la bonne tendance d'évolution puisqu'une loi de puissance permet toujours une description correcte de l'augmentation. Ce modèle ne permet cependant qu'une description qualitative de l'influence de la température du substrat. L'expérience révèle le rôle crucial des propriétés thermiques du substrat sur le débit d'évaporation d'une goutte sessile. Cet effet thermique, comme les précédents, n'est aucunement pris en compte dans le modèle. Ce dernier sous-estime le débit d'évaporation pour l'ensemble des substrats métalliques. L'écart relatif s'accroît avec l'élévation de la température du substrat pour atteindre 59 % à une température de substrat de 75°C, dans le cas spécifique d'un substrat en cuivre. La variation du débit global d'évaporation concernant une goutte s'évaporant sur un matériau isolant est proche du modèle par compensation de phénomènes antagonistes. Ce constat suggère en effet que la contribution de la convection en phase gazeuse, provoquant une augmentation du débit d'évaporation, est contrebalancée par la diminution du transport d'énergie dans le substrat ainsi que par l'effet du refroidissement par évaporation.

Le calcul des temps de diffusion indique que le transfert de chaleur à travers le substrat ne peut pas toujours être considéré comme quasi-stationnaire. Les différents temps caractéristiques du système sont reportés dans la table 3.2. Le temps de diffusion à travers le POM est de 687 s. Le phénomène de diffusion de la chaleur à travers le substrat ne peut donc pas être négligé. Ainsi, ces résultats ne seront plus considérés avec la conductivité thermique du substrat, comme il est habituellement effectué dans la littérature. Il est préférable d'introduire la notion plus générale d'effusivité thermique $\beta = \sqrt{\lambda\rho C_p}$. Il s'agit d'une propriété intrinsèque au matériau caractérisant son aptitude à changer de température lorsqu'il absorbe ou fournit de l'énergie thermique. Elle rend compte, plus particulièrement, de la variation de température de surface provoquée par une variation de la densité de flux thermique à la surface. L'effusivité thermique est une propriété prenant en compte les variations de température par stockage et par conduction de la chaleur ; cette propriété rend donc aussi compte des aspects instationnaires du transfert de chaleur. L'effusivité thermique de l'ensemble des matériaux mis en jeu est fournie dans la table 3.2. L'interprétation des résultats, par l'intermédiaire de l'effusivité thermique, reste identique à celle effectuée avec la conductivité thermique. Les résultats révèlent que le débit global d'évaporation est d'autant plus important que l'effusivité thermique du substrat est élevée. Il n'apparaît y avoir cependant aucune différence de comportement entre les différents substrats métalliques alors qu'un écart

sensible est observée entre ceux-ci et le substrat polymérique. La seule considération de l'effusivité thermique du substrat (tout comme, d'ailleurs, la considération de la conductivité thermique du substrat) ne permet pas de comprendre ce comportement unique de l'évolution du débit global d'évaporation pour les substrats métalliques.

Regardons le problème de transfert thermique entre deux matériaux en contact possédant chacun une effusivité thermique propre. Nous considérons, dans un premier temps, un système simple dans lequel le transfert thermique est supposé unidimensionnel. Chaque couche est supposée semi-infinie. Cette dernière hypothèse est uniquement valable aux premiers instants du transfert de chaleur, c'est-à-dire immédiatement après la mise en contact de la goutte sur le substrat. Loulou & Bardon (1997) se sont intéressés à ce problème par l'analyse de la dynamique du transfert de chaleur aux premiers instants du refroidissement d'une goutte métallique par un substrat refroidi. Les auteurs ont notamment étudié l'évolution de la température de contact à l'interface entre les deux matériaux. Il est possible de transposer leur analyse dans le cas inverse qui consiste à étudier le contact entre une goutte à la température ambiante T_a et un substrat chauffé à la température T_s . La résolution de ce problème de transfert de chaleur révèle que la température d'interface T_c correspond au barycentre des températures des deux matériaux mis en contact :

$$T_c = \frac{\beta_L T_L + \beta_S T_s}{\beta_L + \beta_S} \quad (3.10)$$

La densité de flux thermique reçue par la goutte s'exprime par :

$$q_L = \frac{\beta_L}{\sqrt{\pi t}} (T_c - T_a) = \frac{\beta_{||}}{\sqrt{\pi t}} (T_s - T_a) \quad (3.11)$$

où $\beta_{||} = \frac{\beta_L \beta_S}{\beta_S + \beta_L}$ est l'effusivité thermique dite "équivalente" ou "parallèle". Les indices S et L réfèrent respectivement à "substrat" et "liquide". Même si le problème considéré est relativement simpliste par rapport à notre système, les hypothèses établies en étant relativement éloignées (notamment concernant la géométrie et les temps caractéristiques), cette solution analytique permet une compréhension qualitative des transferts thermiques et révèle des premières informations intéressantes. La résolution d'un système plus réaliste et donc plus complexe sera par la suite nécessaire pour une compréhension totale et quantitative des transferts de chaleur. Ce modèle simple permet cependant d'appréhender quelques mécanismes découlant du contact entre deux matériaux. La considération des propriétés thermiques des deux matériaux par l'intermédiaire de l'effusivité thermique équivalente permet une compréhension qualitative de la répartition des courbes du débit global d'évaporation en fonction du matériau. En effet, les effusivités thermiques parallèles des différents couples liquide/substrat sont reportées dans la table 3.2. On observe la même hiérarchie entre les effusivités thermiques équivalentes et les débits globaux d'évaporation. Plus l'effusivité thermique équivalente d'un système est importante, plus le débit d'évaporation global est élevé. Les effusivités thermiques parallèles estimées pour des évaporations s'effectuant avec des substrats métalliques sont cependant équivalentes alors que celle obtenue avec du POM est largement inférieure. En effet, un écart relatif de seulement 7 % est noté entre un substrat en cuivre et un substrat en bronze. En revanche, un écart relatif de

138 % est obtenu entre les effusivités thermiques incluant un substrat en cuivre et un substrat en POM. Même si l'écart relatif entre les effusivités thermiques équivalentes sur-estime les différences sur les débits globaux d'évaporation, cette notion d'effusivité thermique parallèle semble mieux décrire les mécanismes de transferts thermiques entre le substrat et la goutte. De plus, le modèle indique que la température de contact correspond au barycentre des températures des deux matériaux, pondérées par les effusivités thermiques des matériaux respectifs. On remarque alors, que lorsque l'effusivité thermique du substrat est largement supérieure à celle du fluide, la température de contact est alors équivalente à la température du substrat. Dans le cas d'un substrat possédant une effusivité thermique élevée, la température de surface est peu sensible aux variations de densité de flux thermique à sa surface. En effet, l'énergie absorbée par la goutte pour son évaporation provoque un refroidissement près de la surface du substrat qui est alors quasi-instantanément compensé par une élévation de la température due à la diffusion de la chaleur dans le substrat. A l'inverse, lorsque l'effusivité thermique d'un substrat est inférieure ou équivalente à celle du fluide, la température de surface est très sensible aux variations de densité de flux thermique à sa surface. En effet, la température de contact est plus faible que celle du substrat, l'énergie absorbée par la goutte pour s'évaporer provoquant une diminution de la température de surface qui n'est pas compensée immédiatement par la diffusion dans le substrat, celui-ci étant peu diffusif. Dans ce cas, le transfert thermique au sein du substrat est alors le mécanisme limitant l'évaporation. Cette évaporation s'effectue donc en réalité sur une surface possédant une température inférieure à la température imposée ce qui implique une diminution du débit d'évaporation pour des substrats peu éffusifs. Les résultats de David *et al.* (2007) corroborent cette interprétation puisque leurs expériences avaient révélé une diminution de la température de la goutte lorsque le substrat était peu conducteur provoquant une baisse du débit d'évaporation contrairement au cas où le substrat était bon conducteur de chaleur.

3.5 Conclusions et perspectives

Dans cette étude, nous avons étudié l'influence des propriétés thermiques du substrat sur l'évaporation d'une goutte dans une atmosphère composée d'air. Pour ce faire, une expérience contrôlée a été mise en place afin de tester l'influence de la nature et de la température du substrat, tout en fixant les autres paramètres du système comme notamment les propriétés physico-chimiques de surface. Une goutte d'eau s'évaporant avec une ligne triple accrochée a été considérée dans des conditions hydrophile et hydrophobe. L'influence de ces paramètres thermiques sur les évolutions géométriques ainsi que sur les temps et débits d'évaporation a principalement été étudiée. Nos résultats expérimentaux ont été comparés à des résultats expérimentaux (David *et al.*, 2007), numériques et théoriques (Girard *et al.*, 2008a; Saada *et al.*, 2010) issus de la littérature ainsi qu'avec un modèle simple d'évaporation isotherme, diffusif. Ce modèle considère l'évaporation comme étant contrôlée par la diffusion massique de la vapeur dans la phase gazeuse. Cette diffusion est supposée quasi-stationnaire et la température de la goutte comme étant uniforme et égale à celle du substrat.

Les résultats mettent en évidence un très bon accord entre le modèle et les expériences lorsque le substrat est composé d'un matériau thermiquement effusif, à température ambiante. Ceux-ci s'accordent donc à ceux obtenus au chapitre 2. L'évaporation d'une goutte dans cette situation peut donc être considérée comme un processus contrôlé par le transport diffusif quasi-stationnaire de la vapeur en phase gazeuse d'un système isotherme. Avec l'élévation de la température du substrat, ce modèle ne permet plus qu'une description qualitative du phénomène. Le modèle prend donc en compte une partie importante de la physique du système mais une déviation se développe par rapport aux résultats expérimentaux. Cet écart entre le modèle et les expériences croît avec l'élévation de la température, révélant le développement d'effets thermiques qui étaient jusqu'à lors négligeables. Les expériences effectuées ont permis de mettre en évidence un mécanisme annexe au transfert de masse par diffusion. En effet, l'élévation de la température du substrat entraîne le développement de convection en phase vapeur causant une amélioration du transport de la vapeur en phase gazeuse. De plus, lorsque l'épaisseur de la goutte devient trop élevée, le développement d'un gradient de température à l'interface, causé par le processus endothermique d'évaporation ne peut plus être considéré comme négligeable ; l'hypothèse d'isothermie n'est donc plus valable. Le processus reste toujours contrôlé et limité par la différence de concentration de la vapeur en phase gazeuse. Le transport au sein de cette phase n'est plus uniquement diffusif et la goutte ne peut plus être considérée comme étant isotherme. On remarque cependant que ce modèle simple reste une bonne approximation lorsque la différence de température entre l'air à l'infini et le substrat est inférieure à 10°C.

L'étude révèle aussi l'influence cruciale de la nature du substrat à travers ses propriétés thermiques. Les résultats ont été interprétés avec un modèle simple, considérant les transferts thermiques au contact de deux matériaux par l'intermédiaire de la notion d'effusivité thermique. Il apparaît que lorsque les substrats sont composés de matériaux de forte effusivité thermique, le transfert de chaleur par diffusion thermique compense alors immédiatement le refroidissement de la surface causé par la perte d'énergie due au processus endothermique d'évaporation. Dans ce cas, le substrat ne possède aucune influence sur le débit d'évaporation d'une goutte, celle-ci est limitée par le transport de vapeur dans la phase gazeuse. Ainsi, les dynamiques d'évaporation sont quasi-identiques pour les substrats métalliques, malgré un ordre de grandeur de différence sur la conductivité thermique. Ce comportement semble corrélérer avec les effusivités thermiques des deux matériaux en parallèle puisque l'effusivité thermique équivalente est quasi-identique pour tous ces matériaux. Par contre, lorsque l'évaporation s'effectue sur un substrat de faible effusivité thermique, l'effusivité thermique équivalente est beaucoup plus faible. Le transfert de chaleur par diffusion au sein du substrat n'est pas assez rapide pour compenser la perte d'énergie causée par l'évaporation. En conséquence, le substrat est refroidi et l'évaporation s'effectue sur une surface dont la température est inférieure, entraînant une baisse du débit d'évaporation. L'évaporation est alors limitée par le transfert thermique à travers le substrat.

Les résultats mettent donc en évidence la nécessité de prendre en compte les mécanismes thermiques liés à l'évaporation afin d'améliorer la description de ce phénomène. Il apparaît donc nécessaire de développer un modèle purement diffusif en incluant les contributions de la convection thermo-solutale en phase gazeuse, du refroidissement causé par l'évaporation ainsi que des transferts thermiques entre les trois phases. Une

collaboration a ainsi été entreprise avec M. Ait Saada et S. Chikh de l'USTHB et avec A. Rednikov et P. Colinet de l'ULB dans le but de développer une modélisation théorique et numérique relative à l'évaporation de gouttes sessiles.

Chapitre 4

Evaporation et hydrodynamique

Sommaire

4.1	Introduction	80
4.2	Description de l'expérience	85
4.2.1	Principe de l'expérience	85
4.2.2	Un substrat complexe	86
4.2.3	Les fluides utilisés	87
4.2.4	Visualisation infrarouge	89
4.3	Résultats expérimentaux et discussions	91
4.3.1	Instabilité thermo-capillaire lors de l'évaporation d'une goutte d'éthanol	91
	Description d'un cas de référence	92
	Un phénomène hydrodynamique ?	95
	Ondes hydrothermales	95
4.3.2	Comparaison entre les fluides	100
4.4	Conclusion	102
4.5	Perspectives	103
4.5.1	Etude Numérique	103
4.5.2	Champ de température	106

Dans l'ensemble des chapitres précédents, la description qui a été faite de l'évaporation omet complètement l'hydrodynamique interne de la goutte. Pourtant, suite au profil du flux de masse évaporée, un écoulement hydrodynamique se développe pour satisfaire la conservation de la masse. Cet écoulement peut être modifié par de nombreux paramètres comme notamment la mouillabilité de la surface ou les effets thermiques accompagnant l'évaporation. Nous avons vu au chapitre précédent, l'évaporation étant un processus endothermique, qu'il se développe un gradient de température sur l'épaisseur de la goutte. En conséquence, des instabilités thermo-hydrodynamiques peuvent survenir. La compréhension de l'hydrodynamique est d'une importance capitale pour toutes applications utilisant pour procédé le dépôt de soluté sur une surface par évaporation d'une solution. Ce point sera abordé au chapitre 5 dont le sujet sera l'évaporation

de fluides complexes. A ce jour, la littérature a mis en évidence le développement d'écoulements axisymétriques au sein d'une goutte en évaporation. L'étude présentée ici révèle le développement d'un écoulement complexe non-axisymétrique. En effet, il est possible d'observer, par le biais d'une caméra infrarouge, la naissance d'ondes propagatives appelées ondes hydrothermales. Quelle en est l'origine? Quelle est l'influence de l'évaporation sur cet écoulement? Quelles sont leurs dynamiques spatiales et temporelles? Quelle est l'influence du fluide sur ces instabilités?

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de notre étude concernant cette instabilité thermo-hydrodynamique auto-générée par l'évaporation d'une goutte sur une surface chauffée dans une atmosphère à température ambiante. L'originalité de cette expérience réside dans la visualisation simultanée de l'évaporation d'une goutte dans les domaines visible et infrarouge couplée à l'acquisition de la puissance thermique absorbée dans le substrat. Ce chapitre résume les principales observations et résultats contenus dans les articles suivants (respectivement annexe C et D) : "Infrared visualization of thermal motion inside a sessile drop deposited onto a heated surface" publié dans *Experimental Thermal and Fluid Science* (Brutin, Sobac, Rigollet & Le Niliot, 2011*b*) et "Thermocapillary instabilities in an evaporating drop deposited onto a heated substrate" publié dans *Physics of Fluids* (Sobac & Brutin, 2012*b*).

Nous commençons ce chapitre par un état de l'art des études réalisées sur ce sujet et par l'introduction de quelques mécanismes responsables de l'écoulement de base. S'en suit, une présentation du principe de l'expérience réalisée et des premiers résultats expérimentaux obtenus. Ceux-ci seront discutés afin de répondre aux questions préalablement exposées. Il est à noter qu'aujourd'hui, aucune théorie ou simulation numérique ne permet de prédire l'existence de ce type d'instabilité pour l'évaporation d'une goutte. Nous avons ainsi initié une étude numérique dont les premiers résultats seront brièvement présentés. De même, l'obtention expérimentale du champs de température à l'interface d'une goutte reste un challenge. Notons que l'utilisation de la caméra infrarouge, dans cette étude, est uniquement qualitative. Cependant, une première étape de modélisation de la scène thermique a été effectuée afin d'obtenir une température plus réaliste de la goutte.

4.1 Introduction

Les premiers témoignages de la présence d'un écoulement au cours de l'évaporation d'une goutte ont été rapportés par Hegseth *et al.* (1996) et Deegan *et al.* (1997), respectivement pour des gouttes pendantes et sessiles. Dans ce dernier cas, l'insémination de particules au sein du fluide révèle, pour une goutte mouillante, le développement d'un écoulement radial du centre vers la périphérie de la goutte. Alors que la suspension est homogène aux premiers instants, l'expérience met en lumière une déposition des particules auprès de la ligne de contact formant un motif annulaire. Un écoulement radial doit donc se développer pour transporter les particules vers la ligne triple. Les auteurs (Deegan *et al.*, 1997; Deegan, 2000) expliquent la présence de cet écoulement par la non-uniformité du flux de masse à l'interface liquide/air pour une goutte mouillante. Dans cette situation, le flux évaporé étant plus important au niveau de la ligne de

contact (Fig. 1.8-a), un écoulement hydrodynamique est créé pour satisfaire la conservation de la masse. Cet écoulement est généré par l'évaporation du solvant et dépend donc de la différence de concentration de vapeur de solvant en phase gazeuse entre l'interface et l'infini. La figure 4.1-a présente une étude numérique de cet écoulement effectuée par Hu & Larson (2005b) illustrant les propos précédents. Plusieurs auteurs se sont intéressés à ce problème et ont fourni une solution analytique ou semi-analytique pour une large gamme d'angle de contact (Tarasevich, 2005; Petsi & Burganos, 2005; Hu & Larson, 2005b; Masoud & Felske, 2009). Cette description semble relativement bien décrire l'hydrodynamique de fluides peu volatils comme de l'eau (Hu & Larson, 2005b; Deegan, 2000; Xu *et al.*, 2009). Ce point fait cependant toujours débat (Xu & Luo, 2007). Cet écoulement hydrodynamique de base ne considère à aucun moment les aspects thermiques du problème. Pourtant, en raison de la non-uniformité du flux à l'interface et du chemin conductif ainsi que de l'enthalpie de vaporisation, un gradient de température se développe au sein de la goutte (Chapitre 3). Ce gradient affecte grandement la description de l'écoulement qui en a été faite précédemment. La figure 4.1-b montre alors le développement au sein de la goutte de rouleaux axi-symétriques, témoignant d'un écoulement convectif.

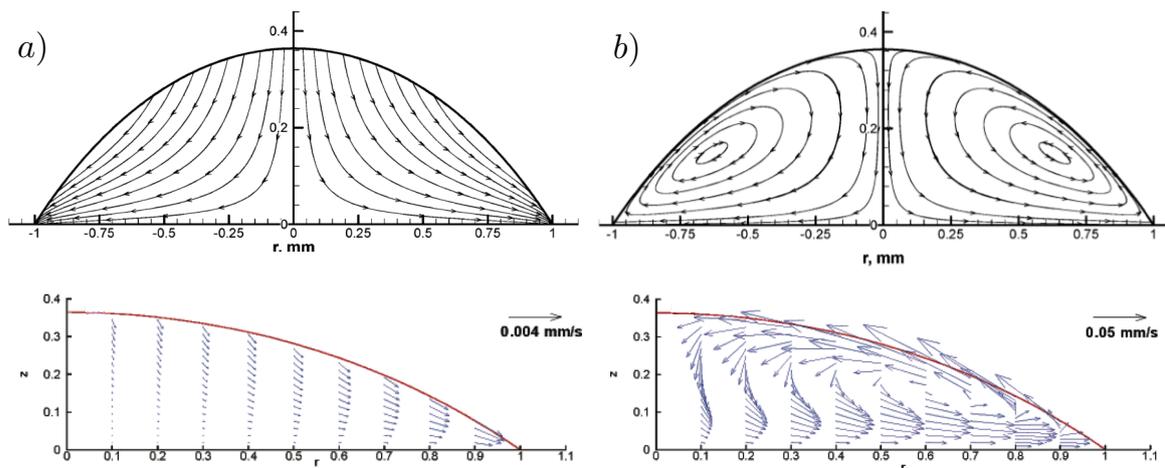


Figure 4.1 – Hydrodynamique d’une goutte s’évaporant avec un angle de 40° avec le nombre de Marangoni $M_a = 0$ (a) et $M_a = 841$ (b). Haut : Lignes de courant. Bas : Champs de vitesse. Résultats issus de Hu & Larson (2005b,a).

Les écoulements thermo-convectifs ont largement été étudiés expérimentalement et théoriquement pour différentes géométries de couche fluide (Pearson, 1958; Block, 1956; Scriven & Sterling, 1960; Smith & Davis, 1983a,b). Dans ces configurations, un fluide soumis à un gradient vertical de température se met en écoulement en raison de deux mécanismes : le premier est dû à la poussée d’Archimède (convection thermo-gravitaire) et le second à la tension de surface (convection thermo-capillaire). Dans notre étude, ce dernier apparaît largement prédominant (Partie 4.3.1).

Le premier mécanisme susceptible d'engendrer un mouvement dans une couche est la variation de la masse volumique ρ avec la température que l'on peut modéliser en premier approximation pour les liquides par

$$\rho(T) = \rho(T_0)(1 - \beta(T - T_0)) \quad (4.1)$$

avec

$$\beta = - \left. \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial T} \right|_{T=T_0} = cste \quad (4.2)$$

le coefficient d'expansion thermique ($\beta > 0$ pour les fluides purs). Cette dépendance de ρ avec la température est à l'origine de la convection de Rayleigh-Bénard lorsqu'il existe un gradient négatif vertical de la température. Il en résulte une ascension du fluide de la partie chaude (ρ faible) vers la partie froide. La fluide se refroidissant, il redescend (ρ fort). Un écoulement composé de rouleaux est alors observé. Ce mécanisme s'opère en volume.

Le second mécanisme (principal dans notre cas) engendrant un écoulement est dû à la variation de la tension de surface γ avec la température, considérant

$$\gamma(T) = \gamma(T_0)(1 - b(T - T_0)) \quad (4.3)$$

où

$$b = - \left. \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right|_{T=T_0} = cste \quad (4.4)$$

avec b une constante positive dépendant du fluide. Pour la plupart des fluides, la tension de surface est reliée aux forces de Van der Waals (Chapitre 1); une augmentation de l'agitation thermique réduit l'influence de ces interactions et diminue la valeur de la tension de surface. Une différence de température se traduit donc par une différence de tension de surface, ce qui meut le fluide en surface de la zone chaude (γ faible) vers la zone froide (γ fort). La viscosité induit la diffusion de ce mouvement dans le volume sous la surface. Par conservation de la masse à travers une section verticale, le bas de la couche fluide se doit alors d'être animé d'une vitesse de sens opposé, ce qui traduit sa recirculation et l'existence d'un rouleau dans l'écoulement. Ce mécanisme opère donc en surface, mais diffuse dans le volume.

Ces deux mécanismes produisent un déplacement du fluide en surface du côté chaud vers le froid. En revanche, la poussée d'Archimède tend à élever le fluide du côté chaud tandis que la tension de surface à l'élever vers le côté froid. Les effets thermo-gravitaires sont prépondérants pour des épaisseurs de fluides importantes alors que les effets thermo-capillaires sont prépondérants pour des couches minces. Ces deux mécanismes sont caractérisés par deux nombres sans dimension : le nombre de Rayleigh Ra et le nombre de Marangoni Ma . Le premier caractérise les effets thermo-gravitaires en comparant la poussée d'Archimède, résultant d'un gradient thermique $\Delta T/l$ (différence de température ΔT appliquée sur une longueur caractéristique l) imposé à un fluide d'épaisseur h , aux forces dissipatives. Ces dernières sont induites par la viscosité cinématique ν et la diffusivité thermique α . Le rapport résultant est

$$Ra = \frac{\beta g h^4 \Delta T}{\nu \alpha l} \quad (4.5)$$

Le nombre de Marangoni Ma caractérise, quant à lui, les effets thermo-capillaires en comparant la force en surface, résultant d'une différence de température ΔT appliquée sur une longueur l à une couche de fluide d'épaisseur h , aux forces dissipatives. Le rapport résultant est

$$Ma = \frac{\gamma h^2}{\rho \nu \alpha} \frac{\Delta T}{l} \quad (4.6)$$

Afin d'étudier la contribution des deux effets sur un écoulement soumis à un gradient thermique, il est possible de comparer le nombre de Marangoni au nombre de Rayleigh. On construit alors le nombre de Bond dynamique comme le rapport suivant

$$Bd = \frac{Ra}{Ma} = \frac{\rho g \beta h^2}{\gamma} \quad (4.7)$$

Les instabilités de Rayleigh-Bénard (thermo-gravitaires) et Bénard-Marangoni (thermo-capillaires) décrites précédemment se développent dès lors qu'un système est soumis à un gradient thermique vertical. Lorsque la surface libre d'une couche de fluide est soumise à un gradient thermique horizontal, il apparaît un écoulement dû à l'effet Marangoni. Cet écoulement, stationnaire pour de faibles valeurs du gradient thermique, se déstabilise au-delà d'un seuil à partir duquel il apparaît des ondes propagatives hydrothermales (Smith & Davis, 1983*a*; Mercier & Normand, 1996; Pelacho & Burguete, 1999; Garnier, 2000).

Depuis une dizaine d'années, l'écoulement au sein d'une goutte en évaporation suscite un grand intérêt en raison de la nécessité de contrôler le mécanisme d'hydrodynamique, responsable du dépôt résultant du séchage d'une suspension de particules. Le gradient de température que subit une goutte en réponse à l'évaporation entraîne la modification de l'écoulement purement dirigé vers la ligne de contact en un écoulement thermo-convectif (Fig. 4.1-b). Un rouleau de forme toroïdale est alors présent (Hu & Larson, 2005*a*, 2006; Ristenpart *et al.*, 2007; Girard *et al.*, 2008*b*; Tam *et al.*, 2009). Cette recirculation tire son origine de la variation de tension de surface, les effets thermo-capillaires dominant largement les effets thermo-gravitaires en raison de la petitesse des tailles de gouttes considérées ($R < l_c$). Le champ de température résultant de l'évaporation influence donc grandement l'hydrodynamique. La direction de l'écoulement dépend d'ailleurs de la distribution de température à la surface et cette dernière est toujours sujet à controverse. Dans leur étude, Deegan *et al.* (2000) considère que l'apex de la goutte est plus froid en raison d'un plus grand chemin conducteur depuis le substrat. Il en résulte un écoulement dirigé vers l'intérieur de la goutte au niveau de l'interface liquide/air et vers l'extérieur au niveau de l'interface liquide/solide. A contrario, Steinchen & Sefiane (2005) supposent que la ligne triple est plus froide en raison d'un plus grand débit d'évaporation en cette localisation. Hu & Larson (2005*a*) révèlent, grâce à une analyse numérique, que la direction du gradient de température s'inverse à un certain angle de contact. Alors qu'une recirculation se développe vers l'intérieur de la goutte au voisinage de l'interface liquide/air pour des grands angles de contact en raison d'un nombre de Marangoni positif, une recirculation dirigée dans le sens opposé est observée aux petits angles de contact, le nombre de Marangoni changeant de signe. Avec une analyse asymptotique dans le coin de la goutte, Ristenpart *et al.* (2007) révèlent que la direction du gradient thermique et donc de l'écoulement dépend du ratio des conductivités thermiques entre le substrat et le liquide $k_R = k_S/k_L$:

- $k_R > 2$: la goutte est plus chaude au niveau de la ligne de contact. Dans cette situation, la température est plus importante au niveau de la ligne triple provoquant un écoulement dirigé vers l’intérieur au niveau du substrat.
- $k_R < 1.45$: la goutte est plus froide à la ligne de contact et l’écoulement est dirigé dans le sens opposé.
- $1.45 < k_R < 2$: la direction de l’écoulement dépend de l’angle de contact initial et peut potentiellement s’inverser, comme souligné par Hu & Larson (2005a).

En effectuant une analyse asymptotique dans la partie centrale de la goutte, Xu *et al.* (2009) complètent les résultats précédents en indiquant que l’angle critique pour lequel l’écoulement s’inverse dépend, en plus du ratio des conductivités thermiques du substrat et du liquide, du ratio entre l’épaisseur du substrat et le rayon de mouillage de la goutte. L’ensemble des études précédentes indique, expérimentalement et théoriquement, la présence d’un écoulement composé d’un rouleau convectif toroïdal. L’étude numérique de Barash *et al.* (2009), modélisant l’évaporation d’une goutte de toluène, révèle un écoulement plus complexe. Dans les premiers instants de l’évaporation, l’écoulement est composé de plusieurs rouleaux de convection. Le nombre de vortex diminue ensuite avec le temps pour n’en former plus qu’un, dans la seconde moitié de l’évaporation.

L’hydrodynamique d’une goutte d’eau en évaporation est un cas spécifique faisant débat. Alors que les études théoriques et numériques révèlent la présence d’un écoulement convectif (Hu & Larson, 2005a; Ristenpart *et al.*, 2007; Xu *et al.*, 2009), la plupart des études expérimentales n’observe pas la présence d’un tel écoulement (Deegan *et al.*, 2000; Hu & Larson, 2005a, 2006); exception faite de l’étude de Xu & Luo (2007) mettant en exergue le développement d’une faible recirculation d’origine thermo-capillaire au voisinage de la ligne triple grâce à un microscope à fluorescence. L’hydrodynamique interne correspond le plus souvent à un écoulement radial de vitesse très faible, où les lignes de courant se dirigent exclusivement vers la ligne de contact (sans recirculation). La raison pressentie d’un faible nombre de Marangoni expérimental (quasi-nulle) par rapport à la prédiction théorique réside dans la difficulté de préserver la goutte de potentiels contaminants malgré l’ensemble des précautions prises (Deegan *et al.*, 2000; Hu & Larson, 2005a, 2006).

L’ensemble des études précédentes rendent compte d’écoulements axisymétriques au sein d’une goutte sessile en évaporation. Ces écoulements étant stables, nous les définissons comme écoulement de base. Cependant, lorsque l’on observe l’évaporation de certains fluides volatiles à l’aide d’une caméra infrarouge, on distingue le développement de motifs complexes non-axisymétriques (Sefiane *et al.*, 2010; Brutin *et al.*, 2011b). L’objectif de ce chapitre est de présenter les premiers résultats concernant ces instabilités thermo-capillaires. L’observation de plusieurs fluides met en évidence le développement de différents motifs d’écoulement : cellules de Marangoni et ondes hydrothermales. Nous regarderons plus longuement le cas d’une goutte d’éthanol, celle-ci se caractérisant par le développement d’oscillations thermiques en surface. L’observation d’une goutte en évaporation à l’aide d’une caméra infrarouge avait précédemment été effectué par Tarozzi *et al.* (2007); Tartarini *et al.* (2009) dans le but d’étudier le refroidissement d’une surface induite par l’évaporation. Savino & Fico (2004) et Girard *et al.* (2010) ont usité cet outil afin d’obtenir la distribution de température à la surface d’une goutte, respectivement, pendante (huile silicone) et sessile (eau). Un grand intérêt quant à l’utilisation d’une caméra infrarouge réside dans sa mesure non-

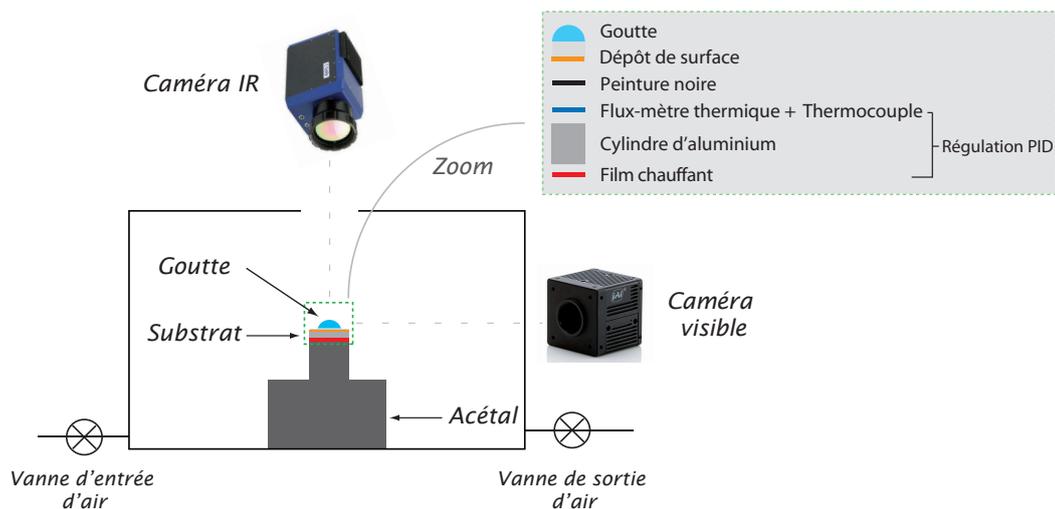
intrusive. Cependant, une certaine difficulté réside dans l'obtention d'une température "vraie", la luminance mesurée dépendant de l'ensemble de la scène thermique. Nous discuterons plus largement de ce point dans la partie 4.5.2.

4.2 Description de l'expérience

Il est à noter que le concept de ce banc expérimental consistait originellement à caractériser l'évaporation d'une goutte sessile dans sa globalité et pas uniquement à observer l'hydrodynamique. Nous présentons donc le banc dans son ensemble, celui-ci offrant de grandes possibilités de mesure.

4.2.1 Principe de l'expérience

Le principe de l'expérience consiste, comme précédemment, à déposer une goutte sur un substrat horizontal et à étudier son évaporation dans une atmosphère composée d'air à la température et pression de l'ambiance. Un schéma du dispositif expérimental est fourni en figure 4.2. La particularité de ce banc expérimental réside dans la possibilité de régler le substrat en température, de mesurer la puissance absorbée par la goutte dans le substrat et de visualiser cette dernière dans les domaines visible (horizontalement) et infrarouge (verticalement). L'acquisition des mesures est synchronisée à une certaine fréquence, cette dernière varie suivant la température imposée (donc la cinétique d'évaporation). Ce banc combine donc les possibilités offertes par les deux précédents (présentés aux chapitres 2 et 3) et les améliorent avec l'implémentation d'une caméra infrarouge.



Cette expérience n'est autre qu'une extension du banc expérimental du chapitre 2. En effet, la cellule expérimentale, la mesure des conditions atmosphériques et la visualisation latérale avec une caméra visible afin d'obtenir l'évolution des paramètres

géométriques d'une goutte sont identiques à ceux du chapitre 2. Nous présentons donc dans cette partie les autres constituants de l'expérience que sont le substrat, les fluides utilisés et la visualisation infrarouge. Le protocole, et le renouvellement de l'air et de la surface d'essai sont identiques à ce qui été décrit précédemment.

4.2.2 Un substrat complexe

Le substrat sur lequel la goutte repose possède une structure multicouche. Il est principalement constitué d'un cylindre d'aluminium (diamètre : 10 mm et épaisseur : 8 mm) et d'un flux-mètre thermique. Le substrat est chauffé par sa base à l'aide d'un film chauffant cylindrique (diamètre : 10 mm et épaisseur : 180 μm) composé d'une résistance de $\sim 40 \Omega$. Le flux-mètre thermique (Captec) permet de mesurer la puissance instantanée absorbée par la goutte durant son évaporation. Son fonctionnement et la méthode d'obtention de cette puissance à partir d'une valeur de densité de flux thermique à travers le capteur ont été expliqués dans la partie 2.2.1. Le flux-mètre thermique est ici instrumenté en son coeur par un thermocouple de type T. Ce dernier est couplé avec la résistance chauffante par l'intermédiaire d'une régulation PID (fabriquée au sein du laboratoire) afin d'imposer à la surface supérieure du substrat une température constante au cours de l'évaporation. La gamme de température parcourue dans cette étude est comprise entre 25°C (température légèrement supérieure à la température ambiante) et 45°C (température légèrement inférieure à celle de vaporisation de certains fluides utilisés). A la surface du fluxmètre thermique est déposée une surface d'essai, composée d'une pastille d'aluminium (diamètre : 10 mm et épaisseur : 0.5 mm) recouverte d'un revêtement de peinture noire et d'un dépôt de surface en Téflon. Les contacts entre les différentes couches est assurés par un adhésif double-face conducteur thermique d'épaisseur 50 μm (Scotch 3M 467). L'ensemble de ces éléments est isolé latéralement par une couche de silicone, de conductivité thermique de 1 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et d'une épaisseur de 1.5 mm, afin de s'assurer que l'ensemble de l'énergie fournie par la résistance chauffante est transmise par conduction vers la goutte et non pas perdue par convection dans l'air.

Le substrat est recouvert d'une couche de peinture noire lui octroyant une bonne émissivité. Celle-ci a été caractérisée et estimée à $\epsilon \sim 0.95$ (dans la gamme 3-5 μm de la caméra infrarouge). Ce dépôt est effectué à l'aide d'un aérographe afin de réaliser une fine couche de peinture homogène. La visualisation de cette surface, à la caméra infrarouge, révèle une homogénéité de la température de surface ($\pm 0.5 \text{ K}$ à 45°C), traduisant une bonne homogénéité de ce dépôt. Le substrat étant opaque, le rayonnement qui n'est pas absorbé est seulement réfléchi par sa surface. L'équation de conservation de l'énergie incidente $\alpha + \rho + \tau = 1$ se simplifie alors par $\alpha + \rho = 1$ où α est l'absorptivité, τ la transmittivité et ρ la réflectivité. L'absorptivité étant égale à l'émissivité selon la loi de Kirchhoff-Draper, l'expression devient :

$$\epsilon + \rho = 1 \tag{4.8}$$

La surface du substrat possédant ainsi une forte émissivité, elle ne réfléchit quasiment pas le rayonnement potentiellement émis par d'autres acteurs de la scène thermique.

Cette technique permet donc de faciliter la mesure de température de surface du substrat en empêchant la perturbation du signal provoquée par la réflexion de rayonnement environnant cette surface. En rendant le substrat non-réfléchissant, on facilite l'interprétation du flux radiatif venant du couple fluide/substrat.

Le dépôt d'un film de Téflon (épaisseur : $10 \mu\text{m}$) est réalisé par collage à la surface du substrat. Les propriétés de ce dépôt de surface ont été présentées dans la partie 2.2.1. Une rugosité R_{RMS} de 280 nm a été mesurée et sa topographie de surface est fournie figure 2.4. Cette surface est hydrophobe de part sa composition perfluorée révélant un angle de mouillage de 118° avec de l'eau. La mesure de la température de surface du substrat avec une caméra infrarouge indique que celle-ci est égale à la température imposée. Ce film de Téflon peut donc être considéré comme transparent (dans la gamme spectrale de la caméra infrarouge).

Le substrat peut toujours être considéré comme un matériau bon conducteur de chaleur. En effet, il est principalement composé d'aluminium et les différentes couches (adhésif, dépôt de surface, peinture, fluxmètre thermique) ne modifient pas la dynamique du flux thermique absorbé. L'estimation des différents temps diffusifs du système révèle que le temps diffusif de la partie principale (cylindre d'aluminium) $t_D^{cylindre}$ est largement supérieur à ceux des autres couches :

$$t_D^{cylindre} \sim 0.8 \text{ s} \gg t_D^{\text{adhésif}} \sim 10^{-3} \text{ s} \approx t_D^{\text{dépôt}} \sim 7 \times 10^{-4} \text{ s} \approx t_D^{\text{fluxmètre}} \sim 3 \times 10^{-4} \text{ s} \quad (4.9)$$

Cette valeur du temps diffusif à travers le fluxmètre est obtenu en considérant qu'il est majoritairement constitué de cuivre. Il est difficile d'estimer celui de la couche de peinture. Cependant, son temps diffusif ne peut pas être supérieur à celui du cylindre d'aluminium. En considérant la peinture comme un isolant thermique d'une épaisseur de $50 \mu\text{m}$ (épaisseur majorée), le temps diffusif est de l'ordre de 10^{-2} s . La couche limitante reste donc celle du cylindre d'aluminium. La modification du dépôt de surface ne change donc en rien la dynamique du flux thermique absorbé.

4.2.3 Les fluides utilisés

Dans cette étude, nous étudions quasi-exclusivement l'évaporation d'une goutte d'éthanol. Cependant, la structure hydrodynamique de goutte de méthanol et de FC-72 est succinctement présentée et discutée. L'évaporation d'une goutte d'eau ne révèle pas l'apparition de fluctuation thermique de surface (Sefiane *et al.*, 2010; Girard *et al.*, 2010). En conséquence, nous n'avons pas considéré ce fluide dans cette étude. Ces propriétés sont cependant fournies pour comparaison.

Les propriétés thermo-physiques de ces fluides sont reportées dans la table 4.1. Les trois fluides usités ont été choisis pour leur différence de volatilité. Les valeurs de l'enthalpie de vaporisation indiquent que le FC-72 possède la cinétique d'évaporation la plus rapide et, à l'inverse, le méthanol la plus lente. Puisque notre problème met en jeu un écoulement associé à un champ de température, il est intéressant de considérer le nombre de Prandtl Pr , qui est défini comme le ratio de la diffusivité de quantité de mouvement ν sur la diffusivité thermique α . Ce nombre sans dimension caractérise l'importance relative des effets thermiques et visqueux. Le nombre de Prandtl pour ces

	ρ_L (kg.m^{-3})	ρ_V (kg.m^{-3})	C_p ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	L_v (kJ.kg^{-1})	λ (W.m.K^{-1})	μ (mPa.s)	γ (mN.m^{-1})	θ_0 ($^\circ$)	T_{sat} ($^\circ\text{C}$)	l_c (mm)	Pr ($-$)
Eau	997	0.59	4180	2449	0.606	0.890	72.7	118	100	2.73	6
FC-72	1680	4.35	1100	88.0	0.057	0.638	12.0	-	56.0	0.82	12
Méthanol	791	0.21	2531	1165	0.203	0.560	22.7	42	64.7	1.71	7
Ethanol	789	1.50	2845	841	0.140	1.095	22.0	36	78.0	1.69	16

Table 4.1 – Propriétés thermo-physiques et nombre de Prandtl des fluides utilisés à 25°C et 1 atm.

fluides est de l'ordre de 10. L'éthanol possède la valeur la plus élevée avec 16. Le processus de diffusion de la chaleur pilote donc le mouvement de ces fluides.

Le Téflon est un matériau hydrophobe dû à sa composition perfluorée lui octroyant une faible tension de surface ($\sim 20 \text{ mN.m}^{-1}$). Une goutte d'eau ($\gamma \sim 72 \text{ mN.m}^{-1}$), sur ce substrat, possède donc une forme non-mouillante avec un angle de contact de 118° . Les autres fluides, en raison de leur faible tension de surface ($12 \text{ mN.m}^{-1} < \gamma < 22 \text{ mN.m}^{-1}$), mouillent cette surface. Les angles de contact initiaux mesurés sont, respectivement, de 42° et de 36° pour le méthanol et l'éthanol. Le FC-72 étant à la fois très mouillant et très volatil, il est difficile de mesurer l'angle de contact initial. Celui-ci apparaît être de l'ordre de grandeur de la limite de mesure de l'appareil, *i.e.* $\sim 7^\circ$.

Pour l'ensemble de ces fluides, la diffusion de vapeur dans la phase gazeuse peut toujours être considérée comme étant quasi-stationnaire. En effet, la masse volumique de la vapeur à la surface de la goutte est largement inférieure à celle du liquide, le ratio $c_0/\rho \sim t_D/t_F$ étant toujours de l'ordre de 10^{-4} , pour l'ensemble des températures comprises entre 25°C et 45°C .

4.2.4 Visualisation infrarouge

Une caméra infrarouge est positionnée verticalement au dessus de la goutte afin d'observer les variations de température apparente pendant son évaporation. Cette caméra (FLIR SC 6000) mesure le flux radiatif issu de la scène thermique sur la gamme spectrale $3 - 5 \mu\text{m}$ (infrarouge proche). Celle-ci est couplée à un objectif macro permettant alors d'atteindre un champ de visualisation de $6.4 \text{ mm} \times 5.12 \text{ mm}$ avec une résolution de $10 \mu\text{m}$. La distance séparant la goutte de la paroi supérieure de la cellule expérimentale étant supérieure à la distance focale de la caméra (27 mm), cette paroi possède une ouverture circulaire de diamètre quasi-identique à celui de l'objectif afin que ce dernier puisse être inséré au sein de la cellule et positionné à la bonne distance de visualisation.

Les propriétés infrarouges de ces fluides ont également été caractérisées. Ainsi, la transmittivité monochromatique $\tau_\lambda(e, T)$ d'un fluide d'épaisseur e à une température T est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre (FTIR NICOLET Nexus 560) sur le domaine spectral de la caméra infrarouge ($3\text{-}5 \mu\text{m}$). Celle-ci compare la luminance monochromatique $L_\lambda(0, T)$ à la sortie de la couche fluide avec celle incidente à l'entrée de la couche $L_\lambda(e, T)$:

$$\tau_\lambda(e, T) = \frac{L_\lambda(e, T)}{L_\lambda(0, T)} \quad (4.10)$$

Cette transmittivité décroît exponentiellement avec l'épaisseur de la couche fluide considérée. En négligeant les réflexions aux interfaces de cette couche fluide, il est possible de calculer l'absorptivité $\alpha_\lambda(e, T) = 1 - \tau_\lambda(e, T)$ qui est elle-même égale, d'après la loi de Kirchoff-Draper, à l'émissivité de la couche fluide, donc :

$$\epsilon_\lambda(e, T) = 1 - \tau_\lambda(e, T) \quad (4.11)$$

Ainsi plus une couche est transparente, moins elle est émissive et inversement. L'émissivité globale $\epsilon(T, e)$ de la couche dans la bande spectrale de la caméra infrarouge est

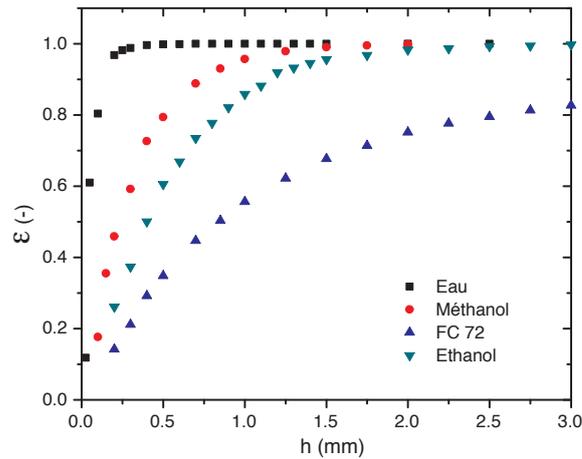


Figure 4.3 – Variation de l'émissivité globale avec l'épaisseur de fluide dans la gamme spectrale 3-5 μm pour différents liquides.

déduite par intégration, sur cette bande, de l'émissivité monochromatique pondérée par la luminance de Planck à la température du fluide (Brutin *et al.*, 2011b). La figure 4.3 présente la variation de cette émissivité en fonction de l'épaisseur d'une couche à une température de 25°C pour différents fluides. Les émissivités globales présentent comme attendu des allures exponentiellement croissantes avec l'épaisseur de la couche fluide. Selon le fluide considéré, il faut une épaisseur plus ou moins grande pour qu'il soit qualifié d'opaque ($\epsilon = 1$).

Ceci aura des conséquences sur l'observation d'une goutte de tels fluides avec la caméra infrarouge. Lorsque l'émissivité est proche de 1, la transmittivité est quasiment nulle : la couche est donc quasiment opaque. En conséquence, le flux thermique radiatif reçu par la caméra provient uniquement de la surface de la goutte. A contrario, lorsque l'émissivité est proche de zéro, le fluide est complètement transparent et la caméra ne reçoit aucune information provenant de cette couche fluide. Le flux thermique radiatif mesuré par la caméra provient alors de la surface sous-jacente à la goutte, *i.e.* la surface du substrat. La figure 4.3 montre que les émissivités de l'éthanol, du FC-72 et du méthanol varient pour des épaisseurs comprises entre 0 et 2 mm. Cette gamme d'épaisseur de couche fluide correspond aux hauteurs de gouttes rencontrées, les fluides possédant de faibles tensions de surface. Ces fluides sont alors qualifiés de semi-transparent sur la gamme spectrale 3-5 μm pour ces épaisseurs. Il en résulte que la caméra infrarouge mesure un flux thermique radiatif provenant de toute l'épaisseur de la goutte et du substrat. A titre comparatif, l'eau est un liquide opaque dès que son épaisseur est supérieure à 200 μm . La visualisation d'une goutte d'eau avec une caméra infrarouge permet donc principalement d'observer la distribution de température à la surface de celle-ci, excepté pour de très faibles épaisseurs où elle se comporte alors comme un fluide semi-transparent (*e.g.* au voisinage de la ligne triple pour des gouttes en situation mouillante ou à la fin de l'évaporation).

Il est rappelé que, dans cette analyse du flux reçu par la caméra observant une goutte de fluide semi-transparent, le flux venant de l'environnement de la goutte qui est réfléchi par l'interface liquide/gaz à cause du changement d'indice optique a été

négligé. Ce flux réfléchi peut être lui-même difficile à analyser et rendre complexe l'interprétation des images, les causes principales étant :

- un environnement qui ne peut pas être considéré uniforme radiativement
- une réflexion spéculaire dépendant de l'angle d'observation, donc variable le long de la goutte

Dans notre situation où l'objectif macro de la caméra est très proche de la goutte, l'environnement de la goutte est complexe, avec notamment l'existence de l'effet Narcisse : le détecteur refroidi (à 77 K) de la caméra se réfléchit spéculairement sur la surface de la goutte qui est en incidence quasi-normale, c'est-à-dire sur la zone autour du sommet de la goutte. La température apparente de cette zone est alors plus basse.

L'ensemble de ces éléments rend difficile une mesure quantitative de température de goutte, les logiciels commerciaux ne permettant pas dans ces conditions de remonter à la température "vraie" à partir du flux thermique radiatif mesuré. De ce fait, l'utilisation de la caméra infrarouge dans cette étude est qualitative ce qui est en partie suffisant pour observer ces motifs hydrodynamiques. Les images présentées ne posséderont donc pas d'échelle de température, celle-ci étant faussée. Les mesures sont alors faites avec une émissivité de fluide $\epsilon = 1$ et la température fournie par le logiciel est appelée température apparente corps noir. Elle correspond à la température qu'aurait un corps opaque parfaitement émissif (donc peu réfléchissant) qui émettrait le flux effectivement reçu par la caméra. La précision de la caméra sur une mesure de température apparente corps noir est de 2 %. Une première modélisation de la scène thermique sera présentée dans la partie 4.5.2 afin de remonter à une température plus réaliste à partir de la température apparente corps noir. On comprendra alors que les études de la littérature, basé sur un logiciel commercial et ne prenant pas en compte les éléments explicités précédemment, ne peuvent fournir de "vraies" températures de goutte.

4.3 Résultats expérimentaux et discussions

La visualisation de l'évaporation d'une goutte volatile, dans le domaine infrarouge, permet de révéler le développement de fluctuations thermiques formant des motifs non-axisymétriques. L'évaporation d'une goutte permet donc d'auto-générer des instabilités thermo-hydrodynamiques, qui ne sont pas prédites théoriquement et numériquement. Nous nous attarderons sur la description de l'évaporation d'une goutte d'éthanol afin de comprendre l'origine de ces instabilités, leurs dynamiques spatiales et temporelles. Nous nous demanderons ensuite quelles sont les influences de la taille de la goutte et de la température du substrat sur ces instabilités. Enfin, une brève comparaison sera effectuée avec les autres fluides testés que sont le méthanol et la FC-72.

4.3.1 Instabilité thermo-capillaire lors de l'évaporation d'une goutte d'éthanol

Avant de pleinement aborder le sujet des instabilités thermo-capillaires, nous commençons par décrire d'une manière générale l'évaporation d'une goutte d'éthanol afin de comprendre le système que nous considérons.

Description d'un cas de référence

Prenons une goutte d'éthanol d'un volume $V = 7 \mu\text{L}$, initialement à température ambiante $T_a = 18.5^\circ\text{C}$, que l'on dépose sur une surface chauffée à $T_s = 34.5^\circ\text{C}$. La différence de température dans la phase vapeur, qui contrôle l'évaporation, est alors de $\Delta T = 16^\circ\text{C}$. Dans cette situation, cette goutte s'évapore en un temps $t_F = 187 \text{ s}$. Le temps d'évaporation est alors défini comme le temps pour lequel la puissance absorbée par la goutte dans le substrat atteint une valeur nulle.

Evolution géométrique :

Après déposition, la goutte s'étale quasi-instantanément sur le substrat. La hauteur, le rayon et l'angle de mouillage initiaux sont respectivement de $h_0 = 0.75 \text{ mm}$, $R_0 = 2.4 \text{ mm}$ et $\theta_0 = 37^\circ$. La goutte est donc relativement mouillante en raison des faibles tensions de surface du substrat et du liquide. Comme observé au chapitre 2 (lorsque le substrat était à la température ambiante), une goutte d'éthanol sur un substrat en PTFE s'évapore principalement avec une récession de la ligne de contact, due à la faible rugosité du substrat ($R_{RMS} = 280 \text{ nm}$). La dynamique de mouillage est alors correctement décrite par une loi de puissance en fonction du temps $R(t) \propto (t_F - t)^\alpha$, avec un exposant $\alpha \approx 1/2$ (Shahidzadeh-Bonn *et al.*, 2006). La rugosité du substrat n'est cependant pas assez faible pour ne pas accrocher la ligne de contact, durant les premiers instants de l'évaporation ($\sim 20 \%$). La ligne de contact commence à reculer lorsque l'angle de contact atteint la valeur de recul $\theta_r = 32^\circ$. La dynamique du rayon de mouillage est tracée sur la figure 4.4-a.

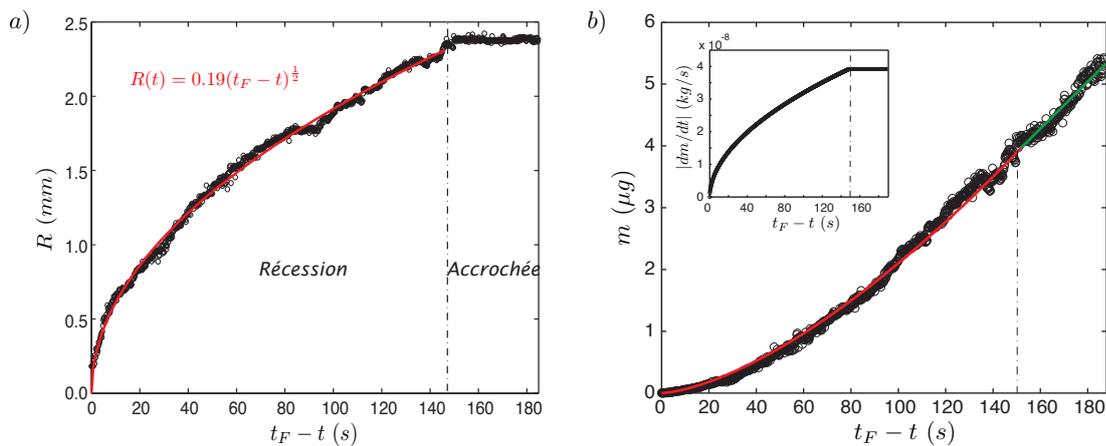


Figure 4.4 – Variation du rayon de mouillage (a), de la masse (b) et du débit massique d'évaporation (b-insert) en fonction du temps avant la fin de l'évaporation.

Cinétique d'évaporation :

La figure 4.4-b présente l'évolution de la masse de cette goutte obtenue à partir de son évolution géométrique. Le débit massique d'évaporation, calculé à partir de la dérivée de la masse par rapport au temps, est fourni dans l'insert. Il est à noter que l'on retrouve des résultats présentés dans le chapitre 2, lorsque le substrat était à température ambiante. L'angle de contact initial étant faible ($\theta_0 < 40^\circ$), la dynamique du débit massique d'évaporation ne dépend plus de la variation de l'angle de contact. On retrouve alors que $dm/dt \propto R$ au cours du temps, l'évolution du débit massique d'évaporation étant identique à celle du rayon de mouillage. Ce résultat n'avait pu être constaté au chapitre précédent (traitant des effets thermique sur le débit d'évaporation), les expériences étant effectuées avec de l'eau ($\theta_0 > 40^\circ$). Cela corrobore et complète les résultats de Grandas *et al.* (2005) montrant que le débit d'évaporation global d'une goutte est proportionnel au rayon de mouillage, lorsque la ligne de contact est accrochée (pour $\theta > 40^\circ$) quelle que soit la température.

Visualisation infrarouge :

L'observation de cette goutte dans le domaine infrarouge révèle que l'évaporation d'une goutte peut-être décrite par 3 phases (Fig. 4.5) :

- Phase 0 ($\Delta t \approx 3\%$) : Durant les premières secondes de l'expérience, on observe un régime transitoire de mise en température de la goutte. En effet, la goutte qui était initialement à la température ambiante est déposée sur un substrat chauffé. On aperçoit alors le développement instantané d'un gradient de température.

-Phase 1 ($\Delta t \approx 48\%$) : Des ondes thermiques se développent grâce à la mise en place d'un gradient de température ortho-radial à l'interface de la goutte. On distingue alors une alternance, dans un sens azimutal, entre une zone de plus chaude température et une zone de moindre température. Un motif non-axisymétrique et radialement périodique est observé. Ces instabilités oscillantes sont connues sous le nom d'ondes hydrothermales. L'évolution spatiale et temporelle de ces ondes sera discutée ultérieurement. Il est à noter que cette méthode de visualisation est complexe puisqu'elle "intègre" l'information dans la direction verticale. Ainsi, alors qu'elle permet d'observer ces instabilités thermo-hydrodynamiques non-axisymétriques, elle ne permettrait pas de distinguer un rouleau de convection toroïdal malgré sa présence. Les travaux de Garnier (2000) ont d'ailleurs montré que cette instabilité de mode oscillant est souvent précédé et/ou conjoint au développement de rouleaux convectifs. De plus, la non-visualisation d'ondes thermiques dans la partie centrale de la goutte ne prouve en aucun cas qu'elles ne se développent pas en cet endroit. En effet, celles-ci peuvent être masquées par deux mécanismes : premièrement, le gradient de température dans l'épaisseur de la goutte peut-être supérieur aux fluctuations thermiques en surface ; et deuxièmement, le rayonnement émis par le capteur de la caméra infrarouge peut se réfléchir sur le sommet de la goutte.

- Phase 2 ($\Delta t \approx 49\%$) : L'évaporation se poursuit jusqu'à la complète disparition de la goutte avec une absence totale d'ondes hydrothermales en surface.

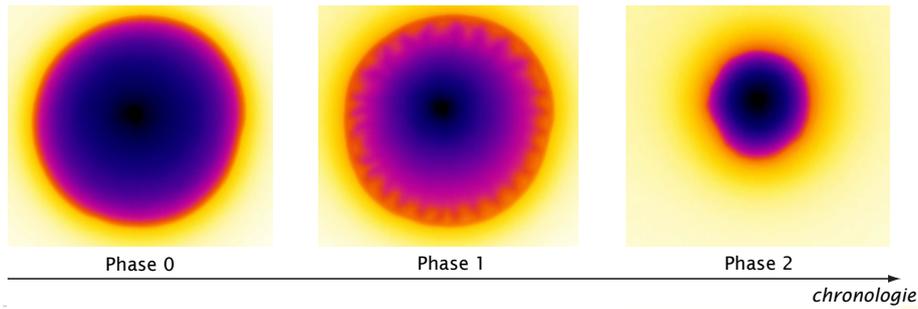


Figure 4.5 – Visualisation d’une goutte d’éthanol au cours de son évaporation dans le domaine infrarouge.

A partir du moment où le système atteint un état quasi-stationnaire, la visualisation met en évidence la présence d’un gradient de température radial le long de l’interface liquide-air. En effet, malgré l’intégration du signal observé par la caméra sur une épaisseur de fluide, la partie centrale apparaît comme étant plus froide que le reste de la goutte alors que la température à la base est identique sur l’ensemble de la surface du substrat. Il en résulte que le gradient vertical de température est le plus important au centre de la goutte, en raison d’un plus long parcours conductif. La température “réelle” de l’apex doit donc être plus froide que celle observée (Partie 4.5.2). Cette constatation est confirmée par des simulations numériques (Hu & Larson, 2005b; Girard *et al.*, 2006; Girard & Antoni, 2008) ainsi que par les résultats que nous présenterons aux parties 4.5.1 et 4.5.2. L’apex apparaît donc être le point le plus froid de la goutte tandis que la ligne triple est la zone la plus chaude de l’interface liquide-air. Il est aussi possible de s’en rendre compte par un calcul conductif à travers la goutte en considérant la loi de Fourier (l’effet convectif est alors négligé). La différence de température sur une tranche verticale de la goutte est alors exprimée

$$\Delta T = \frac{hP}{\lambda S} \quad (4.12)$$

où h est l’épaisseur de la goutte, P la puissance absorbée par la goutte dans le substrat, λ la conductivité thermique de l’éthanol et S la surface de contact entre la goutte et le substrat. Le différence de température entre le substrat et l’apex est estimé à $\Delta T \approx 9$ K au moment où l’état quasi-stationnaire est atteint. Cette différence de température décroît ensuite au cours du temps, la hauteur de la goutte diminuant pendant l’évaporation. Cette estimation doit légèrement sur-estimer la vraie différence de température entre l’apex et le substrat car, premièrement, la présence d’un écoulement convectif homogénéise le champ de température et deuxièmement, la densité de flux thermique fourni par le capteur est une mesure moyenne sur la surface de contact. Le calcul considère en effet une homogénéité de la densité de flux thermique sur la surface de mouillage alors que ce n’est pas le cas, la densité de flux thermique étant plus importante au niveau de la ligne triple.

Un phénomène hydrodynamique ?

Les oscillations observées sont interprétées en terme d'instabilité d'onde propagative d'origine thermo-capillaire. Ce mécanisme apparaît donc être uniquement d'origine hydrodynamique. En effet, la condensation de la vapeur d'eau à la surface de la goutte d'éthanol ou encore l'absorption de molécules d'eau présentes dans l'air humide dans l'éthanol sont deux mécanismes qu'il est possible d'exclure.

L'ensemble des expériences a été effectué dans une atmosphère à température ambiante $T_a = 19 \pm 1^\circ\text{C}$ et d'humidité relative $H = 45 \pm 3\%$. Dans cette situation, la vapeur d'eau condense à une température de 7° (température de rosée issue d'un diagramme psychrométrique). Un calcul de conduction de la chaleur à travers la goutte révèle, dans la configuration la moins favorable, c'est-à-dire avec la température du substrat la plus faible ($T_s = 25^\circ\text{C}$), une température de l'apex de 18°C . Le point le plus froid de l'ensemble des expériences est alors largement supérieur à la température de condensation.

Le liquide étant de l'éthanol pur à 99.9 %, des molécules d'eau provenant de l'air humide pourraient être absorbées dans l'éthanol. Ce processus, lié à une énergie d'absorption, pourrait être la cause de ces perturbations thermiques. Ainsi, les mécanismes d'absorption et d'évaporation, à l'origine de ces instabilités, sont comparés à travers leur coefficient de diffusion. La diffusivité de la vapeur d'eau dans l'éthanol liquide $D_{H_2O(g)-C_2H_6O(l)} = 2.58 \times 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et la diffusivité de la vapeur d'éthanol dans l'air $D_{C_2H_6O(g)-air} = 1.46 \times 10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ ont été estimées en utilisant le Perry's Chemical Engineer's Handbook (1999). La comparaison entre ces deux mécanismes montre que l'absorption est largement négligeable puisque $\frac{D_{H_2O(g)-C_2H_6O(l)}}{D_{C_2H_6O(g)-air}}$ est de l'ordre de 10^{-4} .

Ondes hydrothermales

Origine :

Les deux mécanismes étant écartés, ces fluctuations thermiques sont interprétées comme des instabilités thermo-capillaires et plus particulièrement, comme des ondes propagatives dites hydrothermales. Dans la table 4.2 sont reportées les valeurs des différents nombres sans dimension caractéristiques du système, *i.e.* le nombre de Prandlt Pr , le nombre de Bond statique Bo , le nombre de Rayleigh Ra , le nombre de Marangoni Ma et le nombre de Bond dynamique Bd . La faible valeur du nombre de Bond dynamique révèle que les forces thermo-capillaires dominent les forces thermo-gravitaires et donc, que l'évaporation peut-être accompagnée d'instabilités thermo-capillaires telles que les ondes hydrothermales. Le nombre de Bond statique montre d'ailleurs que les forces gravitationnelles jouent un rôle mineur puisqu'elles sont largement dominées par les forces de tension de surface. Ces résultats sont consistants avec les travaux de Garnier (2000) dans lesquels il observe le développement d'ondes hydrothermales au sein d'écoulements thermo-capillaires soumis à un gradient de température horizontale. Il faut noter que ces ondes se développent sans déformation de l'interface (Smith & Davis, 1983b). La configuration expérimentale étudiée la plus proche d'une goutte

correspond à une couche fluide annulaire (dont l'épaisseur est largement inférieure à sa largeur) pour laquelle la température imposée à la paroi intérieure est plus froide que celle de la paroi extérieure. Une goutte en évaporation remplit les deux conditions conduisant au développement d'ondes hydrothermale. Les forces thermo-capillaires sont prédominantes dans l'écoulement et l'interface est soumise à un gradient de température le long de l'interface liquide/air. En effet, en raison de l'évaporation, un gradient de température se développe le long de l'interface entre l'apex (point froid) et la ligne de contact (ligne chaude). L'évaporation d'une goutte permet donc d'auto-générer ces instabilités thermo-convectives. Alors que l'expérience de Garnier (2000) permet d'étudier de manière très contrôlée ces ondes hydrothermales, l'épaisseur de la couche et le gradient de température étant fixés, le cas d'une goutte en évaporation est plus complexe. Le gradient de température à l'interface n'est pas imposé mais généré par l'évaporation. Le problème d'une goutte en évaporation est un problème tridimensionnel avec une interface courbe. La hauteur de la goutte et la longueur de l'interface diminue au cours du temps. Il en résulte une évolution du champ de température. On observe alors une évolution temporelle de ces ondes prorogatives. Enfin, il est à noter qu'au sein d'une goutte, le gradient de température est vertical pour le volume fluide, ce qui impose un gradient le long de l'interface dû à sa courbure. La goutte étant mouillante, le gradient de température par unité de longueur $\Delta T/l$ apparaît d'ailleurs plus important dans la direction verticale au niveau de l'apex que dans le long de l'interface liquide/air.

Nombre	Pr	Bo	Ra	Ma	Bd
Expression	$\frac{\nu}{\alpha}$	$\frac{\rho g h^2}{\gamma}$	$\frac{\beta g \Delta T h^4}{\nu \alpha R}$	$\frac{-\frac{d\gamma}{dT} \Delta T h^2}{\mu \alpha R}$	$\frac{Ra}{Ma}$
Valeur	14	0.20	128	2253	0.056

Table 4.2 – Estimation des nombres sans dimension caractéristiques de l'écoulement dans les conditions du cas de référence : $T_s = 34.5^\circ\text{C}$ et $\Delta T \approx 9\text{K}$.

Dynamiques spatiales et temporelles :

Au cours de l'évaporation d'une goutte, on observe très rapidement la naissance d'un système d'ondes propagatives. Ces ondes se propagent perpendiculairement au gradient de température à l'interface. Ce mécanisme est caractéristique des fluides à grand nombre de Prandtl (Smith & Davis, 1983b). Suivant les conditions expérimentales, différentes dynamiques spatiales peuvent être observées :

- Le motif peut se composer d'un système régulier d'ondes radiales. Celles-ci sont alors espacées avec un angle constant. L'ensemble de ces ondes uniques sont en rotation autour du centre de la goutte. Aucune direction privilégiée n'est cependant observable, ces ondes pouvant se propager dans le zone horaire ou anti-horaire.
- Un autre motif, un peu moins ordonné, peut être observé (Fig. 4.6). Il présente au moins un couple "puits, source". Le motif est alors composé d'ondes droites et d'ondes gauches se propageant à partir de la source vers le puits, où l'on y observe le recouvrement des ondes droites et gauches. La source et le puits possédant une faible extension ortho-radiale, l'ensemble du pourtour de la goutte est envahi d'ondes radiales.

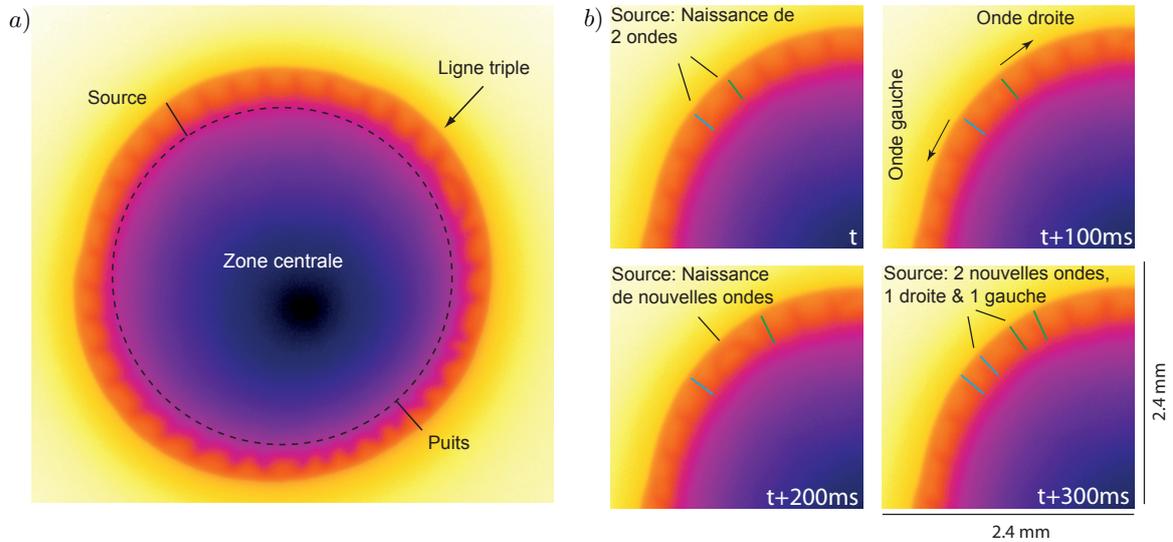


Figure 4.6 – Clichés d’une goutte d’éthanol de rayon initial $R = 2.16$ mm s’évaporant sur un substrat à une température $T_s = 60^\circ\text{C}$. a) Il existe une source qui émet une onde droite et une onde gauche ainsi qu’un puits où les deux ondes se recouvrent. b) Séquence d’images agrandies de la zone source montrant la formation de ces ondes.

Les mêmes dynamiques avaient été observées par Garnier (2000) dans la configuration de couche annulaire. Dans notre cas, les seuils d’apparition, de disparition ou de succession des ces dynamiques spatiales n’ont pu être trouvés en raison de la difficulté du système considéré, le gradient de température à l’interface (non-mesurable) étant généré par l’évaporation et évoluant au cours du temps, tout comme les distances caractéristiques.

A cause de l’évolution du gradient de température à l’interface et de la longueur interfaciale entre l’apex et la ligne triple, on observe une variation du nombre d’ondes hydrothermales N_w au cours du temps. Il est défini, au sens de Sefiane *et al.* (2008), comme le nombre de zones radialement chaudes (ou froides). La figure 4.7 présente une évolution typique de N_w au cours de l’évaporation. Celui-ci décroît clairement suivant une loi de puissance au cours du temps : $N_w \propto t^b$. Cette évolution est confirmée par la linéarité des données lorsque celles-ci sont tracées en échelles logarithmiques. Cette décroissance du nombre d’ondes hydrothermales est consistante avec les mécanismes pilotant cette instabilité. En effet, l’évaporation d’une goutte est accompagnée par une diminution du gradient de température par unité de longueur $\Delta T/l$ en raison principalement de la diminution de la hauteur de la goutte. Il en résulte notamment une diminution du nombre de Marangoni.

On peut souligner, dans cet exemple, la complète disparition des ondes hydrothermales à la moitié de l’évaporation. Cependant, sur la figure 4.7, l’évolution du nombre d’ondes hydrothermales est seulement reportée sur les premiers 35 % de l’expérience. En raison d’une légère perte d’axisymétrie de la goutte et de la possible présence de mouvements saccadés de la ligne triple pendant sa récession, il ne devient plus possible, au bout d’un certain temps, de clairement distinguer ces ondes malgré leur existence.

Sefiane *et al.* (2008) rapportent, dans leur étude, une décroissance linéaire de N_w pour une configuration similaire avec une ligne triple accrochée durant l'ensemble de l'évaporation. Nous observons pourtant clairement, lorsque la ligne de contact est accrochée (premiers 15 % de l'expérience), une évolution en loi de puissance du nombre d'ondes hydrothermales. La différence de résultats entre les deux études provient du temps pour lequel l'évolution est considérée. Alors que Sefiane *et al.* (2008) regardent l'évaporation sur de courtes périodes (typiquement 20s selon Moffat (2010)), nous observons son évolution sur la globalité de l'évaporation.

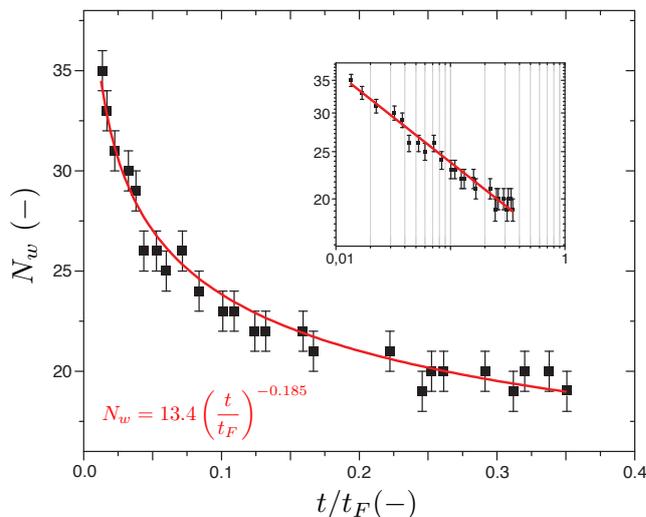


Figure 4.7 – Décroissance de N_w au cours du temps t/t_F pour une goutte d'éthanol s'évaporant avec un rayon de mouillage initiale de $R_0 = 2.34$ mm sur un substrat à une température $T_s = 39.5^\circ\text{C}$. Insert : courbe log-log.

Influence de la taille de goutte et de la température de substrat :

Les ondes hydrothermales étant d'origine thermo-capillaire, elles sont caractérisées par le nombre de Marangoni thermique. On s'attend alors à ce que ces instabilités soient influencées par la taille de la goutte et la température du substrat. On remarque, en effet, sur la figure 4.8, que le nombre d'ondes hydrothermales croît avec la taille de la goutte. Une augmentation du volume entraîne une hausse du gradient de température et de la hauteur de goutte. Il en résulte une augmentation du nombre de Marangoni et donc des forces motrices thermo-capillaires. Les estimations des nombres de Marangoni pour ces trois cas sont fournies dans la légende de la figure 4.8. De la même manière, une augmentation de la température du substrat pour une goutte de même géométrie provoque une augmentation du nombre de Marangoni. En effet, une hausse de la température du substrat s'accompagne d'une baisse de la viscosité, d'une baisse de la diffusivité thermique, et d'une augmentation du gradient de température. En conséquence, on observe une augmentation du nombre d'ondes hydrothermales avec la température du substrat. Il est à noter que les ondes sont de plus en plus marquées avec la hausse de la température du substrat. L'activité thermique et l'amplitude ces ondes sont donc plus importantes.

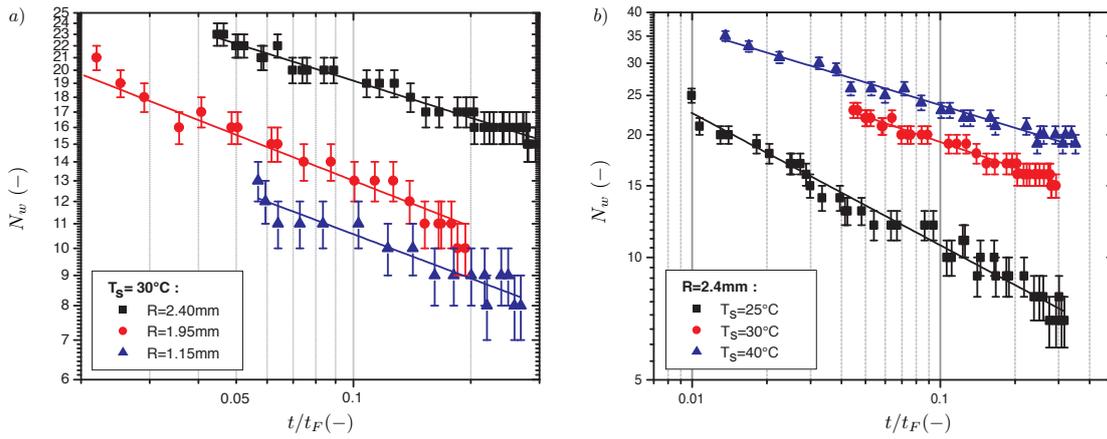


Figure 4.8 – Influence de la taille d’une goutte (a) et de la température du substrat (b) sur le nombre d’ondes hydrothermales. Les rayons de mouillage, hauteurs et nombres de Marangoni initiaux sont respectivement de $R = [1.15 ; 1.95 ; 2.4]$ mm, $h = [0.18 ; 0.60 ; 0.80]$ mm et $Ma = [860 ; 1360 ; 2490]$ pour la figure (a). Les températures de substrat et les nombres de Marangoni sont respectivement de $T_s = [25 ; 32 ; 40]$ °C et $Ma = [1484 ; 2490 ; 4250]$ pour la figure (b).

Une caractérisation difficile :

Une caractérisation plus en profondeur de ces ondes hydrothermales durant l’évaporation d’une goutte paraît difficile en raison du système lui-même. En effet, le gradient de température n’est pas imposé comme dans un système classique. Celui-ci est provoqué par la nature même de l’évaporation et il évolue au cours du temps. De la même manière, le volume du système et donc les longueurs caractéristiques décroissent au cours de l’évaporation. Tous cela rend difficile l’estimation expérimentale de seuil d’instabilité. Une autre difficulté provient de la méthode de visualisation. Cet outil a permis de mettre en évidence le développement d’ondes hydrothermales au cours de l’évaporation d’une goutte. Cependant, l’utilisation d’une caméra infrarouge dans le cas de fluides semi-transparents à interface courbe évoluant au cours du temps ne permet pas d’obtenir facilement des données quantitatives. La caméra mesure un flux thermique radiatif provenant de la scène thermique intégré sur une épaisseur. Il en résulte que le champ de température fourni par les logiciels commerciaux dans cette configuration est biaisé. Les gradients de températures et les amplitudes d’ondes mesurés par la caméra sont perturbés par l’ensemble de la scène thermique. Un premier modèle pour remonter à des températures “vraies” sera présenté dans la partie 4.5.2. Enfin, une dernière difficulté provient du substrat utilisé. La dynamique de la ligne triple de l’éthanol sur ce substrat est compliquée, celle-ci étant d’abord accrochée puis en récession durant la majorité de l’évaporation. La dynamique de récession de la ligne triple n’étant pas propre, elle engendre une perte d’axisymétrie de la goutte et une déstabilisation de ces ondes cassant le caractère ordonné du motif. L’utilisation d’un substrat octroyant un accrochage de la ligne triple sur la majeure partie de l’évaporation aurait rendu l’étude de ces ondes plus aisée. Malheureusement, cette étude a été réalisée avant les connaissances permettant de contrôler les propriétés de notre substrat.

4.3.2 Comparaison entre les fluides

Quelques expériences ont été réalisées avec d'autres fluides. Les figures 4.9, 4.10 et 4.11 présentent des séquences d'images infrarouges obtenues lors de l'évaporation de gouttes, respectivement, d'éthanol, de méthanol et de FC-72. Les propriétés thermophysiques de ses fluides sont fournies à la table 4.1.

L'évaporation d'une goutte de méthanol génère, tout comme l'éthanol, le développement d'ondes hydrothermales. On remarque cependant, que dans des conditions identiques, le nombre d'ondes hydrothermales et leur vitesse de rotation sont plus importants dans la cas du méthanol. Ces deux fluides, ayant la même tension de surface, possèdent la même géométrie. La masse volumique, la capacité thermique et la conductivité thermique sont aussi identiques. Par contre, l'enthalpie de vaporisation du méthanol est plus importante. Il en résulte le développement d'un plus grand gradient de température dans les mêmes conditions. A cela s'ajoute un nombre de Prandtl et une viscosité plus faible. Les forces thermo-capillaires pilotant ces instabilités sont alors plus importantes dans la cas du méthanol, le nombre de Marangoni étant plus grand.

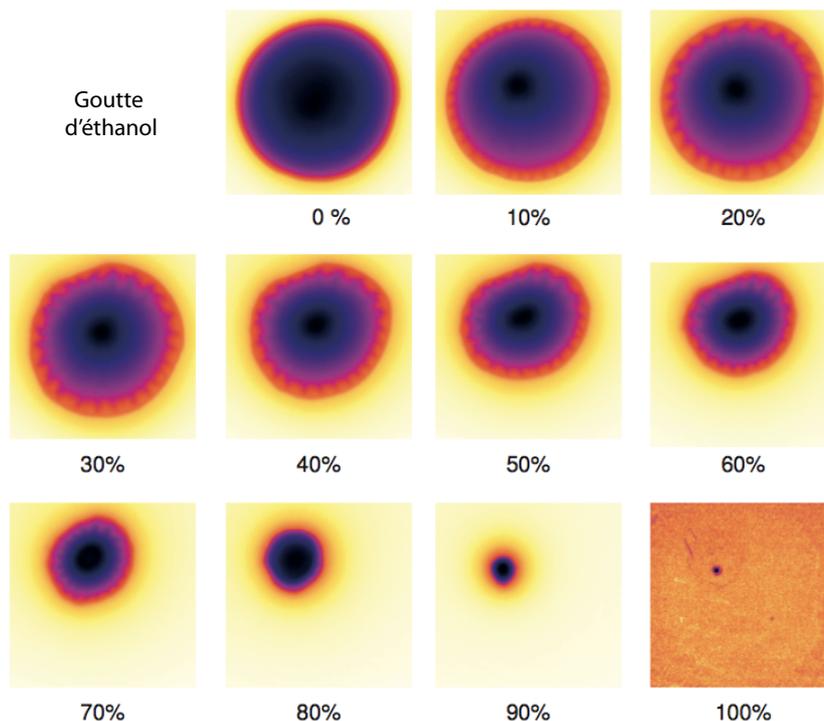


Figure 4.9 – Séquence d'images infrarouges lors de l'évaporation d'une goutte d'éthanol de rayon de mouillage initiale $R_0 = 2.2$ mm sur un substrat à une température $T_s = 46^\circ\text{C}$.

L'évaporation d'une goutte de FC-72 révèle un motif différent. L'instabilité pour ce fluide s'apparente à des cellules de Marangoni. On observe des cellules de taille importante au niveau du centre de la goutte, où l'épaisseur est la plus grande. La taille caractéristique de ces cellules décroît lorsque l'on se rapproche de la ligne triple à cause de la diminution de l'épaisseur de couche. La dynamique temporelle de ce pattern est

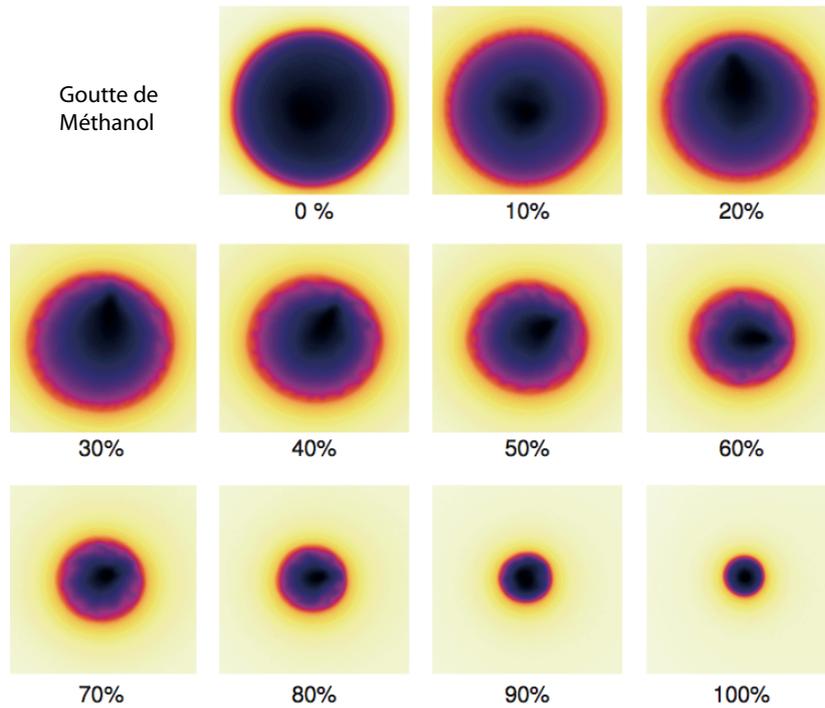


Figure 4.10 – Séquence d’images infrarouges lors de l’évaporation d’une goutte de méthanol de rayon de mouillage initiale $R_0 = 2.9$ mm sur un substrat à une température $T_s = 44^\circ\text{C}$.

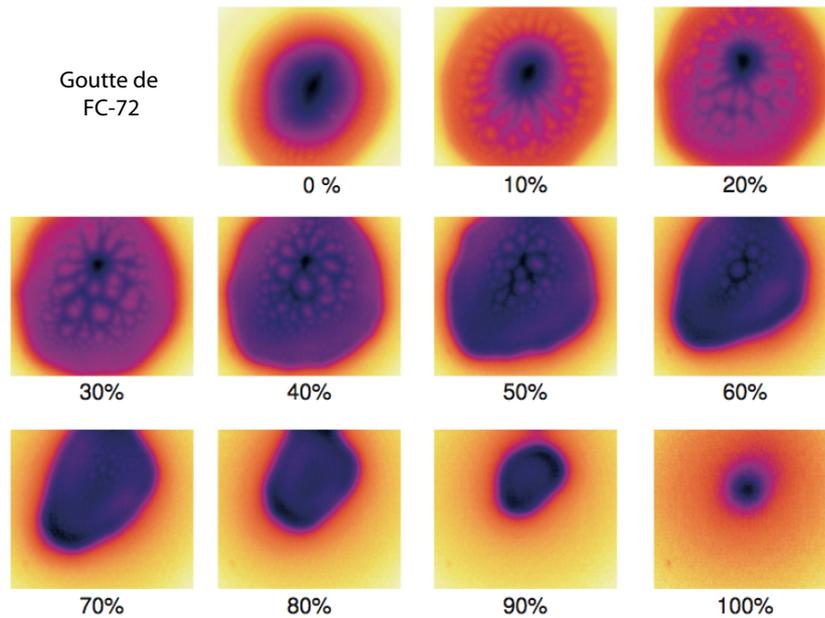


Figure 4.11 – Séquence d’images infrarouges lors de l’évaporation d’une goutte de FC-72 de rayon de mouillage initiale $R_0 = 3.8$ mm sur un substrat à une température $T_s = 51^\circ\text{C}$.

complexe, l'évaporation étant très rapide en raison d'une faible enthalpie de vaporisation. Cependant, on peut remarquer que ce motif de cellules se réorganise au cours de l'évaporation avec la diminution de l'épaisseur puisque la taille des cellules diminue et par conséquent, le nombre de cellules augmente au cours du temps. Il est à noter que la tension de surface de ce fluide est plus faible pour le FC-72 que pour l'éthanol et le méthanol. L'évaporation d'une goutte de FC-72 s'apparente à l'évaporation d'une couche de fluide avec une interface courbée.

4.4 Conclusion

L'observation de fluides volatiles dans le domaine infrarouge révèle le développement de motifs thermiques non-axisymétriques. A ce jour, de tels motifs ne sont pas encore prédits théoriquement et numériquement dans le cas d'une goutte en évaporation. Ils sont interprétés comme des instabilités thermo-capillaires, les nombres de Bond dynamiques rencontrés étant largement inférieurs à l'unité. En effet, l'évaporation provoque le développement d'un gradient de température au sein d'une goutte à cause de la non-uniformité du flux d'évaporation à l'interface, de l'enthalpie de vaporisation et de la variation radiale du parcours conductif. Il en résulte le développement d'instabilités thermo-capillaires. L'évaporation d'une goutte auto-génère ces motifs thermo-capillaires.

L'évaporation d'une goutte de FC-72 met en évidence un motif composé de cellules de Marangoni alors que celles d'éthanol et de méthanol dévoilent le développement d'un système d'ondes propagatives appelées ondes hydrothermales. Dans cette étude, nous nous sommes principalement focalisés sur le cas de l'éthanol. Son motif est composé d'ondes radiales se propageant perpendiculairement au gradient de température à l'interface liquide/air, *i.e.* de manière orthoradiale. Différentes dynamiques spatiales ont pu être dévoilées. Le système peut être composé d'ondes uniques se propageant sans direction privilégiée ou il peut posséder au moins un couple "source-puits". Dans ce dernier cas, la source donne naissance à une onde gauche et une onde droite qui vont se propager et se recouvrir au sein du puits. Dû au processus d'évaporation, le volume et donc les longueurs caractéristiques de la goutte diminuent. A cela s'accompagne une décroissance du gradient de température. Il en résulte une diminution du nombre d'ondes hydrothermales au cours du temps. Les expériences révèlent que la décroissance du nombre d'ondes hydrothermales suit une loi de puissance. Ce nombre d'ondes hydrothermales, l'amplitude et la vitesse de ces ondes apparaissent être influencés par de nombreux paramètres parmi lesquels nous avons pu mettre en évidence : l'enthalpie de vaporisation, la taille de la goutte, la température du substrat.

La caméra infrarouge a été utilisée ici de manière qualitative en raison de la complexité de la scène thermique. Nous avons discuté de la difficulté de l'interprétation infrarouge ainsi que de la difficulté d'obtenir d'une température "vraie". Dans la partie suivante, nous présentons un premier modèle permettant à partir de champs de température apparent corps noir d'une goutte de déterminer une température plus réaliste.

L'ensemble des études numériques de la littérature a mis en lumière le développement de rouleaux thermo-convectifs axisymétriques au sein d'une goutte en évaporation. Nous présentons également des premiers résultats numériques révélant la richesse de l'hydrodynamique générée par l'évaporation et l'existence de modes instables.

4.5 Perspectives

4.5.1 Etude Numérique

en collaboration avec Marc Médale

Des premières simulations numériques 3D d'une goutte sessile en évaporation ont été réalisées avec un code thermo-hydraulique de recherche développé au laboratoire, le code MARCUS. Celui-ci est orienté vers la simulation de problèmes de convection naturelle et de convection mixte. Le modèle est basé sur les équations de Navier-Stokes incompressibles couplées à l'équation de l'énergie. L'approximation de Boussinesq est appliquée, *i.e.* le coefficient de dilatation volumique β est constant. En première approximation, la masse volumique et la tension de surface sont considérées comme variant linéairement avec la température suivant les équations 4.1 et 4.3. En revanche, la viscosité, la capacité et la conductivité thermique ne dépendent pas de la température. Pour cette étude, l'évaporation est prise en compte par une condition limite thermique au niveau de l'interface liquide/gaz qui inclue la chaleur latente de vaporisation L_v suivant la relation (Doumenc *et al.*, 2010) :

$$\frac{\partial T_l}{\partial n} = -B_i(1 + T_l) \quad (4.13)$$

où T_l désigne la température de la phase liquide. B_i est le nombre de Biot exprimé $B_i = \frac{H_{th}d}{\lambda}$ où d est le diamètre de la goutte, λ la conductivité thermique et H_{th} un coefficient d'échange généralisé tenant compte de l'échange convectif et de l'évaporation :

$$H_{th} = h_{th} + L_v \frac{\partial Q}{\partial T} \quad (4.14)$$

h_{th} est le coefficient d'échange convectif, Q le flux d'évaporation et T la température.

Le but de cette étude est de rechercher l'existence des valeurs des paramètres de contrôle pour lesquels des solutions non axisymétriques apparaîtraient. Pour ces calculs préliminaires, l'hypothèse du temps figé ("frozen time") pour laquelle la géométrie n'évolue pas a été appliquée, ce qui permet de rechercher les différentes branches d'états stationnaires avec une méthode de continuation asymptotique numérique (Medale & Cochelin, 2009).

Nous avons simulé l'évaporation d'une goutte d'éthanol d'un volume $V = 5.48 \mu\text{L}$ sur un substrat en Téflon. La goutte possède alors une géométrie de calotte sphérique avec un rayon $R = 2.15 \text{ mm}$, une hauteur $h = 0.72 \text{ mm}$ et un angle de contact $\theta = 39^\circ$. Le rapport d'aspect de cette goutte h/d est alors de 0.3. Les calculs sont effectués pour un nombre de Bond dynamique de 0.13.

Le diagramme de bifurcation obtenu dans ces conditions est présenté sur la figure 4.12 où sont reportés en abscisse le paramètre de continuation $B_i \propto Q$ et en ordonnée la

racine carrée de l'énergie cinétique au sein de la goutte $\sqrt{E_c} \propto v$, v désignant la vitesse moyenne de l'écoulement interne à la goutte. Ce paramètre $\sqrt{E_c}$ traduit donc l'intensité de l'écoulement généré par le débit d'évaporation. Le diagramme contient une branche fondamentale, composée de solutions axisymétriques (branche 0) et plusieurs branches bifurquées, formées de solutions non axisymétriques (branches 1 et 2).

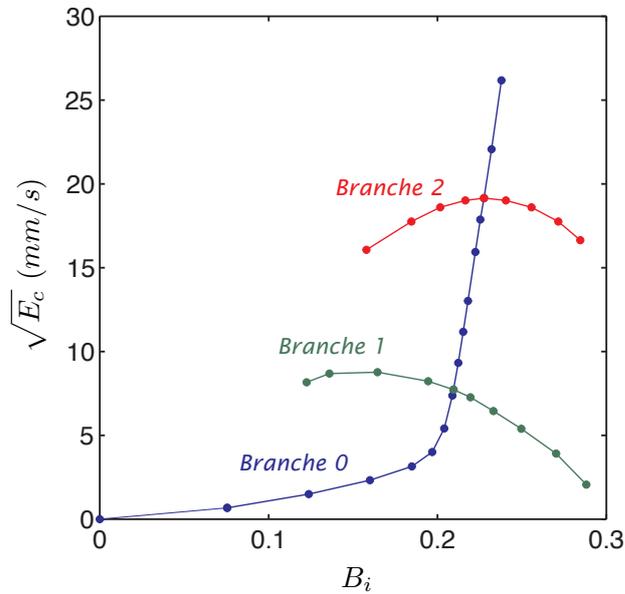


Figure 4.12 – Diagramme de bifurcation pour une goutte d'éthanol de rapport d'aspect $h/d = 0.3$ et un nombre de Bond $B_d = 0.13$. Le diagramme contient une branche fondamentale composée de solutions axisymétriques (branche 0) et plusieurs branches bifurquées, formées de solutions disymétriques (branches 1 et 2).

L'écoulement de base (branche 0) est composée de deux tores concentriques. Les champs de vitesse et de température possèdent une structure axisymétrique. La figure 4.13-a montre que cet écoulement est formé de deux rouleaux co-rotatifs. Un rouleau de taille importante est situé à proximité de la ligne de contact. Celui-ci est dirigé vers l'intérieur de la goutte au niveau de l'interface liquide/air. L'écoulement est alors orienté par le gradient de température, témoignant de son origine liée aux forces de Marangoni. Le mouvement de ce rouleau est transmis au rouleau central par la viscosité du fluide.

Les champs de température et les trajectoires de l'écoulement présentés sur les figures 4.13-b et -c, 4.14 témoignent de l'existence d'écoulements instables (branches 1 et 2). On observe sans ambiguïté une perte de symétrie au sein du motif. La structure de l'écoulement est toujours composée de deux rouleaux co-rotatifs. La représentation du champ de température (Fig. 4.14) révèle une augmentation du désordre au sein du motif avec l'intensité de l'évaporation. En effet, alors que la solution de la branche 1 contient deux plans de symétrie azimutaux, la solution de la branche 2 n'en possède plus qu'un. Pour ces valeurs des paramètres, la solution stationnaire perd sa stabilité, et une solution instationnaire y apparaîtra. Un calcul instationnaire devrait alors mettre en évidence des mouvements azimutaux, prélude probable aux ondes hydrothermales.

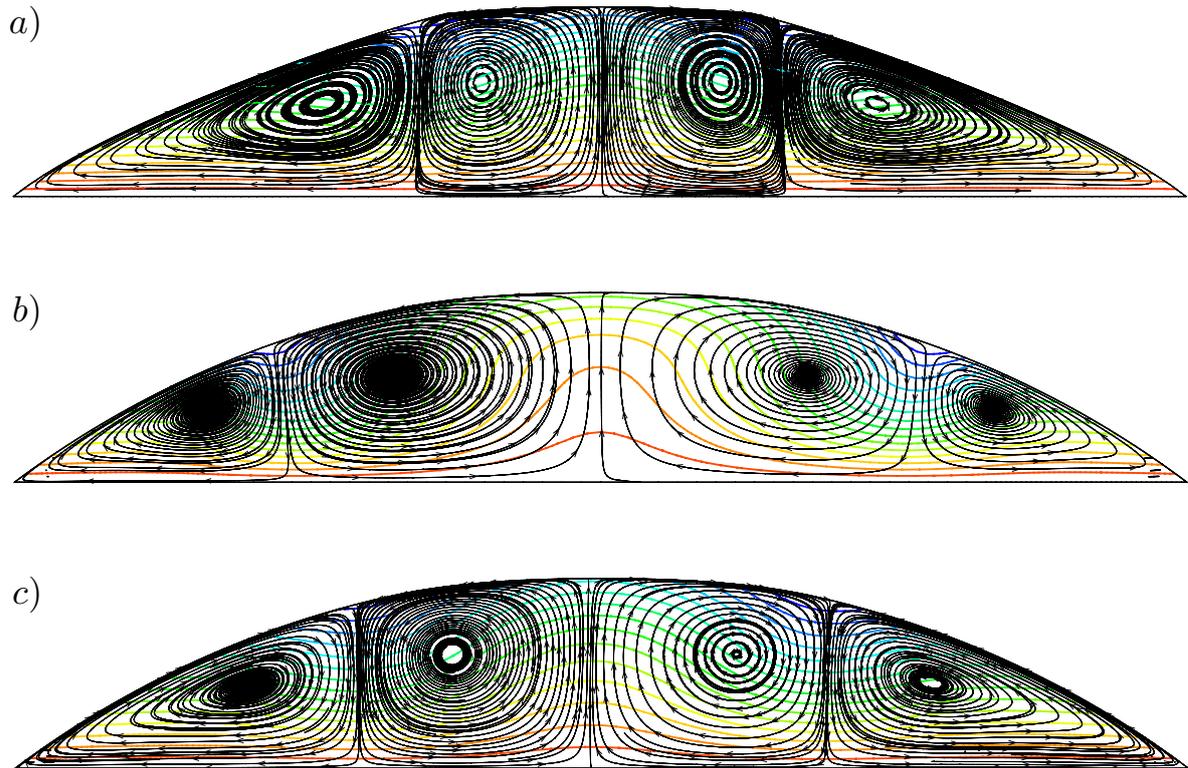


Figure 4.13 – Trajectoires et isothermes dans un plan de coupe diamétrale d’une goutte dont la solution de l’écoulement appartient à la branche 0 (a), à la branche 1 (b), à la branche 2 (c). L’échelle des isothermes est différente pour chaque solution.

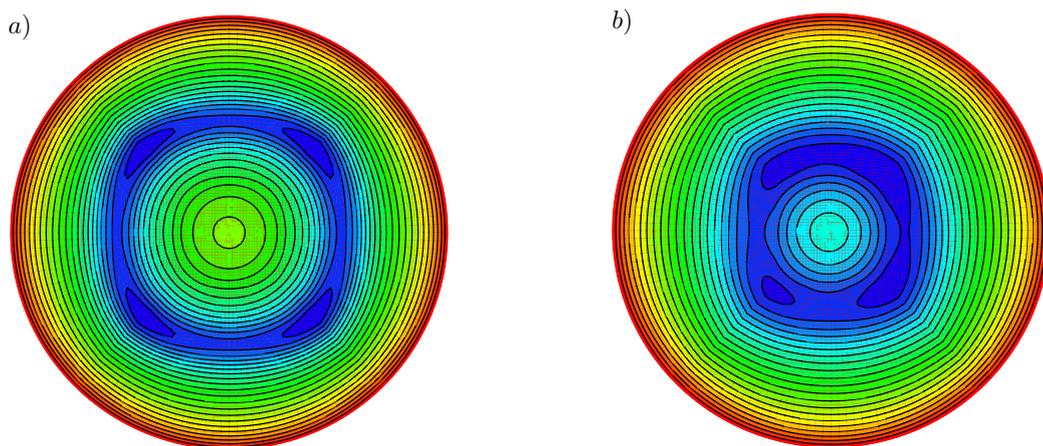


Figure 4.14 – Champ de température vue d’en haut pour une goutte dont la solution de l’écoulement appartient à la branche 1 (a), à la branche 2 (b). L’échelle des isothermes est différente pour chaque solution.

4.5.2 Champ de température en collaboration avec Fabrice Rigollet

Les images infrarouges précédemment présentées possédaient une échelle de températures apparentes corps noir ($\epsilon = 1$). Nous avons mentionné à la partie 4.2.4 que la mesure de température d'un système composé d'une goutte de fluide semi-transparent en évaporation était compliquée à cause de l'ensemble des paramètres à prendre en compte, les logiciels commerciaux n'ayant pas été développés pour ce genre de configuration. Nous présentons ici un premier modèle permettant de remonter à une température plus réaliste que celle fournie par la caméra. La figure 4.15 présente l'ensemble des sources de rayonnement provenant de la scène thermique radiative.

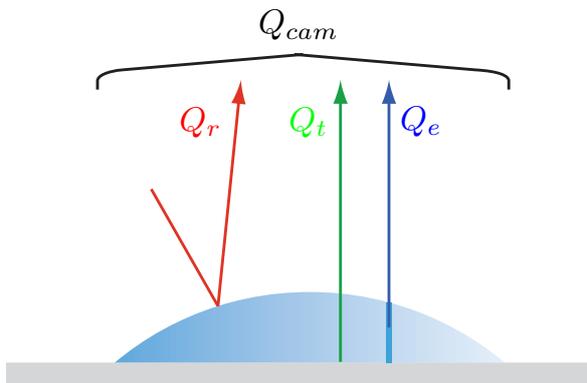


Figure 4.15 – Modélisation de la scène thermique radiative.

La caméra mesure dans sa gamme spectrale $\Delta\lambda = 3 - 5 \mu\text{m}$ le flux radiatif partant de la scène thermique qu'elle convertit en une température apparente corps noir T_{cam} grâce à sa courbe d'étalonnage. On rappelle que le flux total émis par le corps noir dans tout le spectre est donné par la loi de Stephan-Boltzmann :

$$Q_{cam}^{\circ} = \sigma T_{cam}^4 \quad (4.15)$$

où Q est le flux radiatif en $W.m^{-2}$ et σ la constante de Stephan-Boltzmann égale à $5.67 \times 10^{-8} W.m^{-2}K^{-4}$.

Le rayonnement arrivant à la caméra infrarouge possède différentes origines. On retrouve :

- le flux émis par la goutte Q_e à la température \bar{T}
- le flux réfléchi par la goutte Q_r venant de l'environnement à la température T_a
- le flux transmis par la goutte Q_t venant du substrat à la température T_s

Le flux radiatif mesuré par la caméra infrarouge est donc la somme des différentes sources de rayonnement venant d'être décrites, *i.e.*

$$Q_{cam} = Q_e(\bar{T}) + Q_r(T_a) + Q_t(T_s) \quad (4.16)$$

On peut faire correspondre à Q_{cam} une température apparente corps noir grâce à la courbe d'étalonnage et ainsi ré-écrire l'équation 4.16 en fonction des différentes températures mises en jeu :

$$\sigma T_{cam}^4 = E \sigma \bar{T}^4 + R \sigma T_a^4 + T \sigma T_s^4 \quad (4.17)$$

où E, R et T sont les facteurs d'émission, de réflexion et de transmission.

En considérant :

- le fluide et le substrat comme étant des corps gris, *i.e.* que leurs propriétés sont indépendantes de la longueur d'onde λ
- le fluide comme étant une lame (à faces lisses et parallèles) de milieu semi-transparent isotherme à la température \bar{T} posée sur un substrat supposé noir ($\epsilon_s = 0.95 \sim 1$) à la température T_s et entouré d'un environnement noir à la température T_a
- l'épaisseur du fluide suffisamment grande devant la longueur d'onde des rayons considérés pour négliger les phénomènes d'interférence de ces rayons entre eux (Siegel & Howell, 2002)

il est possible de simplifier les expressions des coefficients E, R et T provenant de Huetz-Aubert & Klarsfeld (1995); Siegel & Howell (2002) comme suit :

$$E = (1 - \rho_i)(1 - \tau) \quad (4.18)$$

$$R = \rho_i \quad (4.19)$$

$$T = (1 - \rho_i) \tau \quad (4.20)$$

où τ est la transmittivité de l'épaisseur de fluide et ρ_i la réflectivité de l'interface air/fluide. Cette expression du facteur d'émission est cohérente avec l'expression de l'émissivité formulée dans la partie 4.2.4 puisque si on annule les réflexions parasites aux interfaces, on retrouve $E = \epsilon = 1 - \tau$.

En utilisant les équations 4.17, 4.18, 4.19 et 4.20, la température apparente corps noir de la caméra s'exprime :

$$T_{cam}^4 = (1 - \rho_i)(1 - \tau) \bar{T}^4 + \rho_i T_a^4 + (1 - \rho_i) \tau T_s^4 \quad (4.21)$$

Cette formulation vérifie bien les deux situations limites suivantes :

- Lorsque la goutte est entièrement transparente ($\tau = 1$ et $\rho_i = 0$), la caméra mesure la température du substrat : $T_{cam} = T_s$.
- Lorsque celle-ci est opaque ($\tau = 0$), la caméra mesure le flux émis par la surface de la goutte et une réflexion du flux environnant sur cette interface. En effet, dans ce cas, $T_{cam}^4 = (1 - \rho_i) \bar{T}^4 + \rho_i T_a^4$, expression classique pour un corps opaque entouré d'un environnement noir uniforme.

Pour une goutte semi-transparente, la température moyenne d'une épaisseur de fluide est obtenue par inversion de l'équation 4.21 :

$$\bar{T} = \sqrt[4]{\frac{1}{(1 - \rho_i)(1 - \tau)} (T_{cam}^4 - \rho_i T_a^4 - \tau(1 - \rho_i)T_s^4)} \quad (4.22)$$

soit

$$\bar{T} = \sqrt[4]{\frac{1}{(1 - \rho_i) \epsilon} (T_{cam}^4 - \rho_i T_a^4 - (1 - \epsilon)(1 - \rho_i)T_s^4)} \quad (4.23)$$

en utilisant que $\epsilon = 1 - \tau$.

Afin de pouvoir calculer cette température “vraie” à partir de la température apparente corps noir, il est donc nécessaire de connaître les propriétés d’émission et de réflexion des différents milieux. La réflectivité ρ_i de l’interface éthanol/air a été caractérisée avec un spectrophotomètre (FTIR NICOLET Nexus 560) en utilisant la méthode de la sphère intégrante. Cette mesure révèle que ρ_i varie faiblement sur la gamme spectrale 3-5 μm et que sa valeur maximale est égale à 0.02. Nous choisissons cette valeur particulière pour ρ_i . L’émissivité ϵ de l’éthanol a été précédemment présentée dans les parties 4.2.2 et 4.2.4. L’émissivité d’un fluide semi-transparent varie avec l’épaisseur du fluide. Dans le cas d’un goutte, l’interface étant courbe, on observe une diminution radiale de l’épaisseur. Ainsi, afin de remonter à une température moyenne “vraie”, il est nécessaire de discrétiser radialement la goutte. A chaque élément est attribué une émissivité correspondant à sa hauteur moyenne, considérant que la variation de l’émissivité de l’éthanol avec la hauteur de fluide e évolue suivant $\epsilon(e) = 1 - \exp(-1.85 \times e)$. Cette loi a été déduite par régression linéaire de la courbe fournie sur la figure 4.3.

La figure 4.16 présente le profil de température apparente corps noir (“profil brut”) ainsi que celui corrigé en utilisant cette modélisation. On constate une différence importante du profil de température avec cette correction. Premièrement, la température de la ligne triple se rapproche de la température imposée au substrat. Ce point est encourageant quant à la validité du modèle. Deuxièmement, le gradient radial de température augmente fortement avec la correction. Il est à noter que cette température corrigée en un point, pour un milieu semi-transparent, correspond à la température moyenne d’un élément sur son épaisseur. Pour l’instant, seul des profils radiaux ont été corrigés à différents instants pour pouvoir suivre l’évolution du gradient pendant l’évaporation. Les étapes suivantes consistent à automatiser cette correction pour avoir un champ de température à un instant et son évolution au cours du temps. Ce dernier point est complexe dans les expériences présentées à cause de la récession de la ligne de contact. Des expériences avec une ligne triple accrochée sont nécessaires pour une étude complète de l’évolution du champ de température. Cependant, les premiers résultats montrent, sur la période où la ligne triple est accrochée, une diminution du gradient de température au cours de l’évaporation. De plus, les oscillations thermiques sont clairement observées au voisinage de la ligne de contact (sur la partie radiale comprise entre 1.9 et 2.4 mm), la correction provoquant une augmentation de l’amplitude de ces variations thermiques.

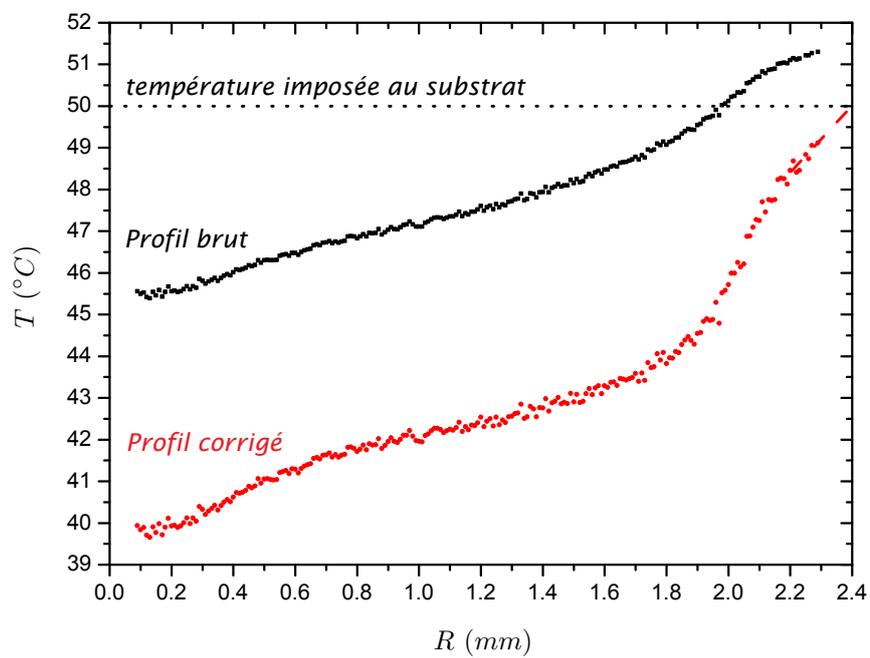


Figure 4.16 – Profil de température d’une goutte de rayon 2.4 mm reposant sur un substrat à une température de 50°C. Ce profil correspond aux premiers instants après la phase de mise en température de la goutte.

Deuxième partie

Gouttes de fluides complexes

Chapitre 5

Evaporation d'une goutte de sang

Sommaire

5.1	Introduction	114
5.2	Composition et propriétés physiques du sang	121
	Composition du sang	121
	Rhéologie du sang	122
	Tension de surface et mouillabilité	123
5.3	Système et méthodes expérimentales	124
5.4	Résultats expérimentaux et discussions	126
5.4.1	Description générale	126
5.4.2	Hydrodynamique et front de compaction	129
	Développement d'un écoulement	129
	Formation d'un front de compaction radial	131
5.4.3	Dynamique de séchage et transition Sol-Gel	132
	Temps caractéristiques du problème	135
	Modèle d'évaporation	136
	Influence de la taille de la goutte	137
5.4.4	Evolution géométrique et dépôt final	138
5.4.5	Formation d'un motif de craquelures	139
	Nucléation de fractures	140
	Propagation de fractures	143
	Délamination	144
5.4.6	Influence de la mouillabilité	146
5.5	Conclusion	149

Au cours de cette thèse, nous nous sommes aussi intéressés à l'évaporation de gouttes de fluides complexes. Les fluides complexes sont définis comme des fluides possédant une rhéologie non-linéaire dite "non-newtonienne" en contraste avec les fluides purs usités dans la première partie de cette thèse qui avaient une rhéologie linéaire dite "newtonienne". Le fluide considéré dans cette étude est plus particulièrement connu sous l'appellation de suspension de particules, c'est-à-dire un fluide possédant en son sein des particules en suspension d'une échelle de longueur caractéristique

supérieure à celle des particules constitutives de la phase continue. Le fluide étudié est aussi un fluide biologique puisqu'il s'agit du sang humain.

Comment s'évapore une goutte de sang reposant sur une surface ? Les mécanismes d'évaporation sont-ils identiques aux mécanismes rencontrés lors de l'évaporation de fluides newtoniens ? Existe-t-il des différences dues à la présence de particules en suspension ? A quel point ce fluide biologique se rapproche-t-il de l'évaporation d'une goutte de suspension colloïdale modèle ? La physique permet-elle d'appréhender l'ensemble des mécanismes agissant lors de l'évaporation ? Quelle est l'influence de la biologie ?

Ce chapitre tentera de répondre à ces interrogations qui proviennent d'un constat quant à la littérature. Plusieurs études se sont intéressées au séchage de fluides biologiques afin de montrer sa potentielle utilisation en tant que diagnostic médical. Par contre, très peu d'auteurs ont tenté de comprendre et d'explicitier la physique du phénomène. Nous présenterons donc dans ce chapitre les différents mécanismes et étapes décelés durant l'évaporation de ce fluide complexe biologique. Ceci permettra de montrer la complexité et la richesse des mécanismes se développant durant le séchage ; mécanismes se situant au confluent de trois domaines : l'évaporation de goutte, la rhéologie des fluides complexes et, d'une manière plus large, la biologie. Les observations et résultats présentés dans ce chapitre proviennent en partie de résultats contenus dans les articles suivants dont les copies sont fournies en annexe (respectivement annexe E, F et G) : "Pattern formation in drying drops of blood" publié dans *Journal of Fluid Mechanics* (Brutin, Sobac, Loquet & Sampol, 2011a), "Structural and evaporative evolutions in desiccating sessile drops of blood" publié dans *Physical Review E* (Sobac & Brutin, 2011a) et "Influence of substrat nature on the evaporation of a sessile drop of blood" publié dans *Journal of Heat Transfer* (Brutin, Sobac & Nicloux, 2012). Nous commençons ce chapitre par une introduction sur l'évaporation de fluides complexes avant d'explicitier le principe des expériences ainsi que les principales propriétés physiques du sang nécessaires à la compréhension des phénomènes mis en jeu.

5.1 Introduction

L'évaporation de suspensions de particules est un système très intéressant permettant la formation de motifs. Lors du séchage de tels systèmes, le solvant s'évapore. Il en résulte une auto-organisation des particules alors disposées sur une surface amenant à la formation d'un motif final. Ce sujet a suscité l'engouement de nombreux scientifiques depuis un peu de plus de vingt ans et les premiers travaux de Deegan *et al.* (1997). Cette problématique a ainsi fait l'objet de nombreuses études due au caractère récent du sujet mais aussi à cause des nombreuses applications qui en découlent. Les mécanismes agissant lors de l'évaporation d'une goutte de suspension de particules jouent un rôle important dans les domaines de l'impression, des dépôts de surfaces et des structurations de surfaces (Boneberg *et al.*, 1997; Kim *et al.*, 2006; Park & Moon, 2006). Ils interviennent aussi en génomique avec le séquençage ADN (Jing *et al.*, 1998) ou encore dans la fabrication de nouveaux systèmes électriques et optiques (Ondarçuhu & Joachim, 1998; Kawase *et al.*, 2001). Cette introduction ne se veut pas une revue

exhaustive de la littérature mais plutôt une brève présentation des principaux travaux se rapprochant de notre étude.

Les premières études conduites par Deegan *et al.* (1997; 2000) sur ce sujet ont mis en évidence une accumulation des particules près de la ligne de contact amenant à la formation d'un motif en forme d'anneau. Ce motif est plus largement connu dans la littérature sous l'appellation "coffee stain effect" par analogie avec le motif final que laisse apparaître une goutte de café après son séchage (Fig. 5.1-a et -g). La formation de ce motif est expliquée à partir de la non-uniformité du flux d'évaporation à l'interface ; le flux d'évaporation étant bien plus important à proximité de la ligne de contact en situation de mouillage partiel comme le montre la figure 1.8-a. Ainsi, lorsque la ligne de contact est accrochée, le profil d'évaporation conduit au développement d'un écoulement radial dirigé vers la ligne de contact afin de compenser la perte de liquide engendrée par l'évaporation. Ce flux transporte alors les particules du centre de la goutte vers la périphérie où elles s'accumulent en formant un motif annulaire. Cet accroissement de la concentration de particules près de la ligne triple possède un effet identique à une augmentation des imperfections de surface au voisinage de la ligne de contact provoquant une accentuation de l'accrochage de cette dernière. Ce transport de particules est alors responsable d'un auto-accrochage de la ligne de contact durant la quasi-totalité de l'évaporation.

L'obtention d'un dépôt homogène est d'un intérêt capital pour de nombreuses applications telles que le contrôle des propriétés optiques des surfaces (Grabar *et al.*, 1995; Salgueiriño-Maceira *et al.*, 2003), la fabrication de cristaux photoniques (Vlasov *et al.*, 2001), la réalisation de dépôts de surfaces (Sun *et al.*, 2003; Masuda *et al.*, 2003), la réalisation de matériels électroniques et photovoltaïques (Hoth *et al.*, 2008; Walther *et al.*, 2009)... La complexité des interactions mises en jeux rend cependant l'obtention d'un tel dépôt très difficile (El Dediwi *et al.*, 1995). Les mécanismes naturels, décrits par Deegan *et al.*, intervenant lors de l'évaporation d'une goutte colloïdale en mouillage partiel agissent donc à l'encontre de l'uniformité d'un dépôt.

Par conséquent, de nombreux efforts ont été menés suite aux travaux de Deegan *et al.* pour comprendre de manière plus précise les mécanismes fondamentaux influençant la formation de motifs et ainsi contrôler la déposition du soluté. Le "coffee stain effect" montre de prime abord que la formation d'un dépôt est étroitement liée à la dynamique de la ligne triple ainsi qu'à l'hydrodynamique interne puisque l'écoulement transporte les particules. La présence d'un gradient de température le long de l'interface entraîne une modification de l'écoulement avec le développement d'une instabilité de type Marangoni thermique dont la direction de l'écoulement est influencée par le ratio des conductivités thermiques liquide/substrat (Ristenpart *et al.*, 2007). L'addition de surfactant a aussi révélée la formation de morphologies de dépôt différentes dues à la modification de l'écoulement interne sous l'effet du développement d'un écoulement de type Marangoni solutal (Nguyen & Stebe, 2002; Kajiyama *et al.*, 2009a). Des structures en réseau de cellules hexagonales ont par exemple été formées par ces écoulements comme l'illustre la figure 5.1-b. L'écoulement étant une conséquence du flux d'évaporation se développant à l'interface de la goutte, l'hydrodynamique interne dépend de la mouillabilité qui modifie le profil de flux de masse à l'interface (Pauchard & Allain, 2003c; Kuncicky & Velez, 2008). Les figures 5.1-c, -d et -e montrent l'influence de l'accrois-

sement de l'angle de contact initial sur le motif final. Marín *et al.* (2012) ont révélé que l'évaporation d'une goutte de suspension de microparticules sur un substrat superhydrophobe entraîne un assemblage de particules formant une boule compacte (Fig. 5.1-e) contrastant largement avec la formation d'un anneau (Fig. 5.1-g). Le transport et le dépôt de ces particules dépendent évidemment aussi de la dynamique de la ligne de contact. Dans l'étude précédente, la ligne triple était en complète récession durant l'évaporation. Cependant, des dynamiques d'accrochage ou encore de "stick-slip" ont été observées (Moffat *et al.*, 2009; Bodiguel *et al.*, 2010) entraînant la formation de structures totalement différentes (Fig. 5.1-f). La question essentielle dans ce cas réside donc dans la compréhension des influences de la ligne triple sur le transport et la déposition de particules et réciproquement l'influence de ces particules sur la dynamique de la ligne de contact. Des études se sont ainsi intéressées aux mécanismes de piégeage de la ligne triple (Rio *et al.*, 2006; Berteloot *et al.*, 2008; Monteux *et al.*, 2008) et il apparaît que la forme du dépôt contrôle la force d'accrochage de la ligne de contact (Bodiguel *et al.*, 2009; Kajiyama *et al.*, 2009b). Très récemment, des travaux ont revisité le "coffee stain effect" en s'intéressant à des aspects locaux microscopiques grâce à des techniques de μ PIV ou à l'utilisation de différents microscopes (confocal, à fluorescence ou à balayage électronique). Les résultats révèlent notamment que la viscosité locale près de la ligne triple augmente pendant l'évaporation, due à l'augmentation de la concentration en particules, ce qui entraîne une modification de l'écoulement au voisinage de la ligne triple (Bodiguel *et al.*, 2010). Pour une suspension composée de particules monodisperses, l'anneau de particules formé par le "coffee ring effect" révèle une transition structurale (Marín *et al.*, 2011). Alors que la zone externe au plus proche de la ligne de contact possède une structure très organisée comme l'illustre la figure 5.1-h, la zone interne révèle quant à elle une organisation des particules des plus anarchique. Cette transition structurale est expliquée par la variation de la vitesse de l'écoulement au cours du temps. Dans la première phase de l'évaporation, la vitesse de l'écoulement étant faible, les particules ont le temps de s'organiser sous l'effet du mouvement brownien. Cependant, à la fin de l'évaporation, avec l'accélération de l'écoulement provoquée par une diminution rapide de l'angle de contact, les particules sont transportées très rapidement vers la périphérie et se bloquent dans un état désordonné. L'utilisation d'une suspension composée de particules bi-disperses a, quant à elle, mis en évidence un phénomène de ségrégation dans la structure de l'anneau. Alors que la partie extérieure de l'anneau est composée de particules de taille nanométrique, la partie interne est composée de particules de tailles nano et micrométrique. Il apparaît donc que plus la taille des particules est importante, plus celles-ci se déposent loin de la ligne de contact à cause du blocage des particules par la courbure de l'interface. Les expériences de Monteux & Lequeux (2011) ont aussi montré que la largeur du dépôt dépend de la taille des particules et de l'angle de contact. Pour ce type de motif, l'évolution de la vitesse de l'écoulement au cours de l'évaporation a été caractérisée (Marín *et al.*, 2011; Monteux & Lequeux, 2011) tout comme la formation et la croissance du dépôt (Berteloot *et al.*, 2012).

L'évaporation d'une suspension de particules entraîne donc la formation d'un motif composé d'un assemblage de particules. Cependant, lorsque la concentration du soluté à proximité de la surface atteint une valeur critique, une "peau" (généralement considérée comme un gel) se forme (Okuzono *et al.*, 2006, 2009). En effet, au cours de l'évaporation,

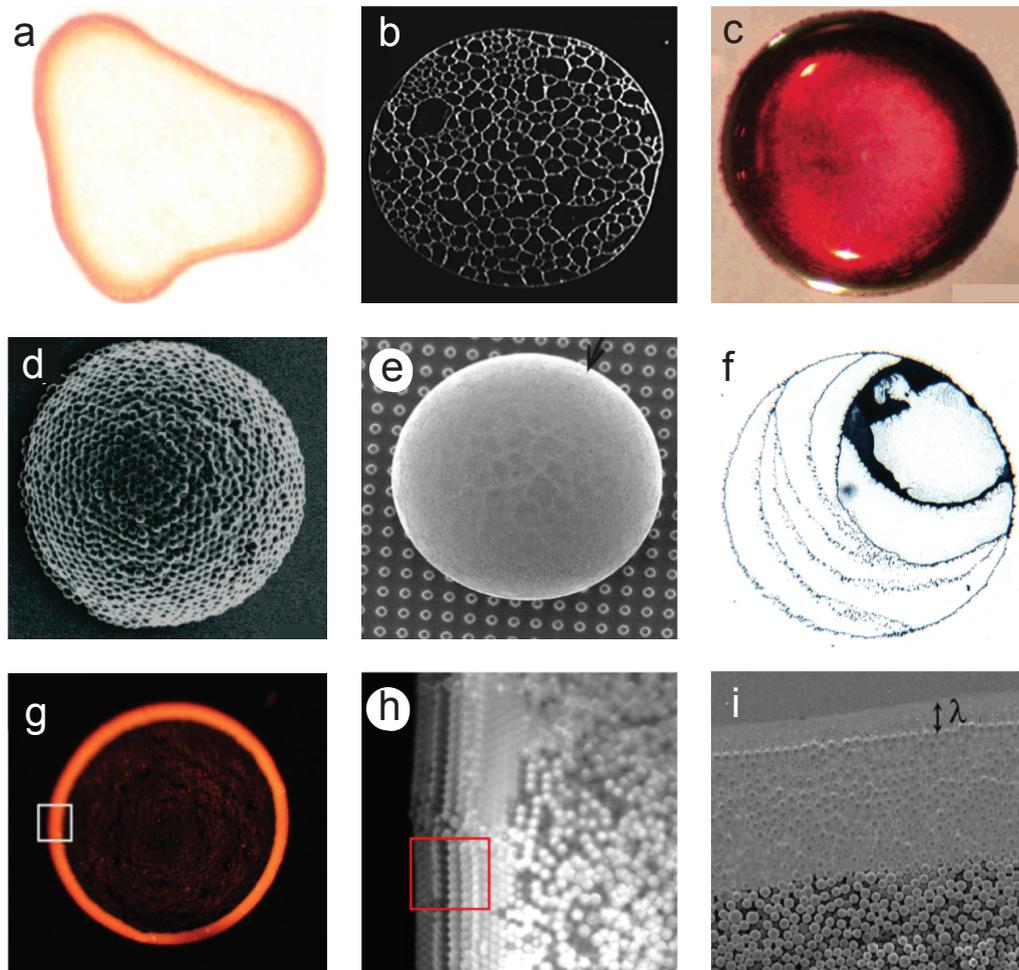


Figure 5.1 – Présentation de différents motifs obtenus suite à l'évaporation d'une goutte de suspension de particules à l'échelle mésoscopique ainsi que de la structure de certains motifs à l'échelle microscopique. a) Dépôt après séchage d'une goutte de café (Deegan *et al.*, 1997). b) Motif structuré en cellules hexagonales après modification de l'écoulement interne par l'ajout de surfactant (Nguyen & Stebe, 2002). c, d et e) Influence de la mouillabilité de la surface sur le motif formé (Kuncicky & Velez, 2008; Marín *et al.*, 2012). f) Motif révélé avec une dynamique de "stick-slip" de la ligne de contact (Moffat *et al.*, 2009). g) Motif annulaire provoqué par le "coffee ring effect" sur une solution modèle. h) L'observation microscopique de l'image g révèle une transition de structure d'un état ordonné vers un état désordonné (Marín *et al.*, 2011). i) Observation microscopique de la structure d'un motif formé après évaporation d'une solution contenant des particules bi-disperses. Une ségrégation selon la taille des particules est alors observée (Monteux & Lequeux, 2011).

la concentration en particules, ions et autres espèces insolubles éventuellement présentes, augmente progressivement. Suivant les conditions physico-chimiques, le milieu se gélifie sous l'effet des forces d'interaction. On considère alors comme "gel" une matrice poreuse solide saturée en solvant. Ainsi, au cours de l'évaporation d'une suspension de particules, une transition sol-gel peut se mettre en place. Cette évolution structurale s'accompagne d'une modification très importante des propriétés rhéologiques locales. En effet, la viscosité du milieu augmente lentement puis tend brusquement vers l'infini (Fig. 5.2). C'est à ce moment précis que l'on considère le gel comme étant formé. Le temps de gélification τ_G est alors défini comme le temps pour lequel la viscosité μ tend vers l'infini.

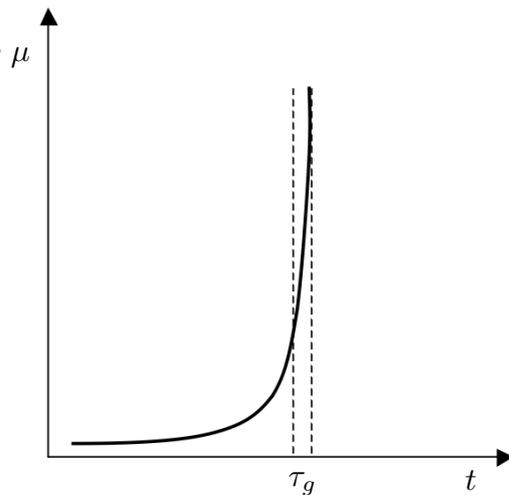


Figure 5.2 – Schématisation de l'évolution de la viscosité d'une suspension de particules de silice au cours de la transition sol-gel.

La compétition entre les forces d'adhésion du gel sur le substrat et les forces de pression capillaire induites par l'évaporation (Brinker & Scherer, 1990) entraîne une augmentation des contraintes mécaniques au cours du processus. Lorsque ces contraintes atteignent une valeur critique, on observe la nucléation puis la propagation de fractures afin de relâcher une partie des contraintes (Allain & Limat, 1995; Pauchard *et al.*, 2009). Il en résulte la formation d'un motif composé de fractures. La concentration, la taille des particules, les forces ioniques, la présence de surfactant, la composition et l'épaisseur de la couche, la déformabilité, l'adhésion sur le substrat, le temps de séchage, la mouillabilité sont autant de paramètres influençant la formation de ces motifs hors-équilibre. La formation de fractures a été étudiée sur des systèmes physiques modèles composés de suspensions de particules ou de polymères dans différentes géométries : cellule mince (Allain & Limat, 1995), goutte sessile (Pauchard *et al.*, 1999), capillaire (Gauthier *et al.*, 2007), film (Pauchard *et al.*, 2009). Allain & Limat (1995) ont observé la formation de fractures lors du séchage d'une solution de particules colloïdales dans une cellule mince afin d'observer une propagation unidirectionnelle de ces fractures. Les fractures apparaissent alors espacées de manière régulière avec un écart proportionnel à l'épaisseur de la couche. Le motif de fractures se formant lors du séchage d'une goutte sessile de suspension colloïdale apparaît lui aussi être le résultat d'une compétition entre le séchage et la gélification de la solution comme l'illustre la figure 5.3.

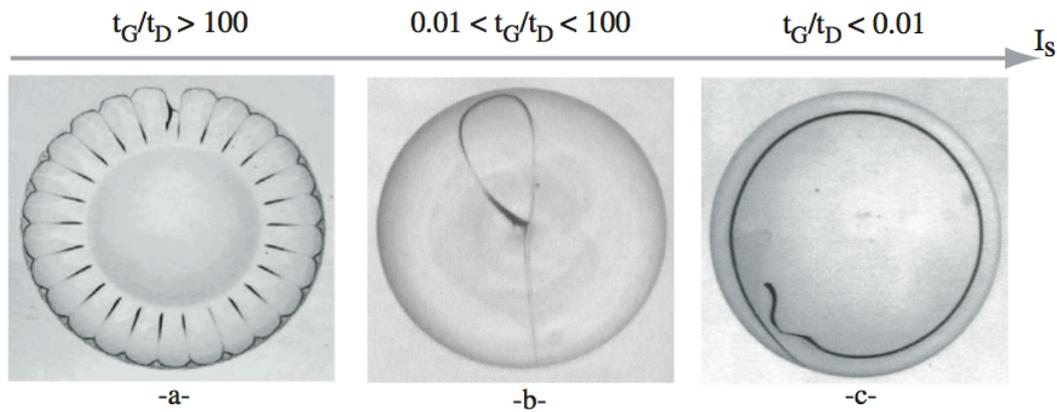


Figure 5.3 – Motifs de fractures de gouttes de suspension colloïdale, de diamètre 4 mm, 15min après leurs dépositions. Chaque goutte correspond à une suspension de force ionique I_s , définissant un rapport du temps de gélification sur le temps de séchage diffusif τ_G/τ_D bien défini. a) Un réseau de fractures radiales se développe sur le pourtour gélifié tandis que la partie centrale de la goutte est encore fluide. b) Une fracture, nucléant au voisinage de la ligne triple de la goutte, se propage sur l'ensemble de la goutte. c) La gélification de la goutte terminée, une fracture se forme présentant une trajectoire circulaire. Images extraites de Pauchard (2008).

Le séchage d'une goutte de fluide biologique a aussi fait l'objet d'études, notamment à cause de sa potentialité d'application dans le domaine du diagnostic médical (Sefiane, 2010). Un certain nombre d'études se sont en effet intéressés à relier certaines maladies à la naissance d'un motif spécifique suite à l'évaporation d'un fluide biologique (Shabalin & Shatokhina, 2001). Les figures 5.4-a et -b révèlent différents motifs finaux laissés suite au séchage de sérum humain respectivement pour un individu sain et un individu malade. Très peu de travaux se sont cependant intéressés à l'explication des mécanismes physiques ou physico-chimiques agissant au cours du séchage d'un fluide biologique. Un motif complexe, le plus souvent composé de fractures, est pourtant le résultat de telles expériences. L'ensemble des travaux tentant de comprendre la formation de ces motifs s'est uniquement intéressé au séchage d'une goutte de sérum sanguin (Annarelli *et al.*, 2001; Tarasevich & Pravoslavnova, 2007; Yakhno, 2008; Tarasevich *et al.*, 2011). Les travaux Annarelli *et al.* (2001) ont révélé la formation d'un motif structuré composé de fractures radiales lors de l'évaporation d'une goutte de sérum bovin (Fig. 5.4-c). Les auteurs ont pu notamment prédire l'espacement initial des fractures grâce au modèle d'Allain & Limat implémenté pour une géométrie ouverte. Pour notre part, nous nous sommes interrogés sur la structure du motif pouvant résulter du séchage d'une goutte de sang, ce qui n'avait jamais fait l'objet d'étude selon la littérature. La figure 5.4-d montre le motif final formé suite au séchage d'un tel fluide. Cette expérience laisse apparaître un motif complexe formé de fractures de différentes échelles. Tout le but de l'étude présentée dans ce manuscrit est de décrire les différentes étapes amenant à ce motif et de comprendre les mécanismes physiques agissant lors de sa formation. La première impression laisse entrevoir des analogies avec la formation des motifs obtenus lors du séchage des fluides modèles. Si ceci est vérifié, cela pourra valider la contribution des mécanismes physiques amenant à ce motif.

Il est aussi intéressant de noter que, suivant la nature des constituants, la concentration en soluté et les propriétés de mouillage du substrat, des comportements très différents peuvent être observés pendant le séchage d'une goutte de fluide complexe, ce qui conduit à des morphologies finales de goutte très variées comme en témoigne la figure 5.5. La forme finale peut avoir, par exemple, une forme relativement annulaire s'apparentant au "coffee ring effect" (Fig. 5.5-a). Cependant, dans d'autres conditions, la goutte peut adopter une forme de "chapeau mexicain" (Fig. 5.5-b). En effet, lorsqu'une "peau" rigide se forme à la surface d'une goutte en évaporation, sous l'effet de la gélification, la surface de la goutte se comporte comme une coque élastique dont le volume intérieur diminue à cause de la perméabilité du gel permettant la poursuite de l'évaporation. Il peut en résulter une instabilité de flambage élastique qui modifie complètement la forme de la goutte (Pauchard & Allain, 2003*c,a,b*; Gorand *et al.*, 2004).

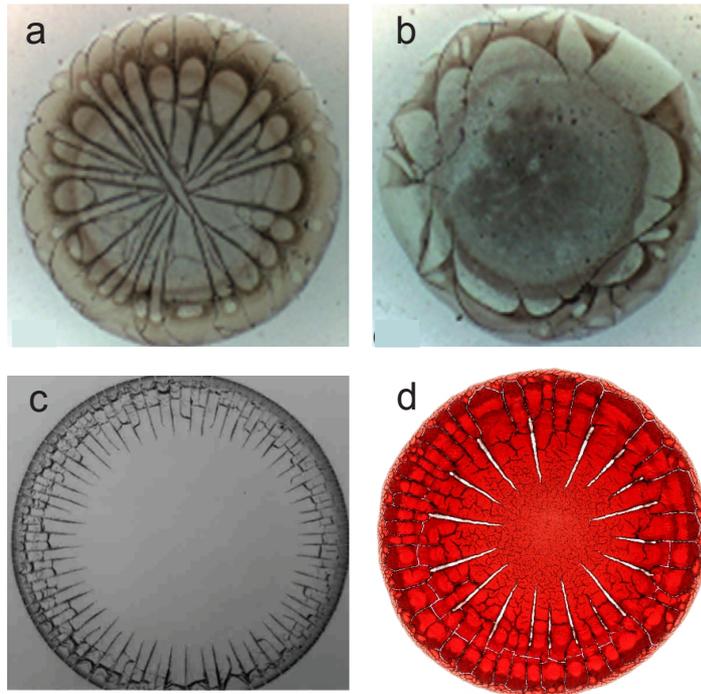


Figure 5.4 – Motifs révélés suite au séchage de gouttes de fluides biologiques. a) Sérum humain d'un individu sain. b) Sérum humain d'un individu pathologique. c) Sérum bovin. d) Sang humain. Les images -a et -b sont extraites de Sefiane (2010) alors que les images -c et -d sont respectivement extraites d'Annarelli *et al.* (2001) et de Sobac & Brutin (2011*a*).

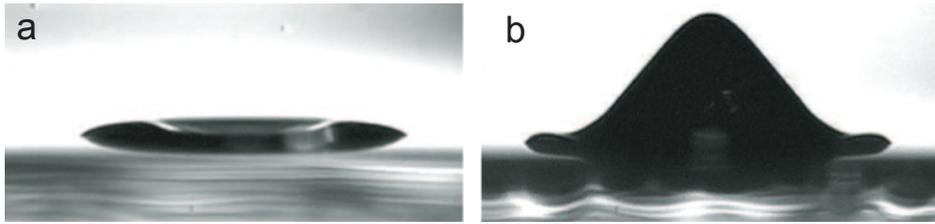


Figure 5.5 – Profil final d’une goutte de solution concentrée en polymère pour deux angles de contact initiaux différents : a) $\theta_0 = 25^\circ$ et b) $\theta_0 = 40^\circ$ (Pauchard, 2008).

5.2 Composition et propriétés physiques du sang

Composition du sang

Le sang est composé d’une matrice liquide appelée plasma dans laquelle sont en suspension les éléments figurés. Le plasma est principalement constitué d’eau et d’ions. Les globules rouges, les globules blancs et les plaquettes constituent quant à eux les éléments figurés qui sont donc des éléments cellulaires. Ces éléments cellulaires, que nous qualifierons au sens physique de particules, occupent typiquement 45 % du volume total du sang (Thieret, 2008) et représentent environ 30 % de sa masse totale si l’on se réfère à la masse du dépôt résiduel à la fin du séchage. Une image de ces éléments figurés obtenue au microscope à balayage électronique est fournie à la figure 5.6 et la distribution de ces particules est explicitée à la table 5.1. Au vu du nombre de globules rouges et de leur représentation volumique par rapport aux autres éléments figurés, on simplifiera par la suite le système en considérant le sang comme un liquide biphasique composé d’eau pour la phase continue et de particules sphériques de $8 \mu\text{m}$ pour la phase dispersive.

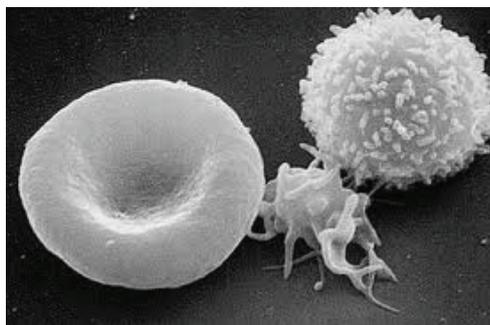


Figure 5.6 – Image des éléments figurés composant le sang humain obtenue au microscope électronique à balayage. De gauche à droite : érythrocyte (globule rouge), thrombocyte (plaquette) et leucocyte (globule blanc). Source : Wikipedia.

Éléments figurés	Nombre par unité de volume (mm ⁻³)	Taille (μm)	Fraction volumique de colloïdes (%)
Globules rouges	4.9×10 ⁶	8	97
Globules blancs	4.3×10 ³	15	2
Plaquettes	2.4×10 ⁵	3	1

Table 5.1 – Distribution des éléments figurés composant le sang (Thieret, 2008).

Afin de pouvoir analyser correctement les mécanismes se développant lors du séchage d'un goutte de sang, il est nécessaire de connaître ses propriétés physiques. La masse volumique du sang est connue et sa valeur typique relevée dans la littérature est de $\rho_b = 1040 \text{ kg.m}^{-3}$ (Thieret, 2008). La rhéologie et la tension de surface du sang apparaissent par contre plutôt mal connues, c'est pourquoi nous les avons caractérisées. Le fibrinogène, qui est la protéine responsable de la coagulation du sang, a été neutralisé dans toutes ces expériences afin d'avoir un comportement du fluide identique à celui présent au sein du corps.

Rhéologie du sang

La rhéologie du sang a été caractérisée à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (Anton Paar MCR 501) muni d'une géométrie cône/plan. Pour cela, une rampe croissante de taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ de 1 s^{-1} à 100 s^{-1} est d'abord appliquée au fluide, suivi d'une rampe décroissante symétrique. La contrainte de cisaillement τ est mesurée en fonction du taux de cisaillement lors de cette phase décroissante. Les mesures s'effectuent au sein d'une chambre étanche contenant une éponge saturée d'eau afin d'éviter l'évaporation de l'échantillon. Un comportement non-newtonien est observé : une relation non-linéaire entre la contrainte τ et le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, connu sous le nom de loi d'Ostwald-de-Waele, étant obtenue :

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \quad (5.1)$$

où k est la consistance et n un paramètre sans dimension égal à 0.822. Le sang manifeste un comportement rhéofluidifiant puisque $n < 1$. Il est aussi possible d'observer ce comportement sur la figure 5.7 où la viscosité, qui est définie comme le rapport de la contrainte sur le taux de cisaillement $\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$, diminue avec l'augmentation du taux de cisaillement. La viscosité du sang apparaît être comprise entre 6 et 10 mPa.s pour la gamme de taux de cisaillement balayée.

Le comportement rhéologique du sang est comparé à ceux du sérum sanguin et des éléments figurés. Le sérum sanguin est la phase liquide du sang sans les protéines responsables de la coagulation dont l'action est inhibée. Le sérum est donc le liquide surnageant obtenu après la centrifugation du sang dans un tube. La partie sous-jacente correspond aux éléments figurés de masse volumique plus importante que le sérum principalement constitué d'eau. La phase inférieure est donc fortement concentrée en particules et correspond à ce que nous avons appelé éléments figurés sur la figure 5.7. Les mesures révèlent que le sérum se comporte comme un fluide newtonien. L'exposant n étant égal à 1.01 ± 0.1 , une relation linéaire entre la contrainte et le taux de cisaillement

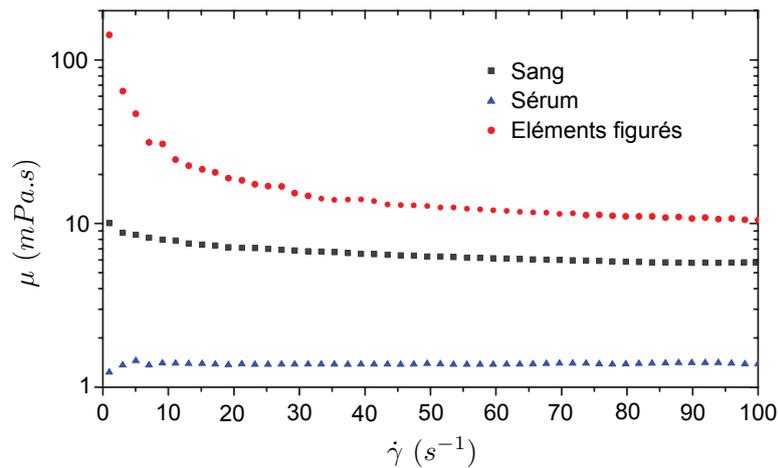


Figure 5.7 – Viscosité $\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$ en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ sur la gamme 1 - 100 s^{-1} .

est observée. Ce comportement se traduit sur la figure 5.7 par une viscosité constante sur toute la gamme de taux de cisaillement parcourue. Le sérum possède une viscosité et un comportement rhéologique identique à de l'eau. L'influence de la concentration en colloïdes sur la valeur de la viscosité ainsi que sur la loi de comportement du fluide est mise en évidence sur la figure 5.7. En effet, l'augmentation de la concentration en particules augmente la viscosité mais aussi le comportement non-newtonien d'un fluide. L'augmentation de la viscosité et le développement d'un comportement non-newtonien par rapport au sérum sont donc causés par la présence d'une forte concentration en éléments figurés.

Tension de surface et mouillabilité

La tension de surface a été caractérisée par la méthode de pesée de goutte. Cette méthode repose sur la loi de Tate qui exprime la tension de surface d'un fluide en fonction de sa masse par l'intermédiaire d'un bilan de forces. En effet, à chaque instant, le poids d'une goutte maintenue à l'extrémité d'une aiguille de rayon extérieur r est équilibré par la force de tension de surface. Au moment où cette force gravitaire devient trop importante face à la force de tension de surface, la goutte se détache. Il est alors possible d'exprimer la tension de surface du fluide en mesurant la masse de la goutte tombée sur une surface par la relation :

$$\gamma = \frac{m_{max}g}{2\pi r c} \quad (5.2)$$

où c est un coefficient correctif lié au fait qu'une fraction de la goutte reste attachée à l'embout après son détachement. Ce coefficient est fonction du rapport des longueurs caractéristiques du système $r/V_{max}^{\frac{1}{3}}$. En faisant tomber au compte goutte un grand nombre de gouttes, il est possible d'obtenir avec précision la masse m_{max} d'une goutte et d'en déduire la tension de surface.

	θ_{serum}	θ_{sang}	θ_{eau}
Verre	$9.5^\circ \pm 21.1 \%$	$14.8^\circ \pm 16.2 \%$	-
Téflon	$128.5^\circ \pm 2.9 \%$	$140.0^\circ \pm 2.6 \%$	$143.6^\circ \pm 3.4 \%$
Epoxy	$74.0^\circ \pm 2.7 \%$	$84.9^\circ \pm 2.4 \%$	$88.1^\circ \pm 1.7 \%$

Table 5.2 – Angle de contact statique d'une goutte de sérum, de sang et d'eau sur différents substrats.

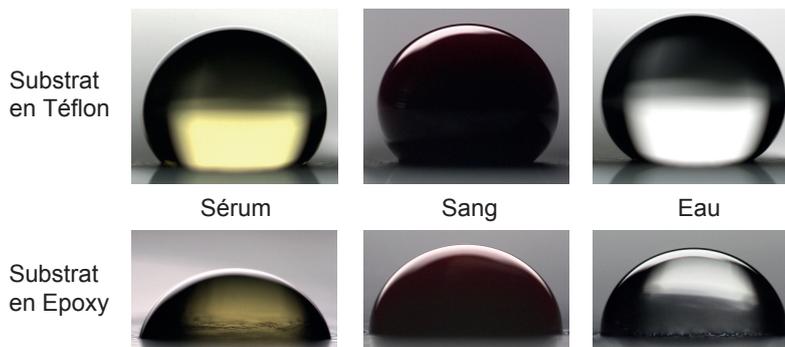


Figure 5.8 – Mouillabilité d'une goutte de sérum sanguin, de sang et d'eau sur deux surfaces différentes : Téflon et Epoxy.

La tension de surface du sang a ainsi été évaluée à $69.8 \text{ mN.m}^{-1} \pm 4.6 \%$. La tension de surface du sérum a aussi été mesurée et vaut $58.8 \text{ mN.m}^{-1} \pm 4.9 \%$. Il apparaît donc que la tension de surface du sang est très proche de celle de l'eau (72 mN.m^{-1}). Ce résultat est en accord avec les valeurs de tension de surface relevées dans la littérature. Le sang se comporte donc comme de l'eau d'un point de vue de la mouillabilité, ce qui est confirmé par des mesures d'angle de contact statique. En effet, des gouttes de sang, de sérum et d'eau ont été déposées sur des surfaces en verre, en Téflon et en Epoxy afin d'étudier la mouillabilité de ces différents fluides. Les différentes valeurs d'angle de contact statique mesurées sont fournies dans la table 5.2 et la figure 5.8 illustre les situations de mouillage rencontrées. Le sang se comporte donc comme de l'eau alors que le sérum est plus mouillant.

5.3 Système et méthodes expérimentales

L'expérience a été conçue pour caractériser le séchage d'une goutte de sang sur un substrat horizontal dans une atmosphère composée d'air. Le principe de l'expérience étant assez proche des expériences précédentes, le banc expérimental ne sera donc que brièvement présenté. Le lecteur est invité à se rendre à la partie 2.2.1 s'il souhaite de plus amples informations.

L'expérience consiste à déposer lentement, grâce à une seringue, une goutte de sang sur une surface et à observer son évaporation spontanée. L'évaporation s'effectue au sein d'une boîte rectangulaire de dimension $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ (longueur \times largeur \times hauteur) possédant des parois en verre. Cette enceinte permet de protéger le processus de potentiels écoulements extérieurs perturbateurs. Cette boîte ne permet

cependant pas d'isoler complètement le processus de l'extérieur puisque celle-ci est partiellement ouverte sur la face supérieure. La concentration de vapeur à l'infini est donc constante au cours du temps et l'air de l'enceinte possède les conditions ambiantes extérieures qui sont mesurées à l'aide d'une station météorologique (Luft opus).

Une balance numérique de précision (Mettler Toledo XS 205) permet de suivre l'évolution de la masse m avec une résolution de $10 \mu\text{g}$ et une fréquence d'acquisition de 10 Hz . Le débit massique d'évaporation dm/dt en est directement déduit par la dérivation du signal par rapport au temps. Il est aussi possible d'en déduire l'évolution de la fraction massique globale de matière solide au cours de l'expérience $\phi_s(t)$ en considérant notre fluide comme un système diphasique. A chaque instant t , la masse totale est égale à la somme de la masse fluide m_f avec la masse solide m_s : $m(t) = m_f(t) + m_s$. La concentration massique de solide étant le ratio de la masse solide par la masse totale, elle s'exprime : $\phi_s(t) = m_s / m(t)$. La masse solide correspond à la masse des éléments non-volatils de la solution. Par conséquent, cette masse est constante au cours de l'expérience et correspond à la masse du dépôt. Il est donc possible de déterminer expérimentalement sa valeur grâce à la masse finale de la goutte lorsque tout le solvant s'est évaporé.

Un appareil photo digital (Canon EOS 7D) est disposé verticalement à l'expérience afin d'offrir une visualisation en vue de dessus. Cet appareil est couplé à un objectif permettant jusqu'à un grossissement $\times 5$. Cet appareil permet de viser au maximum une surface de $22.3 \times 14.9 \text{ mm}^2$ avec 5184×3456 pixels. La résolution varie entre $4.30 \mu\text{m}$ et $0.86 \mu\text{m}$ suivant le grossissement choisi. Afin d'améliorer la qualité de l'image et d'empêcher la réflexion de la lumière environnante sur la surface de la goutte, un panneau fluorescent à cathode froide de température de couleur $5000 \text{ K} \pm 270 \text{ K}$ a été utilisé en face arrière.

Une visualisation de côté est aussi effectuée avec une caméra numérique (JAI BM500GE, 15 images/s, 2456×2058 pixels) munie d'un zoom macro (VZM100i). Cette caméra d'une résolution de $4 \mu\text{m}$ permet un suivi des paramètres géométriques de la goutte au cours de l'évaporation. Pour cela, les images enregistrées sont traitées avec un logiciel commercial (Kruss DSA 30) afin d'obtenir une mesure de l'angle de contact θ , de la hauteur h et du rayon de mouillage R à chaque instant.

Le dispositif expérimental ainsi instrumenté permet alors une complète caractérisation du séchage d'une goutte à travers le suivi de la dynamique de séchage et des évolutions géométriques et structurelles de la goutte au cours de son évaporation.

Le sang utilisé pour ces expériences est exclusivement du sang humain provenant de donateurs volontaires en bonne santé. Les échantillons sanguins sont prélevés dans un laboratoire médical situé à proximité de notre laboratoire. Afin de pouvoir réaliser plusieurs expériences à des moments différents, le sang stocké dans des tubes de prélèvement stériles de $10 \mu\text{L}$ (BD Vacutainer 9NC 0.109M) est placé au sein d'un réfrigérateur à une température de $+ 4^\circ\text{C}$. Ces conditions permettent de conserver le sang dans de bonnes conditions. Les expériences sont cependant effectuées dans les six jours suivant les prélèvements afin d'éviter toute détérioration du sang. Une bonne reproductibilité des résultats est observée quel que soit le moment où les expériences sont effectuées après le prélèvement. Les conditions de stockage ne détériorent donc pas le sang et n'influencent pas la dynamique de séchage. Avant de réaliser des expériences, les

tubes de prélèvement contenant le sang sont extraits du réfrigérateur et disposés sur un agitateur orbital tridimensionnel (CAT MR 5). Cet appareil permet d'homogénéiser lentement le fluide, les éléments figurés sédimentant pendant le stockage. Cette opération est effectuée pendant un long moment afin que la température du fluide atteigne la température ambiante. Pour l'ensemble des échantillons, le sang a été prélevé dans des tubes de prélèvement recouverts en paroi de KCl afin d'inhiber le fibrinogène qui est la protéine responsable de la coagulation du sang lorsque celui-ci entre en contact avec de l'air. Lors de chaque prélèvement, des analyses hématologiques et biochimiques sont effectuées afin de connaître en détail la composition de l'échantillon.

5.4 Résultats expérimentaux et discussions

5.4.1 Description générale

Une goutte de sang déposée sur une lame de verre de microscope s'étale quasi-instantanément jusqu'à atteindre son rayon de mouillage initial et former un angle de contact de $\theta_0 = 14.8^\circ \pm 16\%$. Le sang possède donc un comportement mouillant sur cette surface. Au cours de l'évaporation du solvant, contrairement à une goutte d'eau pure qui se rétracte avec un angle de contact quasi-constant dû à la faible rugosité du verre, une goutte de sang évolue avec une surface de contact constante dû à un fort ancrage de la ligne triple. En effet, dans le cas d'une solution contenant des protéines, celles-ci sont immédiatement adsorbées sur le substrat provoquant un fort ancrage de la ligne de contact (Annarelli *et al.*, 1999, 2001). Cette évaporation avec un rayon de mouillage constant au cours du temps est observable sur la figure 5.9 qui illustre, avec une séquence d'images, l'évolution morphologique d'une goutte de sang pendant son séchage, vue de dessus. Le processus apparaît alors composé de différentes étapes successives :

- Phase 0 : *pré-gélification*. Pendant les premiers instants du séchage, l'ensemble de la goutte est liquide. L'évaporation étant plus intense au voisinage de la ligne triple, un écoulement radial se développe, dirigé vers la périphérie de la goutte. Les éléments figurés sont alors transportés par ce courant hydrodynamique et ils s'accumulent au voisinage de la ligne de contact, renforçant l'ancrage de celle-ci. Cette phase transitoire est très courte et parfois difficilement observable.
- Phase I : *gélification*. L'ensemble des particules et espèces ioniques continue d'être transporté par cet écoulement provoquant une augmentation de la concentration en particules au niveau de la ligne de contact. L'accroissement de la concentration en particules est d'autant plus important que le volume fluide est localement faible et qu'il diminue à mesure que l'évaporation s'effectue. Lorsque la concentration atteint une concentration critique, un gel de particules compactées se forme. Un "pied" gélifié se développe donc sur le pourtour de la goutte tandis que la partie centrale reste fluide. La nucléation de fractures est ensuite observée au voisinage de la ligne de contact. Ces fractures se propagent radialement, tout comme le front de compaction. Le pied gélifié s'étend au détriment de la partie

fluide et un réseau régulier de fractures radiales est observé aux abords de la ligne de contact. On appellera τ_c le temps correspondant à l'apparition des premières fractures radiales au niveau de la ligne de contact.

- Phase II : *post-gélification*. Le processus de gélification s'est développé sur l'ensemble de la goutte qui ressemble alors à un solide. Au cours de la formation du gel, une partie de solvant est emprisonnée au sein d'une matrice poreuse perméable. Le séchage de la goutte se poursuit donc et les fractures radiales continuent leur propagation. Il s'en suit un développement de nouvelles fractures dans la partie centrale de la goutte dont la structure ressemble à un réseau de craquelures anarchiques.

Des mécanismes complexes et liés entre eux se développent donc au cours de l'évaporation, amenant à ce motif composé de fractures radiales sur le pourtour de la goutte et d'un réseau de craquelures anarchiques en son centre (Fig. 5.4-d). Dans les parties suivantes, nous aborderons de manière plus détaillée les différents mécanismes agissant lors du séchage. Ceci nous permettra de comprendre que les interactions bio-physico-chimiques (responsables de l'adhésion sur le substrat et de la gélification) et l'évaporation sont les deux mécanismes responsables de ce motif. Le gradient de concentration de vapeur dans la phase vapeur entre l'interface de la goutte et l'infini apparaît donc être l'activateur de l'ensemble de ces mécanismes.

La description générale de l'évaporation d'une goutte de sang qui vient d'être effectuée est très proche des précédentes observations effectuées lors du séchage de gouttes de suspension colloïdale (Pauchard *et al.*, 1999) ou de sérum bovin (Annarelli *et al.*, 2001; Tarasevich & Pravoslavnova, 2007; Yakhno, 2008; Tarasevich *et al.*, 2011). La succession de ces mécanismes semble donc toujours amener à la formation d'un motif final composé de fractures régulières radiales en périphérie comme en témoignent les figures 5.3-a, 5.4-c et -d. La hiérarchisation des différents temps caractéristiques du problème peut-être résumée dans le cas du sang par $\tau_c < \tau_D < \tau_G$. En effet, dans l'expérience type qui sera présentée par la suite, le temps de nucléation des premières fractures τ_c correspond à 25 % du temps total de séchage τ_F , le temps de séchage fluide τ_D à 46 % et le temps de gélification τ_G à 55 %. L'étude de Pauchard *et al.* (1999) abordant l'évaporation d'une goutte de suspension colloïdale modèle révèle que le motif de fractures résultant du séchage est le résultat d'une compétition entre les deux mécanismes liés que sont la gélification (rôle des interactions bio-physico-chimiques au sein de la suspension) et le séchage (perte de solvant). La morphologie du motif de fractures peut alors être caractérisée par le ratio du temps de gélification τ_G par le temps de séchage fluide τ_D comme l'illustre la figure 5.3. Alors que les mécanismes successifs sont très proches, tout comme le motif final, le ratio des temps caractéristiques apparaît être différent entre les trois systèmes : suspensions colloïdales modèles (Pauchard *et al.*, 1999), sérum bovin (Annarelli *et al.*, 2001) et sang humain (Sobac & Brutin, 2011a). Ces écarts résultent, à priori, d'une différence dans la définition et l'obtention de ces temps caractéristiques. Nous reviendrons sur ce point dans la partie 5.4.3.

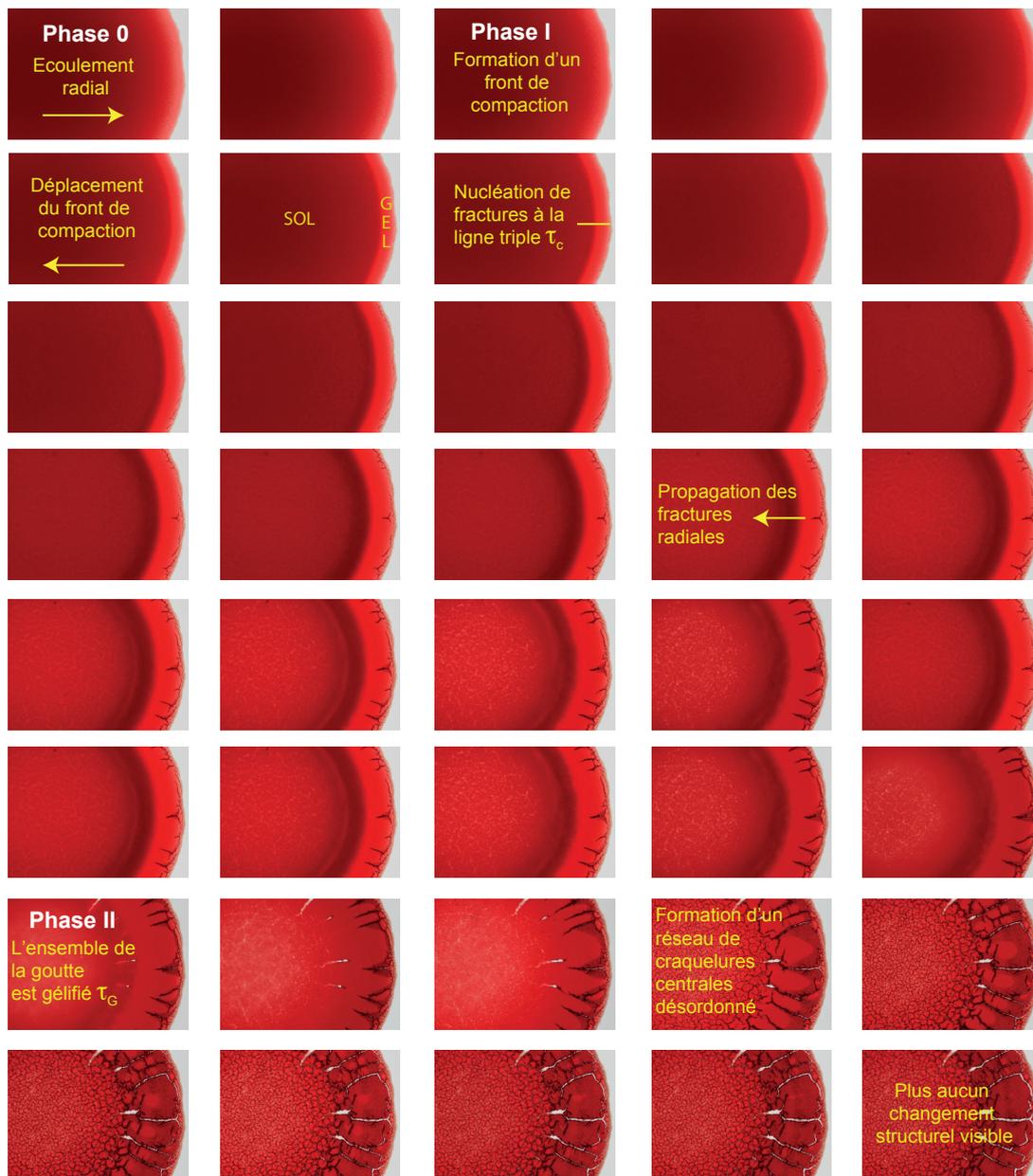


Figure 5.9 – Evolution morphologique d'une goutte de sang au cours de son séchage (rayon : 3 mm). La durée séparant chaque image est de 50 s.

5.4.2 Hydrodynamique et front de compaction

Développement d'un écoulement

Lors de l'évaporation d'une goutte de sang, un courant hydrodynamique se développe au sein de la goutte. La visualisation du séchage d'une goutte au voisinage de la ligne de contact avec un grossissement $\times 5$ permet clairement d'observer un mouvement radial des éléments figurés en direction de la ligne de contact. En effet, la séquence d'images de la figure 5.10, dans laquelle le déplacement d'un globule a été suivi, montre que la position de cette particule évolue suivant une trajectoire radiale en direction de la ligne triple. Ce déplacement révèle donc l'existence d'un écoulement radial transportant le soluté du centre de la goutte vers la ligne de contact. Le suivi de plusieurs globules a permis d'estimer une vitesse moyenne de globule de $8 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ dans les premiers instants de l'évaporation. Ce type d'écoulement a été observé dans de nombreux systèmes colloïdaux (Deegan, 2000; Annarelli *et al.*, 2001; Hu & Larson, 2002; Bodiguel *et al.*, 2010; Marín *et al.*, 2011; Monteux & Lequeux, 2011) et tire son origine de la non-uniformité du débit d'évaporation à l'interface de la goutte, comme explicité par Deegan (2000). Le débit d'évaporation local étant beaucoup plus important au niveau de la ligne triple dans la cas d'une goutte en situation de mouillage partiel avec une ligne de contact accrochée, un écoulement radial se développe pour satisfaire le bilan de masse à l'interface. Ce courant hydrodynamique transporte alors les particules vers la périphérie où ces dernières s'accumulent.

Il est possible, grâce aux propriétés physiques du sang, qui ont été préalablement déterminées, d'estimer les principales forces de l'écoulement dans les premiers instants du séchage. En effet, au cours du séchage, à cause de cet écoulement, la concentration en particules varie à la fois spatialement et temporellement modifiant la rhéologie locale du fluide. La viscosité globale de la solution tend alors vers l'infini lorsque le processus de gélification est terminé.

En considérant que la vitesse moyenne estimée pour un globule est révélatrice de la vitesse radiale de l'écoulement U , il est alors possible de calculer les différents nombres sans dimension caractéristiques de l'écoulement. Le nombre de Reynolds $Re = \frac{\rho UR}{\mu}$ (ratio des forces d'inertie sur les forces visqueuses) est de l'ordre de $4 \cdot 10^{-3}$ tandis que le nombre capillaire $Ca = \frac{U\mu}{\sigma}$ (ratio des forces visqueuses sur les forces capillaires) est estimé à $1 \cdot 10^{-6}$. R correspond au rayon de mouillage de la goutte, ρ , μ et σ sont respectivement la masse volumique, la viscosité et la tension de surface du sang. La comparaison de ces forces indique donc, qu'aux premiers instants du séchage, l'écoulement est dominé par les forces capillaires. Quelle est l'influence de la sédimentation sur la trajectoire d'une particule? Afin de comprendre l'influence de la sédimentation, il est possible de comparer le temps de transport d'une particule par l'écoulement $t_r = \frac{r}{U}$ avec le temps de sédimentation d'une particule à travers la couche fluide $t_s = \frac{h}{U_s}$. h est la hauteur de la goutte, U_s la vitesse de sédimentation, définie à partir de la loi de Stokes, telle que $U_s = \frac{2r^2g\Delta\rho}{9\mu} \approx 0.28 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ où g est la constante gravitationnelle et $\Delta\rho \approx 1090 - 1000 \approx 90 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ est la différence de masse volumique entre le soluté et le solvant. Le ratio de ces deux temps t_f/t_s est de l'ordre de 0.2. La sédimentation possède donc une influence quasi-négligeable sur le mouvement des éléments figurés. Afin d'effectuer ces estimations, nous avons considéré le sang comme une solution contenant en

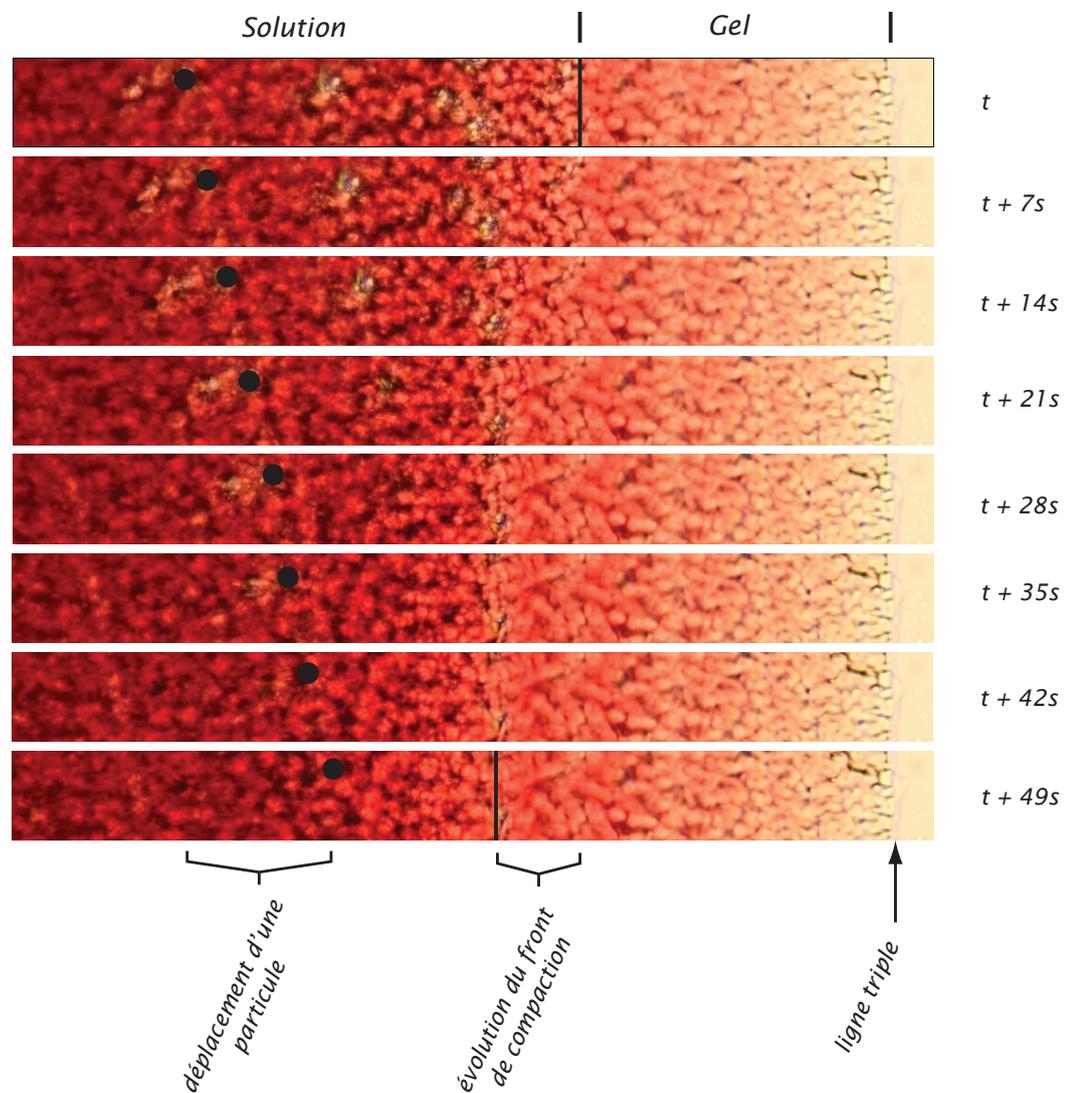


Figure 5.10 – Séquence d’images montrant le déplacement d’un globule (●) ainsi que celui du front de compaction (-) au cours du temps. La partie en aval du front correspond à une phase fluide tandis que la partie en amont est un gel. La séquence commence environ 30 s après la déposition de la goutte sur le substrat et la taille de l’image est de 0.82 mm × 0.08 mm.

suspension des particules sphériques de 8 μm à une concentration volumique de 45 % (partie 5.2).

Cet écoulement, comme nous l'avons préalablement énoncé, se développe au sein de la goutte en réponse à l'évaporation du solvant. Le moteur de l'écoulement est donc la différence de concentration de vapeur dans l'atmosphère entre l'interface de la goutte et l'infini. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement dans la partie 5.4.3. Cet écoulement radial transporte les particules vers la ligne de contact. Cette augmentation de la concentration en particules au voisinage de la ligne triple où elles s'accumulent a pour conséquence :

- Une augmentation de l'ancrage de la ligne de contact (Deegan, 2000; Bodiguel *et al.*, 2009; Kajiya *et al.*, 2009b).
- Une forme finale de goutte en forme d'anneau (Deegan, 2000; Kuncicky & Velev, 2008; Tarasevich *et al.*, 2011).
- La formation d'un gel naissant au voisinage de la ligne de contact et se propageant radialement dans la direction opposée à l'écoulement (Pauchard *et al.*, 1999; Annarelli *et al.*, 2001; Okuzono *et al.*, 2009).

Formation d'un front de compaction radial

Le courant hydrodynamique transporte les particules en direction de la ligne de contact. L'évaporation provoque donc une augmentation importante de la concentration au voisinage de la ligne triple. Les particules s'accumulent dans ce coin et lorsque la fraction volumique ϕ atteint une fraction critique ϕ_g , elles s'agrègent pour former un gel (Pauchard *et al.*, 1999; Annarelli *et al.*, 2001; Okuzono *et al.*, 2009; Zheng, 2009; Witten, 2009; Bodiguel *et al.*, 2010). ϕ_g est appelée concentration de gélification. Une goutte s'évaporant dans ces conditions apparaît alors rapidement divisée en deux régions aux dynamiques relativement différentes, le long de la direction radiale (Fig. 5.11) :

- une région où les particules sont transportées radialement par l'écoulement en direction de la ligne de contact puisque leur concentration est inférieure à la concentration de gélification ϕ_g .
- une région où le transport du soluté s'arrête puisque la concentration est supérieure ou égale à la concentration ϕ_g . Cette région correspond donc à une zone de dépôt.

Un front de compaction, aussi appelé front de gélification, sépare alors ces deux régions. Ce front se propage naturellement de manière radiale en direction du centre de la goutte laissant derrière lui une zone de dépôt gélifié qui va croître au cours du séchage jusqu'à la complète gélification du milieu.

La gélification possède comme origine l'augmentation des interactions attractives au détriment des interactions répulsives. Ces interactions inter-particulaires peuvent avoir des origines biologiques, chimiques et physiques. Avec l'augmentation de la concentration en particules, les interactions attractives s'accroissent amenant à l'agrégation des composants non-volatils entre eux et à la formation d'un milieu réticulé saturé en solvant. L'augmentation de la concentration en espèces ioniques (Pauchard *et al.*, 1999; Tarasevich & Pravoslavnova, 2007; Yakhno, 2008) et/ou en protéines (Annarelli *et al.*, 2001; Yakhno, 2008) peut être à l'origine de ce processus de gélification. Même s'il est

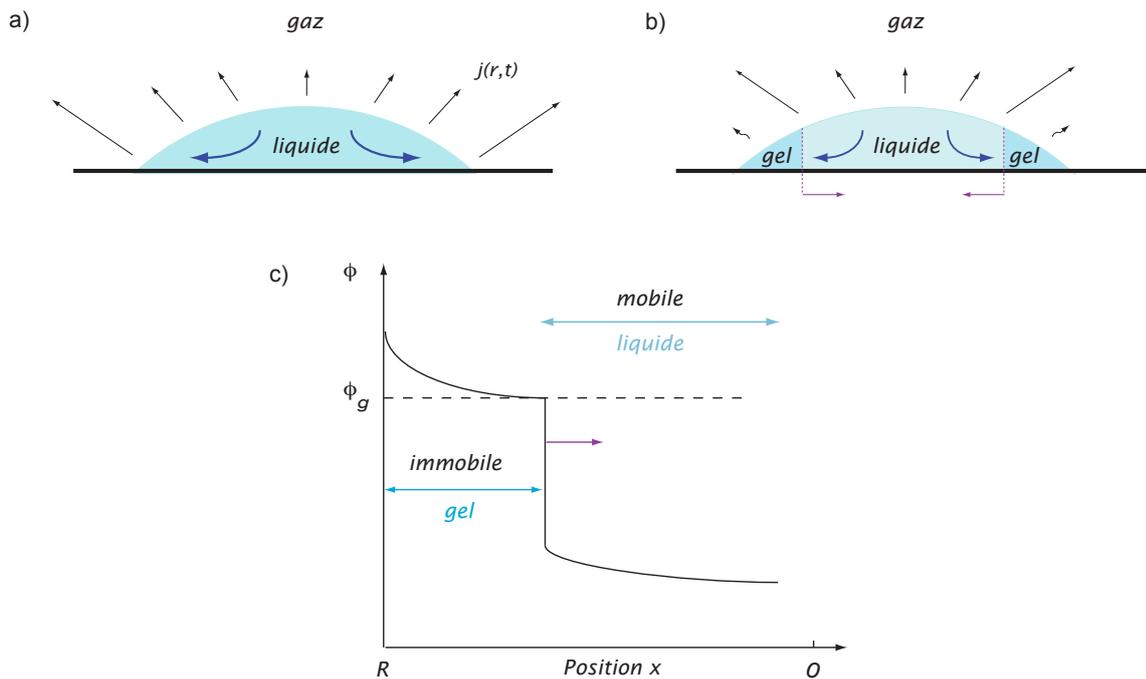


Figure 5.11 – Schématisation de l'évaporation d'une goutte de sang dans la phase de pré-gélification (a) et de gélification (b). Lors de la gélification, la goutte se divise en deux régions : une région fluide permettant le transport des particules et une région gélifiée au sein de laquelle les particules sont immobilisées. La gélification s'effectue au-delà d'une concentration critique ϕ_g . La figure (c) représente alors la variation de la fraction volumique en particules ϕ en fonction de la position radiale x .

courant dans la littérature d'introduire la notion de concentration de gélification ϕ_g , l'origine de cette concentration critique et les paramètres influençant ce critère sont rarement discutés (Bodiguel *et al.*, 2010).

Un suivi de la propagation du front a été effectué sur l'expérience présentée à la figure 5.9. L'évolution de la position du front par rapport à la ligne de contact $x_g(t)$ est représentée sur la figure 5.12, tout comme la vitesse du front U_g . Le suivi n'a pu être réalisé que sur 1100 s, le front de gélification n'étant plus clairement discernable pour les temps plus long. La dynamique du front de gélification est non-linéaire et monotone sur la période observée. La position et la vitesse du front possèdent toutes deux des évolutions en loi de puissance. La vitesse du front est cependant de l'ordre de $1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

5.4.3 Dynamique de séchage et transition Sol-Gel

La figure 5.13 fournit l'évolution de la masse m d'une goutte de sang au cours de son séchage ainsi que le débit massique d'évaporation $|dm/dt|$ qui a été déduit par une simple dérivation de l'évolution de la masse. L'évolution de la masse au cours du séchage est non-linéaire et fournit, à la fin de l'évaporation, la masse des composants non volatils du sang. Cette non-linéarité de la masse met en évidence l'existence d'un

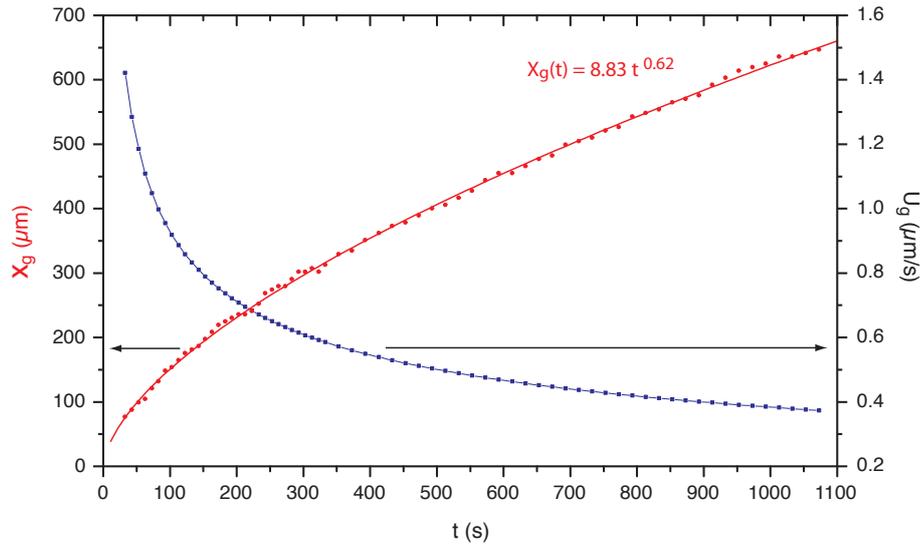


Figure 5.12 – Evolution de la position du front de gélification par rapport à la ligne de contact x_G et évolution de la vitesse du front U_g . (•) données expérimentales, (–) régression des données par une loi de puissance.

mécanisme venant perturber l'évaporation d'une goutte de fluide pur en ralentissant la cinétique d'évaporation. En effet, l'évolution de la masse d'une goutte d'eau (principal constituant et solvant du sang) s'évaporant avec une ligne triple accrochée et un faible angle de contact ($\theta_0 \sim 15^\circ \ll 40^\circ$) est usuellement décrite par une relation linéaire en temps puisque le processus d'évaporation est contrôlé par la diffusion quasi-stationnaire de la vapeur dans la phase gazeuse (partie 1.2) :

$$m(t) = 4 D c_{sat} (1 - H) R t \quad (5.3)$$

La variation de la masse d'une goutte de sang au cours de son séchage est comparée sur la figure 5.13 avec l'évolution de la masse d'une goutte d'eau dans les mêmes conditions (courbe noire en pointillés). Le temps τ_D est alors défini comme le temps de séchage de notre goutte si elle était uniquement constituée d'une phase liquide, i.e. uniquement constituée du solvant de la solution. Le diminution du taux d'évaporation est causée par la gélification de la goutte. La formation d'une membrane perméable provoque un ralentissement de l'évaporation dû à la progression du solvant par perméation au sein de cette matière jusqu'à l'interface gel/air où il va s'évaporer. Ainsi, plus le front de gélification progresse et la région gélifiée croît, plus le débit massique d'évaporation diminue. La dynamique de séchage révélée par l'expérience est caractéristique des transitions sol-gel (Annarelli *et al.*, 2001; Pauchard *et al.*, 2009) comme en témoigne la figure 5.13.

La dynamique de séchage comporte deux grandes phases :

- la première phase correspond à ce qui a été préalablement défini comme une période de gélification. L'évolution du débit massique met alors en évidence deux sous-régimes. Le débit massique d'évaporation décroît tout d'abord relativement lentement avant de s'effondrer brusquement. En effet, au début de cette période,

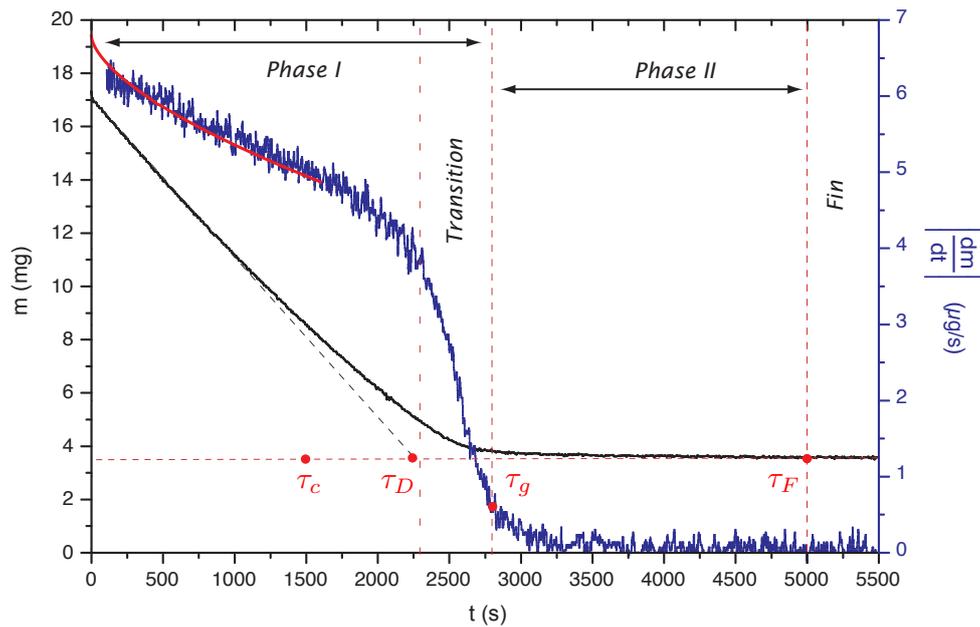


Figure 5.13 – Dynamique de séchage d’une goutte de sang illustrée à travers les évolutions de la masse m et du débit massique d’évaporation $|dm/dt|$. La dynamique révèle une transition sol-gel avec une première phase correspondant à une phase de gélification suivie d’une seconde qui correspond à une phase post-gélification. Les masses initiale, finale et le rayon de la goutte sont respectivement $m_0 = 17.3$ mg, $m_s = 3.51$ mg et $R = 4.3$ mm. Les conditions atmosphériques sont $P = 1$ atm, $T = 22^\circ\text{C}$ et $H = 42\%$. L’évolution de la masse est comparée à celle d’une goutte d’eau dans les mêmes conditions (---). L’évolution du débit massique d’évaporation est comparée à un modèle diffusif d’évaporation (-).

une région gélifiée se forme dans le coin de la goutte et un front de gélification se propage radialement au voisinage de la ligne triple en direction du centre. A un instant donné, la gélification de la goutte ne s’effectue plus de manière directionnelle, l’ensemble de la zone centrale se gélifie de manière homogène. La figure 5.9 permet clairement d’observer l’évolution de cette dynamique de gélification en deux phases. Le développement de la région gélifiée provoquant un ralentissement de l’évaporation, la dynamique du séchage diminue en fonction de l’évolution du front. Le dernier régime correspond donc à une transition vers la gélification complète de la goutte. On définit alors le temps τ_g comme le temps correspondant à la gélification totale de la goutte, c’est-à-dire le temps marquant la fin de la zone transitoire. Il est à noter que l’évaporation d’un fluide pur dans les mêmes conditions s’effectue avec un débit massique d’évaporation constant (partie 1.2). Le moteur de tout ces mécanismes reste toujours l’évaporation couplée aux interactions inter-particulaires. Cette phase est caractérisée par l’action simultanée des mécanismes de transports internes de type convectif et diffusif, et de la gélification.

- La seconde phase correspond à ce qui a été défini comme une période de post-gélification. La goutte est maintenant totalement gélifiée et ressemble à un solide. Cependant, lors de la formation du gel, l'accumulation et la compaction des éléments figurés a permis de piéger du solvant au sein de cette matière cellulaire gélifiée. La matrice étant saturée en solvant, le fluide continue de s'évaporer à la surface libre.

Cette dynamique de séchage permet aussi d'obtenir les valeurs du débit massique d'évaporation moyen sur chacune des phases. Lors de la première phase, un débit massique moyen de $4.84 \mu\text{g.s}^{-1}$ ($\Delta m = 13.54 \text{ mg}$ en 2800 s) est obtenu alors que dans la seconde, un débit de $0.11 \mu\text{g.s}^{-1}$ ($\Delta m = 0.25 \text{ mg}$ en 2200 s) est observé. Le taux d'évaporation est donc 42 fois inférieur dans la dernière phase. En effet, alors que dans la première partie, la vitesse d'évaporation est contrôlée par le transfert diffusif de la vapeur au sein de l'air environnant, elle est limitée dans la seconde par le transport à l'intérieur de la matrice poreuse.

Temps caractéristiques du problème

Le temps de gélification τ_g pour cette expérience est de l'ordre de 2800 s . Le temps total d'évaporation τ_F est quant à lui d'environ 5000 s . Le temps de séchage total est défini par le temps au bout duquel la masse du système devient constante, le débit massique d'évaporation devenant nulle. Le temps d'évaporation du solvant τ_D peut être estimé théoriquement par le rapport d'une longueur caractéristique du système V_0/S_0 sur le flux moyen de solvant évaporé par unité de surface w_E :

$$\tau_D = \frac{V_0}{S_0} \frac{1}{w_E} \quad (5.4)$$

avec

$$w_E = -\frac{1}{S} \frac{dV}{dt} \quad (5.5)$$

où S et V désigne respectivement la surface de l'interface goutte/air et le volume de la goutte à un instant t . En considérant le cas d'une goutte possédant une forme de calotte sphérique, il est possible de développer cette expression et de l'exprimer en fonction du rayon de mouillage et de l'angle de contact. On obtient alors : $\tau_D = \frac{1}{6} \frac{(1-\cos \theta_0)(2+\cos \theta_0)}{\sin \theta_0} \frac{R}{w_E}$. L'indice zéro spécifie que les paramètres sont considérés au temps initial. Les angles de contact étant faibles ($\theta_0 = 14.8^\circ$), il est possible de simplifier l'expression précédente en effectuant un développement limité. Le temps de séchage du solvant s'exprime alors $\tau_D \approx \frac{\theta_0}{4} \frac{R}{w_E}$ ou encore :

$$\tau_D \approx \frac{\theta_0}{4} \frac{\rho R S_0}{\left(\frac{dm}{dt}\right)_{t=0}} \quad (5.6)$$

où ρ est la masse volumique du solvant. Cette expression indique alors que le temps de séchage d'une goutte uniquement composée du solvant est de l'ordre de $\tau_D \approx 2500 \text{ s}$. Ce résultat est en accord avec la valeur expérimentale obtenue sur la figure 5.13 où $\tau_D = 2300 \text{ s}$.

Comme mentionné précédemment, la description du séchage d'une goutte de sang ainsi que le motif de fractures obtenu après séchage sont très proches de ce qui a été

observé pour des suspensions colloïdales modèles (Pauchard *et al.*, 1999) ou de sérum bovin (Annarelli *et al.*, 2001). Le motif de fracture dépendant de la compétition entre les cinétiques d'évaporation du solvant et de gélification de la solution, une cartographie des différents motifs de fractures obtenus en fonction du ratio du temps de gélification sur le temps de séchage du solvant τ_g/τ_D a été effectuée par Pauchard *et al.* (1999) dans le cadre du séchage de gouttes de suspension colloïdale modèle. Alors que les motifs obtenus sont proches pour les trois études, les ratios de ces temps caractéristiques sont différents et appartiennent même parfois à des domaines différents composant cette cartographie. En effet, alors que le séchage de gouttes de suspension colloïdale modèle révèle la formation de motifs de fractures radiales lorsque $\tau_g/\tau_D > 100$, le séchage de gouttes de sang et de sérum sanguin montre la formation du même type de motifs pour des ratios respectifs de 1.25 et 0.25. Les ratios obtenus pour le sang et le sérum appartiennent, dans la cartographie de Pauchard (2008), à un domaine où le séchage d'une goutte entraîne la formation d'un motif désordonné de fractures associée à une évolution complexe de la géométrie de la goutte ($0.01 < \tau_g/\tau_D < 100$). La différence entre ces ratios provient de la définition, ou du moins de la méthode d'obtention de ces temps caractéristiques. En effet, alors que nous avons défini, comme Annarelli *et al.* (2001), le temps de gélification τ_g comme le temps final de la transition sol-gel au cours du séchage d'une goutte, Pauchard *et al.* (1999) déterminent ce temps à travers une étude rhéologique cherchant le temps pour lequel la viscosité de la suspension colloïdale tend vers l'infini. Cette dernière méthode plus générale dépend exclusivement de la solution et pas de la géométrie du système. De la même façon, le temps d'évaporation du solvant τ_D est obtenu de manière différente. Dans les trois cas, le temps de séchage τ_D est déterminé par le ratio d'une longueur caractéristique sur le flux moyen de solvant évaporé par unité de surface $w_E = -\frac{1}{S} \frac{dV}{dt}$. Cependant, alors que Pauchard *et al.* (1999) et Annarelli *et al.* (2001) considèrent le rayon comme longueur caractéristique, nous avons trouvé plus judicieux de considérer V_0/S_0 . Ainsi, alors qu'avec R le temps τ_D est de l'ordre de 10^4 s, il est de l'ordre de 10^3 s dans le cas de V_0/S_0 . Le temps estimé avec le rayon comme longueur caractéristique ne correspond ni à la valeur du temps de séchage du solvant ni à celle du temps de séchage total obtenus expérimentalement. En revanche, le temps défini avec V_0/S_0 comme longueur caractéristique correspond au temps expérimental d'évaporation du solvant. En définissant les temps caractéristiques comme dans cette étude, il est possible de reconsidérer les données d'Annarelli *et al.* (2001). Le ratio des temps caractéristiques obtenu pour le sérum sanguin est alors du même ordre de grandeur que celui du sang puisque $\tau_g/\tau_D \sim 1$. Il n'est pas possible de comparer ces données avec les résultats de Pauchard *et al.* (1999) ne disposant pas des temps de gélification lors du séchage de gouttes.

Modèle d'évaporation

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, l'évaporation d'une goutte d'eau (solvant du sang) est correctement décrite par les modèles d'évaporation considérant l'évaporation comme un processus contrôlé par la diffusion quasi-stationnaire de la vapeur en phase gazeuse. Puisque l'angle de contact que forme le sang sur du verre est relativement

faible ($\theta_0 \sim 18^\circ < 40^\circ$), le débit massique d'évaporation peut être approximé par :

$$\left| \frac{dm}{dt} \right| \sim 4 D c_{sat} (1 - H) R(t) \quad (5.7)$$

La ligne de contact étant fixe durant le séchage en raison du fort ancrage de la ligne triple, le débit massique d'évaporation devrait être constant. L'expérience révèle cependant que le débit d'évaporation diminue au cours du séchage à cause du développement et de la croissance d'une région gélifiée ralentissant le taux d'évaporation. La quantité de liquide évaporée à la surface de la zone gélifiée étant faible par rapport à celle évaporée à l'interface liquide/air, nous considérons en première approximation que l'ensemble de l'évaporation s'effectue à la surface de la zone fluide. La surface de l'interface de la région fluide avec l'air se réduisant au cours du séchage, la dynamique de séchage du sang est alors décrite par le modèle d'évaporation précédent en considérant pour rayon le front de gélification en récession $R(t) = R_0 - x_g(t)$, où R_0 est ici le rayon de mouillage de la goutte. La figure 5.13 révèle un assez bon accord entre ce modèle simple et l'expérience dans les premiers instants du séchage. Le modèle est seulement tracé sur 1600 s, le front de gélification n'étant plus clairement discernable ensuite.

Influence de la taille de la goutte

Des évaporations de gouttes de sang ont été effectuées pour différentes masses initiales afin d'étudier l'influence de la taille de la goutte sur la dynamique de séchage. Les évolutions de la masse de solvant au cours du séchage sont fournies sur la figure 5.14. Les évolutions ont été adimensionnées en ordonnée par la masse de fluide initialement présente dans la solution m_f^i et en abscisse par le temps total de séchage τ_F . On observe principalement que le rapport de la durée entre les deux phases évolue avec la taille initiale de la goutte. En effet, avec l'augmentation de la masse initiale, la proportion de la phase post-gélifiée augmente au détriment de la phase gélifiée. Ceci s'explique par l'augmentation de l'épaisseur du dépôt avec l'augmentation de la taille initiale de la goutte, la quantité de particules présente étant plus importante (Fig. 5.16 et Tab. 5.3). En conséquence, une plus grande quantité de solvant volatil a été piégée au sein du gel nouvellement formé. La cinétique d'évaporation du solvant à travers une couche de gel étant bien plus faible que celle d'un liquide pur, la proportion de cette période devient plus importante.

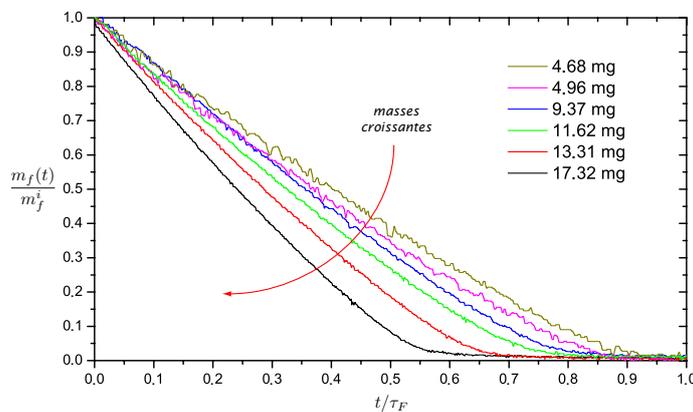


Figure 5.14 – Evolution de la masse du solvant normalisée lors du séchage de gouttes de sang de différentes masses initiales.

5.4.4 Evolution géométrique et dépôt final

La figure 5.15-a présente les profils mesurés à différents instants au cours du séchage pour quatre gouttes de masses initiales différentes. Les profils ont été adimensionnés dans la direction horizontale par le rayon de mouillage de la goutte R et dans la direction verticale par la hauteur initiale de l'apex h_0 . Des comportements identiques sont observés. Au cours du séchage, la goutte s'affaisse continûment. Dans un premier temps, la goutte s'évapore de manière identique à un fluide pur, le profil adopté étant celui d'une calotte sphérique. On observe ensuite l'apparition d'une distorsion de l'interface à proximité de la ligne triple, due à l'inhomogénéité de la distribution en particules provoquée par l'écoulement radial. L'évolution du profil laisse alors apparaître au fur à mesure la forme du dépôt. L'apex décroît de manière linéaire pendant la quasi-totalité du processus de séchage (Fig. 5.15-b). Ces mesures de profil ont été effectuées à l'aide d'un microscope confocal optique gracieusement mis à disposition par l'Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence.

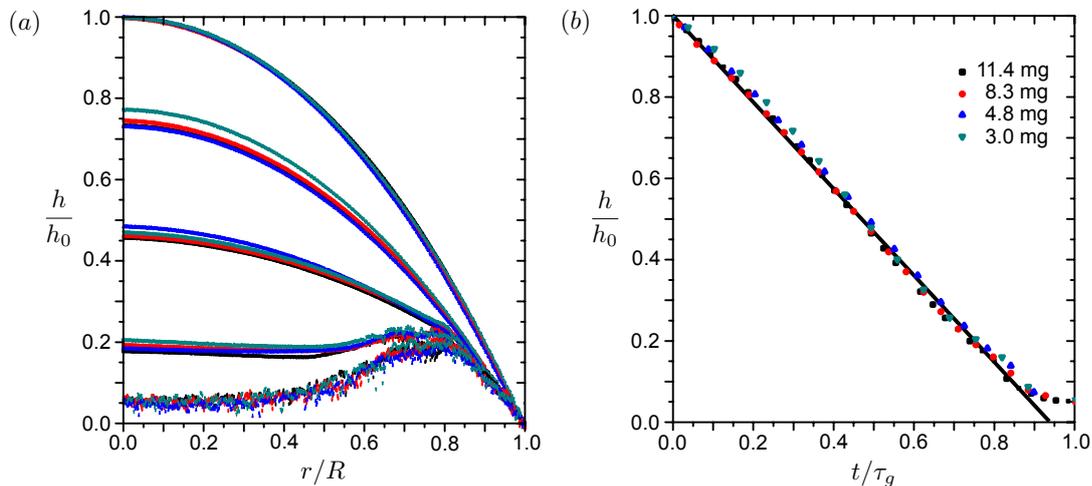


Figure 5.15 – a) Evolution de profils normalisés pour des gouttes de différentes masses initiales. La durée séparant chaque profil est de $0.25 t/\tau_G$. b) Diagramme spatio-temporel décrivant l'évolution de l'apex au cours du séchage.

Le dépôt final, composé des espèces non volatils de la solution (principalement la matière cellulaire), possède une forme intermédiaire entre une “crêpe” et un “tore”. La figure 5.16-a présente avec précision la structure tridimensionnelle d'un dépôt résiduel résultant de l'évaporation d'une goutte de sang. Ces images ont été obtenues à l'aide d'un microscope interférométrique possédant une résolution de $5 \mu\text{m}$ sur les directions horizontales et de 9 nm sur la direction verticale. Ces mesures ont été réalisées au Laboratoire d'Astrophysique de Marseille. La forme du dépôt est typique du “coffee ring effect”. L'inhomogénéité dans la distribution en particules corrobore l'existence d'un écoulement radial transportant les colloïdes du centre de la goutte vers la périphérie. En effet, si aucun écoulement radial n'était présent au sein de la goutte, puisque la composition initiale de la solution est homogène, le profil du dépôt devrait révéler un maximum au centre de la zone de mouillage. Or, comme le montre la figure 5.16-b, la distribution du dépôt est clairement non-homogène avec un maximum au voisinage

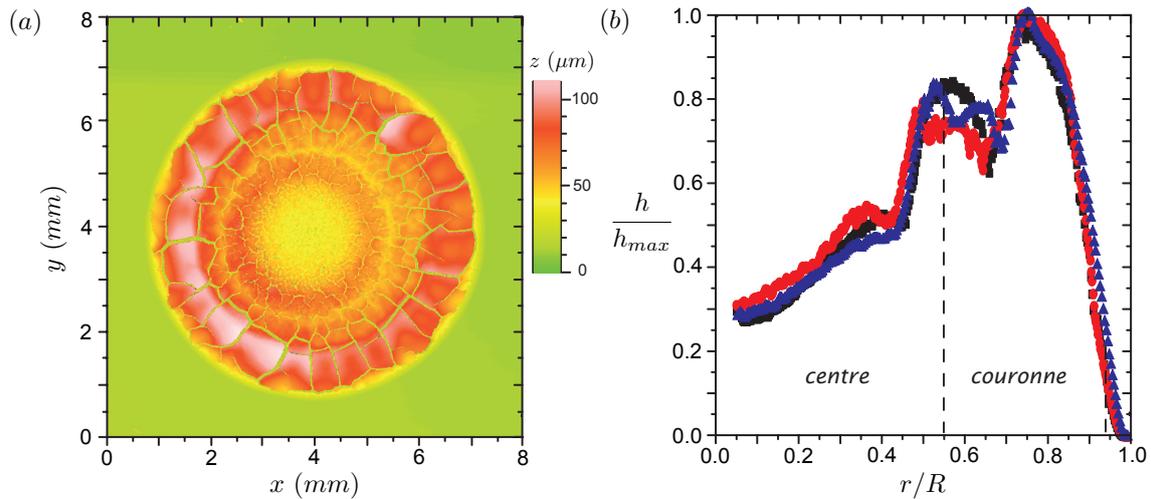


Figure 5.16 – a) Image de la structure 3D d'une goutte de sang séchée sur une lame de verre. b) Profil radial moyen adimensionné pour trois gouttes de tailles différentes. Les données et les images relatives à ces gouttes sont respectivement fournies à la table 5.3 et à la figure 5.19.

de la ligne triple. Cette figure présente les profils moyens radiaux obtenus à partir des scans effectués au microscope interférométrique pour 3 gouttes de masses initiales différentes. Les profils ont été adimensionnés par le rayon de mouillage R pour la direction horizontale et par la hauteur maximum de la couche h_{max} pour la direction verticale. On observe alors que la distribution en particules est identique quelle que soit la masse initiale de la goutte. L'ensemble des figures 5.16 et 5.4-d révèle que la structure de dépôt est composée de trois régions :

- Un anneau périphérique au voisinage de la ligne triple. Cette très fine région représente moins de 1 % du volume du dépôt et se caractérise par une très forte adhésion avec le substrat.
- Une couronne périphérique. Cette région épaisse possède une très grande partie du soluté. Elle représente 83 % du volume du dépôt et se compose de plaques trapézoïdales suite à la formation d'un motif régulier de fractures radiales.
- Une zone centrale bien plus fine que la région précédente. Elle représente 16 % du volume du dépôt. Un réseau de craquelures désordonnées se forme dans cette région. Il en résulte la présence de polygones de très faible taille caractéristique face au motif périphérique.

5.4.5 Formation d'un motif de craquelures

Le séchage d'une goutte de sang se caractérise par une évolution de la solution en un gel saturé en solvant. Lorsque le gel est formé, cette nouvelle matrice poreuse formée par l'agrégation de particules continue de s'assécher par l'évaporation du solvant. Il en résulte une densification du gel. Le système est alors délimité par deux interfaces comme le montre le schéma de la figure 5.17 : une interface gel/substrat où s'effectue l'adhésion entre les deux milieux et une interface gel/air où s'effectue l'évaporation du solvant. Des

ménisques se forment au niveau de l'interface liquide/air. La courbure de ces ménisques augmente de plus en plus avec l'évaporation conduisant à une dépression dans le solvant occupant les interstices $P_{cap} = -\frac{2\gamma \cos \theta}{r}$. L'effet des pressions capillaires entraîne une migration du solvant vers la surface par la loi de Darcy : $\dot{V} = \frac{\kappa}{\mu} \nabla P$, où \dot{V} est le flux de solvant, μ la viscosité du solvant et κ est la perméabilité du matériau. Il entraîne aussi une rétraction progressive du gel en réponse à cette force de compression. La rétraction de la matrice est cependant limitée par son adhésion au substrat. La compétition entre l'évaporation et l'adhésion entraîne le développement de tensions au sein du gel (Parisse & Allain, 1996) afin de s'opposer à cette réorganisation. Ces contraintes mécaniques $\sigma \sim \frac{\mu h \dot{V}}{\kappa}$ augmentent au cours du séchage et lorsqu'elles atteignent une valeur critique, des fractures nucléent au niveau de défauts afin de relâcher une partie de ces contraintes (Allain & Limat, 1995; Pauchard *et al.*, 1999). Au cours du séchage d'une goutte de sang, un pied gélifié se forme à la ligne triple et se propage en direction du centre de la goutte. Il en résulte le développement de contraintes orthoradiales au sein du gel en consolidation amenant à la formation de fractures radiales (Pauchard *et al.*, 1999; Annarelli *et al.*, 2001). La propagation des fractures étant corrélée à l'évolution du champ de contraintes mécaniques, le motif de fractures observé dépend fortement des interactions physico-bio-chimiques ainsi que de la forme de la goutte et du dépôt.

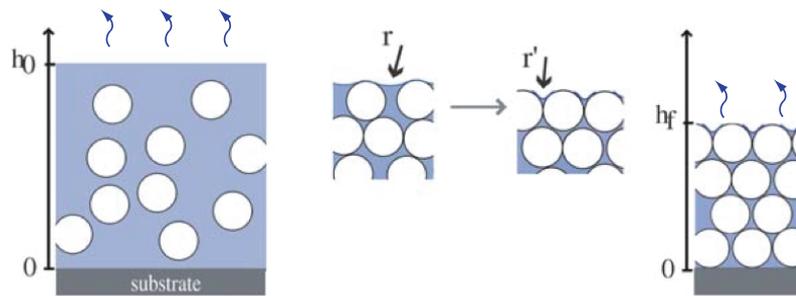


Figure 5.17 – Illustration de la formation d'une matrice poreuse lors du séchage d'une suspension de particules extraite de Lazarus & Pauchard (2011). On observe une augmentation de la compaction des particules sous l'effet de la pression capillaire. Le gel alors formé est délimité par une interface gel/substrat et une interface gel/air. La compétition entre les mécanismes agissant à ces deux interfaces, i.e. l'adhésion et l'évaporation, amène à terme à la formation de fractures.

Nucléation de fractures

La nucléation des premières fractures s'effectue assez rapidement après le début du séchage $\tau_c = 0.25 \tau_F$. Ces fractures se forment au voisinage de la ligne triple, au sein du pied gélifié, tandis que le centre de la goutte est encore fluide. La rétraction du front laisse alors apparaître derrière lui un motif de fractures radiales espacées régulièrement en réaction au développement de contraintes orthoradiales. La figure 5.18-a présente l'évolution de la fraction massique globale en soluté $\phi_s = m_s/m(t) = m_s/(m_s + m_f(t))$. On observe que les fractures nucléent à un temps τ_c correspondant à une fraction solide

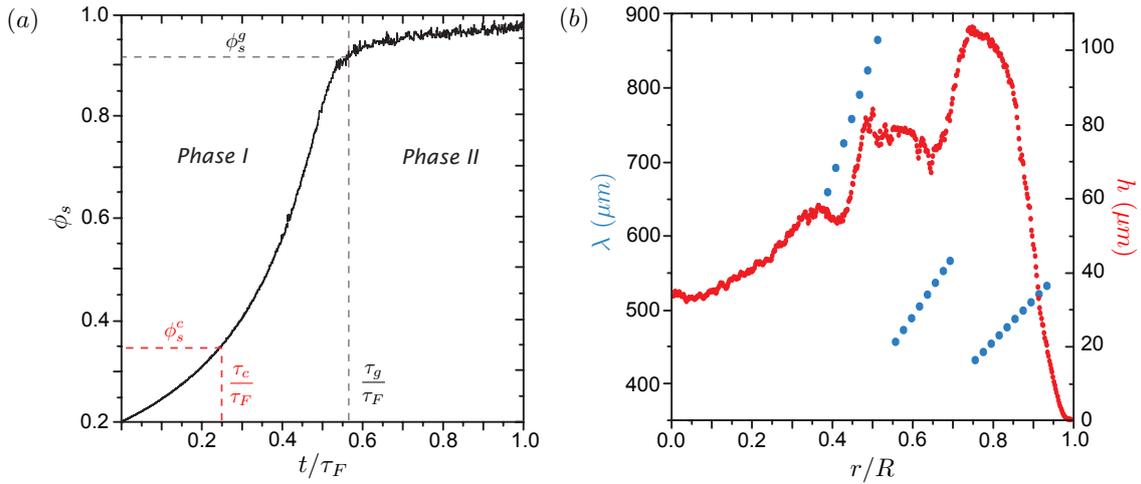


Figure 5.18 – (a) Variation de la concentration massique globale en soluté ϕ_s en fonction du temps adimensionné t/τ_F . (b) Hauteur du dépôt h et espacement moyen des fractures λ en fonction de la position radiale adimensionnée r/R .

massique critique de $\phi_s^c \sim 35\%$. Des expériences sur 17 gouttes, dont la masse varie entre 1.9 et 24.3 mg, ont démontré que les fractures se développent pour une fraction massique globale critique de solide $\phi_s^c = 30 \pm 5\%$. De la même manière, la transition pour la dernière phase du séchage s’effectue pour une fraction massique $\phi_s^g = 88 \pm 5\%$. A cet instant précis, la majeure partie du soluté a été évaporée. Environ 12 % de liquide a alors été piégé au sein de ce gel.

Allain & Limat (1995) ont étudié la fracturation unidirectionnelle d’une suspension de particules colloïdales sous l’action de l’évaporation dans une cellule confinée de Hele-Shaw. L’espacement des fractures λ apparaît être proportionnel à l’épaisseur de la cellule e . Un modèle simplifié permettant de prédire quantitativement le motif de fractures a alors été développé. Dans leur étude sur le séchage de sérum bovin, Annarelli *et al.* (2001) ont réussi à prédire l’espacement initial des fractures en adaptant le modèle d’Allain & Limat pour la géométrie ouverte que forme une goutte. Afin de tester la validité de ce modèle sur notre système, nous l’avons appliqué sur trois gouttes de sang que nous avons passées au microscope interférométrique afin d’obtenir avec précision l’espacement initial moyen des fractures ainsi que la hauteur maximum du dépôt aussi appelée dans la littérature “hauteur du pied”. Les trois gouttes possèdent une masse initiale différente afin de tester le modèle sur différents espacements de fractures. En effet, cette longueur devrait varier avec la hauteur du dépôt et la hauteur du dépôt croît avec l’augmentation de la taille initiale de la goutte. Ces trois gouttes peuvent être visualisées sur la figure 5.19. La table 5.3 fournit des informations complémentaires relatives à ces gouttes : masse initiale m_0 , rayon de mouillage R , hauteur du pied h_{max} et espacement moyen initial λ_0 . L’espacement des fractures initiales apparaît bien augmenter de manière approximativement proportionnelle avec l’épaisseur du pied.

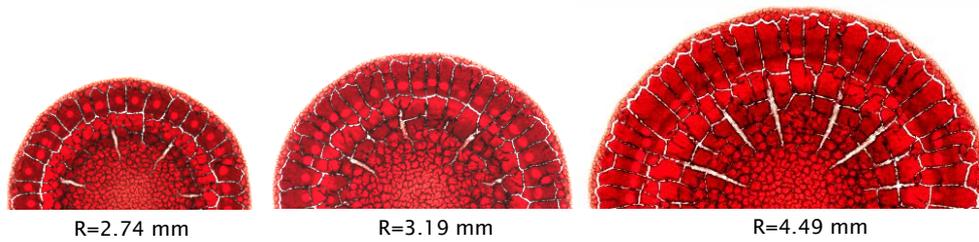


Figure 5.19 – Evolution de la structure du motif de fractures avec la taille de la goutte. Des informations complémentaires relatives à ces trois gouttes sont fournies à la table 5.3.

En considérant le couplage entre l'élasticité du gel et la diffusion du solvant à travers la matrice, le modèle d'Allain & Limat prédit que l'espacement adimensionné des fractures $\Lambda = \lambda/e$ est une fonction du flux de solvant adimensionné $K = \frac{J_0 e}{D_m C_\infty}$. Cette fonction peut être approximée par $\Lambda = 0.522 - 0.716 \log(K)$ lorsque $K < 5 \times 10^{-2}$. J_0 est le flux de solvant évaporé, D_m le coefficient de diffusion relié au transport du solvant dans un milieu poreux et C_∞ la fraction volumique de solvant au loin. Afin d'implémenter ce modèle pour une géométrie ouverte, Annarelli *et al.* (2001) ont considéré en première approximation que le champ de contrainte dans le pied d'une goutte est le même que dans une moitié de cellule, coupée dans le sens longitudinal. Cette hypothèse revient à considérer que la contrainte au milieu de la cellule est nulle. L'épaisseur de la cellule est alors équivalente à deux fois la hauteur du pied : $e = 2 h_{max}$. L'utilisation de ce modèle nécessite donc la connaissance des paramètres J_0 , h_{max} , C_∞ et D_m . La hauteur de "pied" de goutte h_{max} est connue avec précision grâce aux mesures effectuées au microscope interférométrique. J_0 peut être calculé à partir de la variation de la masse considérant $J_0 = \frac{V_l}{S_0 \tau_D}$, où l désigne ici la phase liquide. Ce dernier est de l'ordre 10^{-7} m.s⁻¹ ; les valeurs exactes sont reportées dans la table 5.3. La fraction volumique de solvant au loin est d'environ 55 % (fraction volumique du sang). La difficulté de la prédiction réside dans l'estimation de D_m , qui est donné comme le produit de la vitesse capillaire γ/μ par le rayon hydraulique de pore r , γ et μ étant la tension de surface et la viscosité du solvant (que nous considérons comme de l'eau). Devant la difficulté de l'estimation du rayon de pore, nous prenons pour D_m une valeur préalablement usitée dans la littérature pour des suspensions colloïdales (Allain & Limat, 1995) et du sérum

	m_0 (mg)	R (mm)	h_{max} (μm)	J_0 (m.s ⁻¹)	λ_0^{exp} (μm)	λ_0^{th} (μm)	$\Delta\lambda$ (%)
Goutte 1 (▲)	5.2	2.74	68.59	1.29×10^{-7}	377	363	4
Goutte 2 (■)	7.6	3.19	83.36	8.57×10^{-8}	432	465	8
Goutte 3 (●)	19.0	4.49	104.48	5.41×10^{-8}	603	581	4

Table 5.3 – Données relatives aux trois gouttes de sang présentées à la figure 5.19 : masse initiale de la goutte, rayon de mouillage, hauteur du "pied", flux de solvant évaporé, espacement initial des fractures expérimentales et théoriques, écart relatif entre l'expérience et la théorie.

bovin (Annarelli *et al.*, 2001), *i.e.* $D_m \approx 3 \times 10^8 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Dans la table 5.3 sont reportés les espacements initiaux des fractures prédits par ce modèle et leurs écarts relatifs par rapport aux valeurs expérimentales. Malgré la difficulté de prédiction de D_m et le degré d'approximation du modèle, on constate un relativement bon accord entre celui-ci et l'expérience.

Propagation de fractures

Après la nucléation des fractures aux abords de la ligne de contact, celles-ci se propagent vers le centre de la goutte. La figure 5.18-b présente l'évolution de l'espacement moyen des fractures $\lambda = \frac{2\pi r}{N_c}$ correspondant au ratio du périmètre sur lequel nucléent les fractures avec le nombre de fractures radiales qui l'interceptent. La formation de fractures étant étroitement liée à la géométrie du système, le profil de la goutte a aussi été reporté sur cette figure. A partir du point de nucléation de ces fractures qui se situe à environ 95 % du rayon réduit, l'espacement des fractures diminue ; le nombre de fractures N_c étant constant. Cependant, à deux endroits spécifiques correspondant aux maxima locaux, le nombre de fractures radiales réduit soudainement. A ces points spécifiques, on observe que les fractures radiales s'arrêtent brusquement pour rejoindre avec un angle droit les fractures adjacentes. Ces fractures fusionnent de manière orthoradiale avec leurs voisines ; on observe en conséquence un nombre inférieur de fractures continuant leur propagation radiale vers le centre de la goutte. De nombreuses études sur la fracturation ont révélé, pour différents systèmes, que l'espacement des fractures est grossièrement proportionnel à l'épaisseur de la couche (Groisman & Kaplan, 1994; Allain & Limat, 1995). Dans notre cas, on observe que ce n'est pas systématiquement le cas. Le sérum bovin avait aussi révélé une variation inattendue de l'espacement des fractures par rapport au profil du dépôt (Annarelli *et al.*, 2001). Les auteurs avaient alors interprété ces résultats en considérant que la propagation de fractures n'était pas uniquement contrôlée par le séchage du gel, le comportement élastique du matériaux intervenant dans la propagation des fractures. Les fractures radiales terminent généralement leur propagation pour un rayon réduit de l'ordre de 45 %.

Au centre de la goutte, un motif de craquelures désordonnées de taille caractéristique largement inférieure aux précédentes est observé. Ce motif central est identique aux motifs de craquelures constatées suite au séchage d'une couche de suspension de particules colloïdales (Lazarus & Pauchard, 2011). En effet, comme le montre la figure 5.15-a, les derniers instants du séchage de la zone centrale de la goutte s'apparentent au séchage d'une couche ; l'interface solution/air et la partie centrale du dépôt étant relativement horizontales. Alors que la gélification s'effectue initialement avec un front de gélification se déplaçant radialement sur la partie périphérique de la goutte, la gélification de la partie centrale s'effectue de manière quasi-homogène (Fig. 5.9). Ainsi, alors que l'on observe en première partie une croissance directionnelle des fractures ; la seconde partie est caractérisée par la génération successive de fractures homogènes qui envahissent la zone centrale.

Durant le séchage d'une goutte de sang, une partie des contraintes mécaniques accumulées en raison de l'évaporation du solvant est donc relâchée par la formation des fractures. Le système est alors formé d'une multitude de cellules polygonales.

Délamination

Les cellules polygonales étant toujours formées d'un gel contenant du solvant, le fluide contenu dans les interstices continue de s'évaporer. L'épaisseur est alors soumise à un important gradient de tensions. Il en résulte, comme précédemment, une augmentation progressive des contraintes résiduelles sous l'effet des forces de pression capillaire. Chaque cellule polygonale subit une compression sur sa face supérieure. Lorsque l'énergie élastique emmagasinée au sein du gel devient plus importante que l'énergie d'adhésion du gel sur le substrat, les cellules se déforment. On observe alors un décollement du bord de chaque cellule hors du plan d'adhésion générant une forme de cellules concaves (Fig. 5.20). Ce processus permet de relâcher une partie des contraintes.

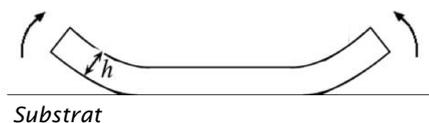


Figure 5.20 – Schéma d'un plan de coupe d'une cellule partiellement délaminée (Lazarus & Pauchard, 2011).

Cette évolution de l'adhésion entre une goutte de sang et son substrat en verre au cours de l'évaporation a été observée avec un microscope inversé (Leica DMI 3000 M) couplé avec un appareil photo digital (Canon EOS 7D). Alors qu'initialement l'adhésion est complète entre la goutte et son substrat, on observe après la fracturation du gel une réduction de la zone d'adhésion entre les cellules polygonales nouvellement créées et le substrat. Ce phénomène débute préférentiellement au niveau des coins, puis des bords des cellules, à cause d'une plus forte concentration des contraintes mécaniques en ces zones (Pauchard, 2008). On observe alors un front de décollement qui se propage de la périphérie vers le centre d'un polygone. Le mécanisme s'arrête lorsque l'énergie élastique s'équilibre avec l'énergie d'adhésion. A l'état final, chaque cellule adhère en une zone localisée comme l'illustre la figure 5.21. Cette figure présente l'état des deux interfaces du gel à la fin du séchage. Les zones d'adhésion entre le sang et le substrat sont clairement discernables grâce à leur couleur rouge tandis que le gris traduit un décollement du gel (Figs. 5.21-bas).

On observe que le ratio de la surface d'adhésion par rapport à la surface des cellules polygonales varie avec la localisation au sein de la goutte. En effet, l'aire finale de la région d'adhésion dépend, entre autre, de l'épaisseur du dépôt (Pauchard, 2006). On remarque que, lorsque l'épaisseur du dépôt est élevée (couronne périphérique), la surface décollée est importante. Les zones d'adhésion possèdent alors une forme circulaire. Par contre, lorsque l'épaisseur du dépôt diminue (zone centrale), la délamination du gel est plus faible. Le décollement apparaît alors être uniquement localisé au voisinage des fractures. Ces observations sont en totale adéquation avec les résultats obtenus lors du séchage de couches de suspension de particules colloïdale modèle (Pauchard, 2006;

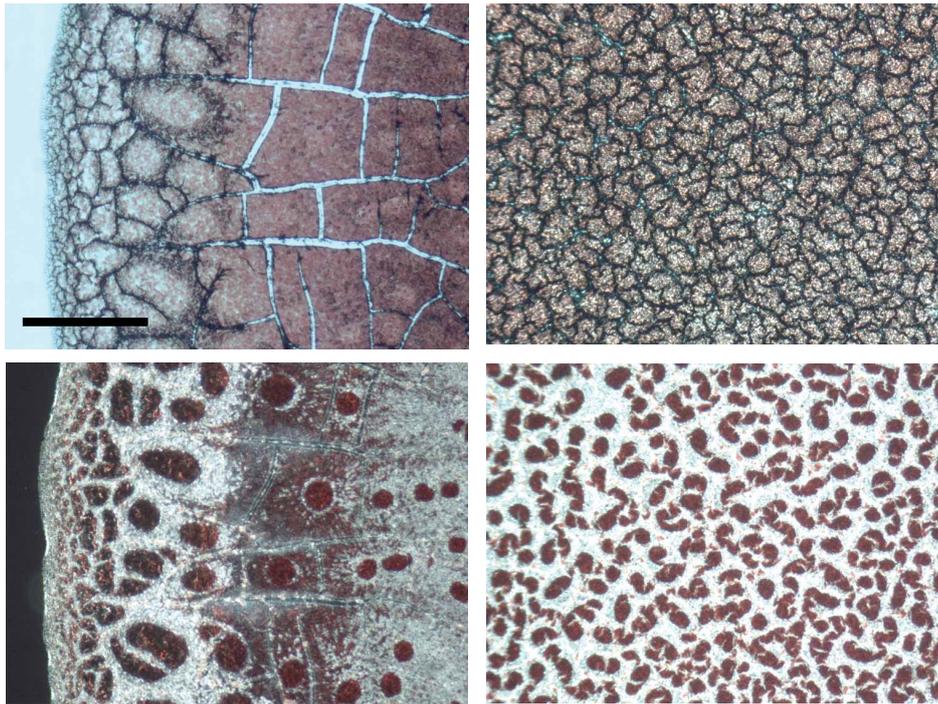


Figure 5.21 – Images finales du motif de fractures (en haut) et des zones d’adhésions (en bas) pour différentes régions de la goutte : périphérique (à gauche) et centrale (à droite). Les zones rouges correspondent aux zones d’adhésion. Echelle : 0.1 mm.

Pauchard *et al.*, 2009; Lazarus & Pauchard, 2011). Les expériences ont aussi révélé que le rapport de la surface d’adhésion sur la surface de la cellule varie avec la masse initiale de la goutte (l’épaisseur du dépôt augmentant avec celle-ci) ainsi qu’avec les conditions de séchage (humidité). Ainsi, sur l’ensemble des gouttes étudiées, la surface d’adhésion finale représente entre 30 % et 50 % de la surface d’adhésion initiale dans la zone centrale de la goutte. Dans la région de la couronne périphérique composée de plaques trapézoïdales délimitées par les fractures radiales, le ratio diminue entre 0 et 10 %. En effet, lorsque la surface des cellules trapézoïdales est suffisamment grande, un décollement total des plaques a pu être observé.

La délamination étant un mécanisme consécutif à la fracturation du gel, ce processus se développe, dans le cas d’une goutte, suivant deux dynamiques. Tout comme la gélification et la fracturation se propagent initialement de manière radiale, le décollement du gel sur le substrat débute à la périphérie de la goutte et se propage vers son centre comme en témoigne la figure 5.22. Ainsi, sur la couronne périphérique, la délamination de ce qui sera ensuite des cellules trapézoïdales débute préférentiellement des coins, puis des bords les plus excentrés, et se propage vers le centre en suivant la dynamique de fracturation. La délamination se propage donc dans un premier temps de manière directionnelle. Ensuite, le séchage de la zone centrale s’effectuant comme une couche de suspension de particules, la délamination s’effectue elle aussi à la manière d’une couche, *i.e* de façon homogène sur l’ensemble des cellules polygonales constituant cette zone. Le décollement partiel débute donc à partir de tous les bords de ces polygones.

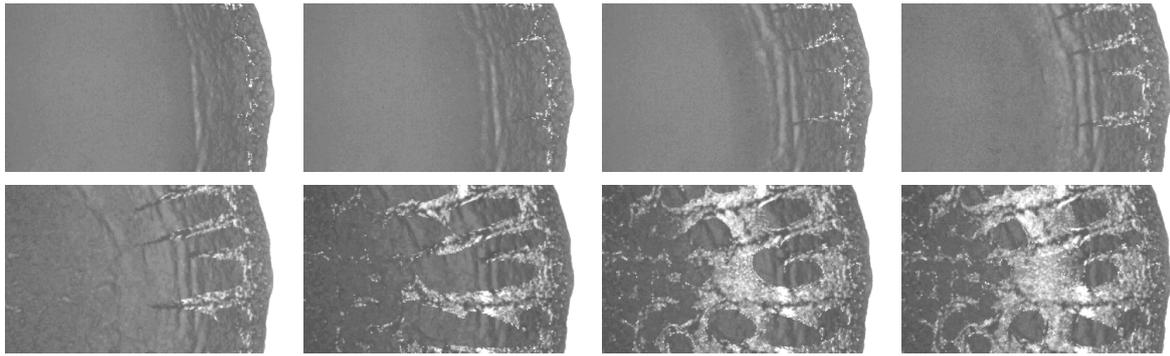


Figure 5.22 – Evolution de l’adhésion d’une goutte de sang au cours de son séchage. Les zones claires correspondent aux régions décollées, les zones sombres traduisent un contact entre le gel et le substrat.

5.4.6 Influence de la mouillabilité

Nous avons vu précédemment que le séchage d’une goutte de sang est un processus relativement complexe faisant intervenir plusieurs mécanismes liés conduisant à la formation d’un motif final composé de fractures : évaporation, hydrodynamique, gélification, fracturation, délamination. Le motif présenté a été obtenu lors du séchage d’une goutte de sang sur une lame de verre de microscope, ce qui nous a amené à considérer le motif formé lors d’un séchage en configuration hydrophile avec un angle de contact $\theta_0 \sim 15^\circ$. La forme du dépôt était alors clairement une conséquence du “coffee ring effect”. Que se passe-t-il lorsque l’angle de contact initial augmente ? Quelle sera la forme d’un dépôt et le motif de fractures ? Quelle est l’influence de l’angle de contact sur le développement de ces mécanismes ? Afin de regarder l’influence de la mouillabilité du substrat sur le séchage d’une goutte de sang, nous avons rapidement considéré l’évaporation d’une goutte de sang sur une lame de verre recouvert d’un nano-dépôt d’or. Le substrat permet alors d’obtenir un angle de contact initial de $\theta_0 = 92^\circ$.

Une goutte de masse initiale 9.5 mg s’évapore dans de l’air à une température de 27°C et une humidité relative de 25 %. La masse finale de la goutte étant de 2.4 mg, la concentration massique de colloïdes ϕ_m est de 0.34 g/g. Lorsque la goutte s’évapore avec un angle aussi important, l’évolution du profil apparaît bien plus complexe que précédemment. La goutte s’évapore dans un premier temps de manière quasi-sphérique. On observe dans un second temps, une déformation axi-symétrique de la goutte au voisinage de la ligne de contact. Un pied se forme dont la courbure et la longueur augmentent avec la décroissance du volume et l’affaissement de la goutte. Enfin, la déformation de la forme de la goutte se complexifie. Une succession d’instabilités de flambage élastique se développe, provoquant un retournement du sommet de la goutte et la formation de plis radiaux. La morphologie finale de la goutte n’est plus axi-symétrique. Le séchage s’accompagne de fracturations. En effet, des fractures nucléent au niveau de la ligne triple et se propagent avec la formation de plis radiaux vers le centre de la goutte. Le nombre de fractures radiales correspondant au nombre de plis radiaux.

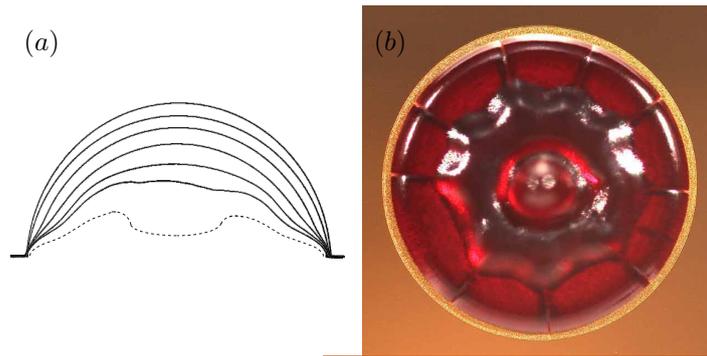


Figure 5.23 – a) Evolution du profil d’une goutte de sang s’évaporant avec un angle de contact initial $\theta_0 = 92^\circ$. La durée séparant chaque profil plein est de 360 s. Le profil en pointillé est une représentation schématique du profil final de cette goutte. b) Image de la forme de cette goutte en vue de dessus à $t \sim 0.75\tau_F$.

Comme nous l’avons vu précédemment, dès le début du séchage, les protéines se déposent sur le substrat, provoquant une forte adhésion de la goutte sur la surface (Annarelli *et al.*, 1999). On observe cependant une légère récession de la ligne de contact durant le séchage comme en témoigne le faible anneau formé au pourtour de la goutte sur la figure 5.23-b. Le séchage d’une goutte de suspension de particules amène à la formation d’un gel lorsque la concentration en colloïdes atteint une concentration critique ϕ_g . Dans le cas d’une goutte s’évaporant avec un angle de contact de l’ordre de 90° , le profil de flux de masse évaporée est homogène sur l’ensemble de l’interface (Fig. 1.8-a). L’instabilité hydrodynamique de Marangoni thermique étant négligeable pour l’eau et celle de Marangoni solutale étant elle aussi initialement négligeable, la solution étant homogène, un écoulement radial se développe du centre de la goutte vers l’ensemble de l’interface liquide/air. Les particules sont alors transportées vers la surface où elles s’accumulent. Il en résulte la formation d’une enveloppe mince et rigide (Fig. 5.24). Cette “peau” étant assez perméable pour permettre l’évaporation, le solvant diffuse à travers ce milieu poreux que forme le gel. Au cours de l’évaporation, les propriétés de cette peau évoluent suite à l’augmentation de son épaisseur. Lorsque la croûte devient suffisamment rigide, le volume de la goutte continue à diminuer alors que la surface de l’interface gel/air reste constante. L’évacuation du solvant emprisonné dans cette coque soumet l’enveloppe à une dépression selon la loi de Darcy : $\Delta P \propto \dot{V}$. Un gradient de contrainte se développe alors sur l’épaisseur de l’enveloppe. Il en résulte le flambage de la coque modifiant complètement la forme de la goutte, le système préférant concentrer ces contraintes dans des plis. La contrainte continuant d’augmenter et la goutte se fragilisant au cours du séchage, lorsque les contraintes mécaniques atteignent une valeur critique, des fractures nucléent à la ligne de contact et se propagent. A la fin du séchage, le système est composé d’une coque fragile de morphologie complexe comme l’illustre la figure 5.23-b. L’intérieur de cette coque est uniquement composé d’air.

La morphologie finale de cette goutte est identique à celle obtenue lors du séchage d’une goutte de Dextran dans des conditions identiques (Pauchard & Allain, 2003*b,c*) comme l’illustre la figure 5.25-c. Cette goutte de concentration massique $\phi_m = 0.40$ g/g s’évaporait alors avec un angle de contact initial de 70° dans de l’air possédant un

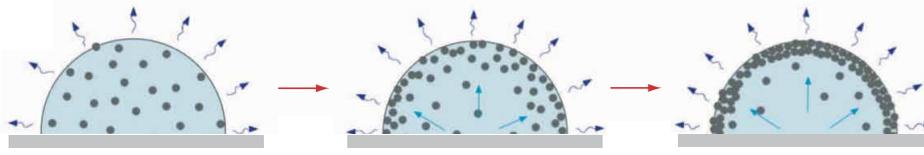


Figure 5.24 – Illustration de la formation d'une croûte gélifiée causée par l'accumulation des colloïdes à la surface d'évaporation de la goutte.

taux d'humidité de 30 %. Dans leur étude sur le séchage de gouttes de fluide complexe modèle, Pauchard & Allain (2003c) ont regardé l'influence de la mouillabilité et de l'humidité sur la morphologie finale des gouttes. La figure 5.25 est un diagramme de stabilité en fonction de ces deux paramètres avec les différentes morphologies obtenues. Les concentrations massiques étant très proches, nous avons placé sur le diagramme les morphologies révélées par l'évaporation de gouttes de sang. L'ensemble des résultats obtenus est en complet accord avec les résultats rapportés avec des fluides complexes modèles. En effet, le motif observé lors du séchage d'une goutte sur un substrat en verre ($\theta_0 \sim 15^\circ$) ne révèle aucune instabilité de flambage quelle que soit l'humidité relative de l'air. Par contre, lorsque la cinétique d'évaporation est rapide (faible humidité $H \sim 25\%$) et que l'angle de contact est important (pour un substrat en or $\theta_0 \sim 90^\circ$), le séchage révèle une morphologie complexe consécutive au développement d'instabilités de flambages élastiques.

Pauchard & Allain (2003c) ont déterminé un critère d'instabilité en comparant les différents temps caractéristiques du problème. Le temps de séchage du solvant s'exprime en combinant les équations 5.5, 5.4 avec la formule du taux d'évaporation (Eq. 1.17)

$$\tau_D = \frac{R_0^2 \beta(\theta_0)}{D c_{sat} (1 - H)} \quad (5.8)$$

avec R_0 le rayon de mouillage initial, θ_0 l'angle de contact initial, D le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air, c_{sat} la concentration de vapeur saturante, H l'humidité et $\beta(\theta) = \frac{(1 - \cos\theta)^2 (2 + \cos\theta)}{(\sin^3\theta)(1.3 + 0.27\theta^2)}$ lorsque $0^\circ < \theta < 90^\circ$. Cette expression permet d'estimer le temps de séchage du solvant à $\tau_D \approx 3100$ s pour notre goutte de sang déposée sur un substrat en or. Il apparaît difficile dans ce cas de prédire un temps d'évaporation. Cependant, afin qu'il y ait la présence simultanée d'une région gélifiée avec une région fluide, il est nécessaire que le temps de gélification τ_G soit de l'ordre de grandeur du temps de séchage τ_D . En effet, lorsque le temps de gélification est plus grand que le temps de séchage i.e $\tau_G/\tau_D \gg 1$, tout le solvant s'est évaporé avant la gélification de la goutte. A contrario, lorsque le temps de séchage est plus grand que le temps de gélification i.e $\tau_G/\tau_D \ll 1$, l'ensemble de la goutte (dont le coeur) est gélifié avant la fin de l'évaporation du solvant. Afin que le séchage s'accompagne d'un flambage de la région gélifiée, il faut que le temps de flambage τ_B soit inférieur à $\tau_D \sim \tau_G$. En effet, pour notre goutte de sang reposant sur un substrat en or, l'instabilité se développe à $\tau_B \approx 2100$ s donc avant le temps de séchage τ_D . Dans le cas d'une goutte de sang s'évaporant sur un substrat en verre, aucune instabilité mécanique ne se développe, révélant que $\tau_B > \tau_D$.

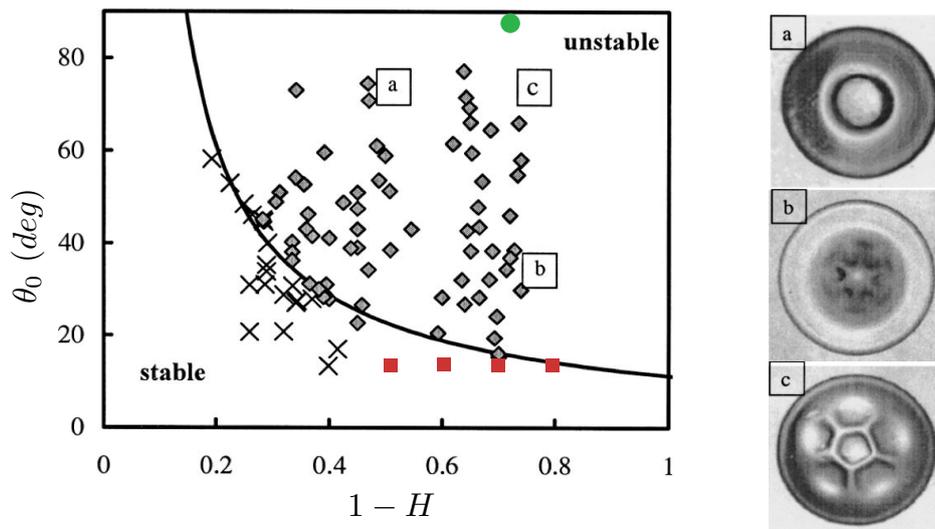


Figure 5.25 – Diagramme montrant les différentes morphologies obtenues après le séchage de goutte de Dextran ($\phi_m = 0.40$ g/g) en fonction du taux d’humidité ($1 - H$) et de l’angle de contact θ_0 (résultats extraits de Pauchard & Allain (2003c)). Le diagramme est séparé en deux zones : une zone stable où le séchage n’implique aucun développement d’instabilité de flambage (\times) et une zone instable où ce type d’instabilité provoque la déformation de la surface conduisant à l’obtention de formes complexes (\blacklozenge). Les différentes morphologies obtenues lors du séchage d’une goutte de sang ($\phi_m = 0.34$ g/g) sont reportées sur ce diagramme : (\blacksquare) substrat en verre = évolution stable ; (\bullet) substrat en or = évolution instable.

5.5 Conclusion

Ce chapitre a permis de montrer la richesse et la complexité des mécanismes agissant lors du séchage d’une goutte de sang. L’activateur de la succession des mécanismes amenant à la morphologie du dépôt est l’évaporation du solvant, donc la différence de concentration de vapeur dans l’atmosphère environnant ; la vapeur diffusant de manière quasi-stationnaire au sein de la phase vapeur. En raison du développement d’un profil du flux de masse à l’interface solution/air, un courant hydrodynamique se développe au sein de la goutte et transporte les particules. La principale différence par rapport aux fluides newtoniens réside dans les interactions physico-bio-chimiques provoquées par la présence de particules (ici, éléments figurés). Ces éléments entraînent d’une part, une forte adhésion de la solution sur le substrat et d’autre part, l’interaction des particules entre elles. Lorsque la concentration en particules atteint une valeur critique, les particules s’agrègent et forment un milieu réticulé saturé en solvant considéré comme un gel. Au cours du séchage, la solution évolue vers un gel. La compétition entre l’évaporation du solvant, provoquant une force de compression sur la matrice poreuse qui tente de se rétracter, et l’adhésion de la goutte sur le substrat qui limite cette rétractation, entraîne le développement et l’augmentation de contraintes mécaniques. Lorsque ces contraintes deviennent trop importantes, l’énergie élastique emmagasinée au sein du gel provoque la formation de fractures et/ou de plis suivant les conditions de séchage (humidité) et de mouillage.

Le séchage d'une goutte de sang en situation hydrophile ($\theta_0 \sim 15^\circ$) a principalement été étudié. Cette configuration met en avant une propagation radiale du front de gélification à la périphérie de la goutte suite au "coffee ring effect" avant que le centre ne se gélifie à la manière d'une couche de suspension de particules. En conséquence des contraintes orthoradiales, des fractures radiales régulièrement espacées se propagent de manière unidirectionnelle au voisinage de la ligne triple avant que le centre laisse apparaître un réseau de craquelures désorganisées de longueur caractéristique bien inférieure à la précédente. Le solvant piégé au sein du gel continuant de s'évaporer, un phénomène de délamination des plaques a été observé.

Tous ces mécanismes étant liés, la modification de la mouillabilité modifie grandement la forme du dépôt. L'évaporation d'une goutte de sang avec un angle de 90° a aussi été étudiée et révèle la formation d'une morphologie complexe en raison de la présence d'instabilités de flambage élastique. En effet, le changement de mouillabilité provoque une modification du profil de flux de masse évaporée à l'interface qui devient uniforme pour cette valeur de l'angle de contact. Il en résulte la formation d'un gel à la surface de la goutte. L'évaporation persistant et le gel étant perméable, le volume de la goutte diminue alors que la surface du gel est constante. Ces mécanismes provoquent une déformation de la coque par flambage conduisant à la formation de plis. Le forme observée dans ces conditions n'est plus axi-symétrique.

L'ensemble des résultats présentés sont très proches de ceux obtenus suite à l'évaporation de gouttes de sérum bovin, de suspension de particules colloïdales et de suspension de polymères. Les analogies observées et calculées entre le sang et les suspensions physiques modèles mettent en évidence que la majeure partie des mécanismes amenant aux motifs observés est d'origine physique. La physique permet, en effet, d'appréhender une grande partie des mécanismes conduisant à ces états finaux. La principale contribution de la biologie intervient dans l'addition d'interactions de type biologique aux interactions d'origine physico-chimique, que ce soit entre les éléments non-volatils ou entre ces éléments et le substrat.

Ces recherches ont suscité l'intérêt des morpho-analystes des traces de sang et une collaboration a été mise en place avec Céline Nicloux de l'Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale. Même si quelques expériences ont été effectuées sur des sangs provenant d'un individu anémique (manque de globules rouges) et d'un autre hyperlipémique (taux de graisse important), la potentialité ou non-potentialité de l'utilisation de ces motifs comme une méthode d'analyse médicale reste encore à prouver.

Conclusion générale

Au cours de cette thèse, nous avons étudié expérimentalement l'évaporation d'une goutte sessile pour deux types de fluide. La première partie examine différents mécanismes fondamentaux intervenant lors de l'évaporation de liquides tandis que la seconde se consacre à la compréhension du séchage d'une suspension biologique, le sang humain.

Evaporation de fluides purs

Sur un tel sujet déjà largement traité par de nombreuses investigations scientifiques, nous avons choisi d'approcher le problème sous un angle nouveau : en contrôlant avec précision les différentes propriétés du substrat que sont sa rugosité, son énergie de surface et ses propriétés thermiques.

Une première étude a considéré l'évaporation d'une goutte sur un substrat dont les propriétés de surface sont modifiées à l'aide de nano et micro-dépôts de surface. Le contrôle de la rugosité et de l'énergie de surface a permis d'étudier la dynamique d'évaporation pour une large gamme d'angles de contact ($0^\circ < \theta_0 < 135^\circ$) et différentes dynamiques de ligne de contact (accrochée, récession, "stick-slip"). Les rôles respectifs de l'angle de contact et de la ligne triple sur la dynamique d'évaporation ont alors pu être mis en avant. Le modèle classique d'évaporation, considérant le processus contrôlé par la diffusion de la vapeur du solvant dans l'air et supposant le système isotherme, décrit correctement l'ensemble des résultats obtenus. Des relations universelles ont d'ailleurs été établies permettant de décrire la dynamique d'évaporation d'une goutte, quelles que soient sa taille et sa mouillabilité. Ce bon accord entre les expériences et le modèle suggère que les effets thermiques sont négligeables dans cette situation où le substrat est un bon conducteur thermique et où l'ensemble du système est initialement à température ambiante.

Dans un second temps, l'étude s'est portée vers l'influence de la thermique du substrat avec la modification de sa nature et de sa température, tout en maintenant ses propriétés physico-chimiques de surface constantes. Les expériences ont révélé que, dès lors que le substrat est thermiquement isolant, le débit d'évaporation diminue, l'évaporation devenant alors limitée par le transfert thermique conductif au sein du substrat. Dans ces conditions, mais également avec l'augmentation de la température du substrat, le modèle classique d'évaporation considérant une goutte comme isotherme à la température du substrat n'est que qualitatif, les effets thermiques liés à l'évaporation n'étant plus négligeables. La comparaison des résultats expérimentaux avec ce modèle simple a permis de mettre en évidence ces différents mécanismes thermiques ainsi que leur contribution. On retrouve parmi eux le refroidissement de la goutte causée par l'enthalpie de vaporisation, le transfert thermique conductif dans les trois phases et le transport convectif dans la phase vapeur. La prise en compte des effets thermiques dans la modélisation apparaît donc nécessaire pour une description complète du processus.

Le développement d'un gradient de température au sein de la goutte ne peut en effet pas toujours être négligé. Celui-ci influence la dynamique d'évaporation mais également l'écoulement interne à la goutte. Ainsi, dans un troisième temps, nous avons mis en évidence, par l'intermédiaire d'une caméra infrarouge, l'existence de motifs hydrody-

namiques non-axisymétriques. Ces instabilités d'origine thermo-capillaires ont été interprétées comme des ondes hydrothermales. Ces oscillations thermiques de surfaces ont révélé des dynamiques spatiales et temporelles complexes. Le motif peut être composé d'ondes radiales uniques se propageant ortho-radialement sans sens privilégié. Il peut aussi contenir au minimum un couple "source-puits", la source donnant naissance à une onde droite et une onde gauche se propageant jusqu'à se recouvrir au niveau du puits. Le nombre d'ondes hydrothermales apparaît décroître au cours de l'évaporation, simultanément à la diminution des forces motrices, en suivant une loi de puissance. L'étude expérimentale de ces instabilités a été rendue difficile à cause de la non-connaissance du profil exact de température à l'interface. Même si un premier modèle de la scène thermique radiative a été proposé pour déterminer une température plus réaliste, l'obtention expérimentale du champ de température demeure un challenge. Ainsi, afin de mieux comprendre ces instabilités, une étude numérique de l'hydrodynamique a été initiée. Les premiers résultats obtenus sont encourageant quant à l'existence de solutions non-axisymétriques, à l'origine de solutions instationnaires pouvant évoluer vers des ondes hydrothermales. Ces investigations sont à poursuivre.

Evaporation de sang

Dans une deuxième partie, l'étude a été étendue à l'évaporation d'une suspension. Le fluide est alors une solution pour lequel l'évaporation du solvant entraîne la formation d'un motif composé de particules. Ce sujet a lui aussi été largement étudié ces dernières années mais très peu d'analyses se sont intéressées au séchage de suspensions biologiques. L'évaporation d'une goutte de sang humain s'accompagne d'une succession de mécanismes complexes amenant à la formation d'un motif de craquelures. Le moteur de ce motif reste, comme pour les liquides, la différence de concentration de vapeur de solvant dans l'air environnant, la vapeur diffusant de manière quasi-stationnaire. Il en résulte le développement d'un courant hydrodynamique au sein de la goutte. La principale différence provient des interactions physico-bio-chimiques entre particules. Ainsi, lorsque la concentration en particules atteint une concentration critique, les particules s'agrègent et la solution évolue vers un gel, *i.e.* une matrice saturée en solvant. La compétition entre l'évaporation du solvant et l'adhésion du gel sur le substrat provoque une augmentation des contraintes qui va conduire successivement à la fracturation et la dessiccation du milieu. Les motifs observés sont divers suivant l'angle de contact initial. Alors qu'une situation mouillante met en évidence un dépôt de type "coffee stain effect" accompagnée de fractures radiales, une situation non-mouillante révèle une forme complexe composée de fractures et de plis consécutifs au développement d'instabilités de flambage. L'ensemble des mécanismes observés est très proche de ceux rapportés pour les gouttes de suspensions de particules modèles. La physique permet donc d'appréhender une grande partie des mécanismes conduisant à ces états finaux. La principale contribution de la biologie apparaît provenir de l'addition d'interactions de type biologique aux interactions d'origine physico-chimique.

Bibliographie

- ALLAIN, C. & LIMAT, L. 1995 Regular patterns of cracks formed by directional drying of a colloidal suspension. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2981–2984.
- ANNARELLI, C. C., FORNAZERO, J., BERT, J. & COLOMBANI, J. 2001 Crack patterns in drying protein solution drops. *Eur. Phys. J. E* **5**, 599–603.
- ANNARELLI, C. C., FORNAZERO, J., COHEN, R., BERT, J. & BESSE, J.-L. 1999 Colloidal protein solutions as a new standard sensor for adhesive wettability measurements. *J. Colloid Interface Sci.* **213**, 386–394.
- BARASH, L. Y., BIGIONI, T. P., VINOKUR, V. M. & SHCHUR, L. N. 2009 Evaporation and fluid dynamics of a sessile drop of capillary size. *Phys. Rev. E* **79**, 0446301.
- BERTELOOT, G., HOANG, A., DAERR, A., KAVEHPOUR, H. P., LEQUEUX, F. & LIMAT, L. 2012 Evaporation of a sessile droplet : Inside the coffee stain. *J. Colloid Interface Sci.* **370**, 155–161.
- BERTELOOT, G., PHAM, C-T., DAERR, A., LEQUEUX, F. & LIMAT, L. 2008 Evaporation-induced flow near a contact line : Consequences on coating and contact angle. *Europhys. Lett.* **83**, 14003.
- BICO, J., MARZOLIN, C. & QUÉRÉ, D. 1999 Pearl drops. *Europhys. Lett.* **47**, 220–226.
- BIRDI, K. S. & VU, D. T. 1993 Wettability and the evaporation rates of fluids from solid surfaces. *J. Adhesion Sci. and Tech.* **7** (6), 485–493.
- BIRDI, K. S., VU, D. T. & WINTER, A. 1989 A study of the evaporation rates of small water drops placed on a solid surface. *J. Phys. Chem.* **93** (9), 3702–3703.
- BLOCK, M. J. 1956 Surface tension as the cause of Bénard cells and surface deformation in a liquid film. *Nature* **178**, 650–651.
- BLOSSEY, R. 2003 Self-cleaning surfaces - virtual realities. *Nat. Mater.* **02**, 301–306.
- BODIGUEL, H., DOUMENC, F. & GUERRIER, B. 2009 Pattern formation during the drying of a colloidal suspension. *Eur. Phys. Special Topics* **166**, 29–32.

- BODIGUEL, H., DOUMENC, F. & GUERRIER, B. 2010 Stick-slip patterning at low capillary numbers for an evaporating colloidal suspension. *Langmuir* **26** (13), 10758–10763.
- BONEBERG, J., BURMEISTER, F., SCHÄFLE, C. & LEIDERER, P. 1997 The formation of nano-dot and nano-ring structures in colloidal monolayer lithography. *Langmuir* **13** (26), 7080–7084.
- BONN, D., EGGERS, J., INDEKEU, J., MEUNIER, J. & ROLLEY, E. 2009 Wetting and spreading. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 739–805.
- BOURGÈS-MONNIER, C. & SHANAHAN, M. E. R. 1995 Influence of evaporation on contact angle. *Langmuir* **11** (7), 2820–2829.
- BRINKER, C. J. & SCHERER, G. W. 1990 *Sol-Gel Science*. New York.
- BRUTIN, D., SOBAC, B., LOQUET, B. & SAMPOL, J. 2011a Pattern formation in drying drops of blood. *J. Fluid Mech.* **667**, 85–95.
- BRUTIN, D., SOBAC, B. & NICLOUX, C. 2012 Influence of substrate nature on the evaporation of a sessile drop of blood. *J. Heat Transfer* **134**, 061101.
- BRUTIN, D., SOBAC, B., RIGOLLET, F. & LE NILIOT, C. 2011b Infrared visualization of thermal motion inside a sessile drop deposited onto a heated surface. *Exp. Therm. Fluid Sci.* **35**, 521–530.
- CASSIE, A. B. D. & BAXTER, S. 1944 Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc* **40**, 546–551.
- CRAFTON, E. F. & BLACK, W. Z. 2004 Heat transfer and evaporation rates of small liquid droplets on heated horizontal surfaces. *Int. J. Heat Mass Transfer* **47**, 1187–1200.
- DAVID, S., SEFIANE, K. & TADRIST, L. 2007 Experimental investigation of the effect of thermal properties of the substrate in the wetting and evaporation of sessile drops. *Colloids Surf. A* **298**, 108–114.
- DE GENNES, P.-G., BROCHARD-WYART, F. & QUÉRÉ, D. 2002 *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Collection ECHELLES.
- DEEGAN, R. D. 2000 Pattern formation in drying drops. *Phys. Rev. E* **61**, 475–485.
- DEEGAN, R. D., BAKAJIN, O., DUPONT, T. F., HUBER, G., NAGEL, S. R. & WITTEN, T. A. 1997 Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature* **389**, 827–829.
- DEEGAN, R. D., BAKAJIN, O., DUPONT, T. F., HUBER, G., NAGEL, S. R. & WITTEN, T. A. 2000 Contact line deposits in an evaporating drop. *Phys. Rev. E* **62**, 756–765.
- DIANA, A., CASTILLO, M., BRUTIN, D. & STEINBERG, T. 2012 Sessile drop wettability in normal and reduced gravity. *Microgravity Sci. Technol.* **24** (3), 195–202.

-
- DOUMENC, F., BOECK, T., GUERRIER, B. & ROSSI, M. 2010 Transient rayleigh–bénard–marangoni convection due to evaporation : a linear non-normal stability analysis. *J. Fluid Mech.* **648**, 521–539.
- DUNN, G. J., WILSON, S. K., DUFFY, B. R., DAVID, S. & SEFIANE, K. 2008 A mathematical model for the evaporation of a thin sessile liquid droplet : Comparison between experiment and theory. *Colloids Surf. A* **323**, 50–55.
- DUNN, G. J., WILSON, S. K., DUFFY, B. R., DAVID, S. & SEFIANE, K. 2009a The strong influence of substrate conductivity on droplet evaporation. *J. Fluid Mech.* **623**, 329–351.
- DUNN, G. J., WILSON, S. K., DUFFY, B. R. & SEFIANE, K. 2009b Evaporation of a thin droplet on a thin substrate with a high thermal resistance. *Phys. Fluids* **21**, 052101.
- EL DEDIWI, A. B., KULNIS, W. J., LUO, Y., WOODLAND, D. & UNERTL, W. N. 1995 Distributions of latex particles deposited for water suspensions. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc* **372**, 277–282.
- ERBIL, H. Y. 2012 Evaporation of pure liquid sessile and spherical suspended drops : A review. *Adv. Colloid Int. Sci.* **170**, 67–86.
- ERBIL, H. Y., MCHALE, G. & NEWTON, M. I. 2002 Drop evaporation on solid surfaces : Constant contact angle mode. *Langmuir* **18** (7), 2636–2641.
- GAO, L. & MCCARTHY, T. J. 2006 A perfectly hydrophobic surface. *J. Am. Chem. Soc.* **128** (28), 9052–9053.
- GAO, X. & JIANG, L. 2004 Biophysics : water-repellent legs of water striders. *Nature* **432**, 36.
- GARNIER, N. 2000 Ondes non-linéaires à une et deux dimensions dans une mince couche de fluide. PhD thesis, Université Paris 7.
- GAUTHIER, G., LAZARUS, V. & PAUCHARD, L. 2007 Alternating crack propagation during directional drying. *Langmuir* **23** (9), 4715–4718.
- GELDERBLOM, H., MARÍN, Á. G., NAIR, A., VAN HOUSELT, A., LEFFERTS, L., SNOEIJER, J. H. & LOHSE, D. 2011 How water droplets evaporate on a superhydrophobic substrate. *Phys. Rev. E* **83**, 026306.
- GIRARD, F. & ANTONI, M. 2008 Influence of substrate heating on the evaporation dynamics of pinned water droplets. *Langmuir* **24** (20), 11342–11345.
- GIRARD, F., ANTONI, M., FAURE, S. & STEINCHEN, A. 2006 Evaporation and marangoni driven convection in small heated water droplets. *Langmuir* **22** (26), 11085–11091.
- GIRARD, F., ANTONI, M., FAURE, S. & STEINCHEN, A. 2008a Influence of heating temperature and relative humidity in the evaporation of pinned droplets. *Colloids Surf. A* **323**, 36–49.
-

- GIRARD, F., ANTONI, M. & SEFIANE, K. 2008*b* On the effect of marangoni flow on evaporation rates of heated water drops. *Langmuir* **24** (17), 9207–9210.
- GIRARD, F., ANTONI, M. & SEFIANE, K. 2010 Infrared thermography investigation of an evaporating sessile water droplet on heated substrates. *Langmuir* **26** (7), 4576–4580.
- GORAND, Y., PAUCHARD, L., CALLIGARI, G., HULIN, J. P. & ALLAIN, C. 2004 Mechanical instability induced by the desiccation of sessile drops. *Langmuir* **20** (12), 5138–5140.
- GRABAR, K. C., FREEMAN, R. G., HOMMER, M. B. & NATAN, M. J. 1995 Preparation and characterization of au colloid monolayers. *Anal. Chem.* **67** (4), 735–743.
- GRANDAS, L., REYNARD, C., SANTINI, R. & TADRIST, L. 2005 Experimental study of the evaporation of a sessile drop on a heat wall. wetting influence. *Int. J. Therm. Sci.* **44**, 137–146.
- GROISMAN, A. & KAPLAN, E. 1994 An experimental study of cracking induced by desiccation. *Europhys. Lett.* **25**, 415.
- HEGSETH, J. J., RASHIDNIA, N. & CHAI, A. 1996 Natural convection in droplet evaporation. *Phys. Rev. E* **54**, 1640–1644.
- HOTH, C. N., SCHILINSKY, P., CHOULIS, S. A. & BRABEC, C. J. 2008 Printing highly efficient organic solar cells. *Nano Lett.* **8** (9), 2806–2813.
- HU, D. L., CHAN, B. & BUSH, J. W. M. 2003 The hydrodynamics of water strider locomotion. *Nature* **424**, 663.
- HU, H. & LARSON, R. G. 2002 Evaporation of a sessile droplet on a substrate. *J. Phys. Chem. B* **6** (106), 1334–1344.
- HU, H. & LARSON, R. G. 2005*a* Analysis of the effects of marangoni stresses on the microflow in an evaporating sessile droplet. *Langmuir* **21** (9), 3972–3980.
- HU, H. & LARSON, R. G. 2005*b* Analysis of the microfluid flow in an evaporating sessile droplet. *Langmuir* **21** (9), 3963–3971.
- HU, H. & LARSON, R. G. 2006 Marangoni effect reverses coffee-ring depositions. *J. Phys. Chem. B* **110** (14), 7090–7094.
- HUETZ-AUBERT, M. & KLARSFELD, S. 1995 *Rayonnement thermique des matériaux semi-transparentes, Traité Génie Energétique*, vol. B8215. Techniques de l'ingénieur.
- ISHINO, C., REYSSAT, M., REYSSAT, E., OKUMURA, K. & QUÉRÉ, D. 2007 Wicking within forests of micropillars. *Europhys. Lett.* **79**, 56005.
- JACKSON, J. D. 1962 *Classical Electrodynamics*, 1st edition. New York : Wiley.

-
- JING, J., REED, J., HUANG, J., HU, X., CLARKE, V., EDINGTON, J., HOUSMAN, D., ANANTHARAMAN, T. S., HUFF, E. J., MISHRA, B., PORTER, B., SHENKER, A., WOLFSON, E., HIORT, C., KANTOR, R., ASTON, C. & SCHWARTZ, D. C. 1998 Automated high resolution optical mapping using arrayed, fluid-fixed dna molecules. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **95**, 8046–8051.
- KAJIYA, T., KOBAYASHI, W., OKUZONO, T. & DOI, M. 2009a Controlling the drying and film formation processes of polymer solution droplets with addition of small amount of surfactants. *J. Phys. Chem. B* **113** (47), 15460–15466.
- KAJIYA, T., MONTEUX, C., NARITA, T., LEQUEUX, F. & DOI, M. 2009b Contact-line recession leaving a macroscopic polymer film in the drying droplets of water-poly(n,n-dimethylacrylamide) (pdma) solution. *Langmuir* **25** (12), 6934–6939.
- KAWASE, T., SIRRINGHAUS, H., FRIEND, R. H. & SHIMODA, T. 2001 Inkjet printed via-hole interconnections and resistors for all-polymer transistor circuits. *Adv. Mater.* **13** (21), 1601–1605.
- KIM, D., JEONG, S., PARK, B. K. & MOON, J. 2006 Direct writing of silver conductive patterns : Improvement of film morphology and conductance by controlling solvent compositions. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 264101.
- KULINICH, S. A. & FARZANEH, M. 2009 Effect of contact angle hysteresis on water droplet evaporation from super-hydrophobic surfaces. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 4056–4060.
- KUNCICKY, D. M. & VELEV, O. D. 2008 Surface-guided templating of particle assemblies inside drying sessile droplets. *Langmuir* **24** (4), 1371–1380.
- LANGMUIR, I. 1918 The evaporation of small spheres. *Phys. Rev. E* **12** (368).
- LAPLACE, P. S. 1805 *Traité de mécanique céleste : suppléments au Livre X*, , vol. 4. Paris : Gauthier-Villars.
- LAU, K. K. S., BICO, J., TEO, K. B. K., CHHOWALLA, M., AMARATUNGA, G. A. J., MILNE, W. I., MCKINLEY, G. H. & GLEASON, K. K. 2003 Superhydrophobic carbon nanotube forests. *Nano Lett.* **3** (12), 1701–1705.
- LAZARUS, V. & PAUCHARD, L. 2011 From craquelures to spiral crack patterns : influence of layer thickness on the crack patterns induced by desiccation. *Soft Matter* **7**, 2552–2559.
- LEBEDEV, N. N. 1965 *Special functions and their applications*. Englewood Cliffs, NJ : Prentice-Hall.
- LOULOU, T. & BARDON, J-P. 1997 First stages of metallic drop cooling after its impact on a substrate. *Rev. Gen. Therm.* **36** (9), 682–689.
- MARÍN, Á. G., GELDERBLUM, H., LOHSE, D. & SNOEIJER, J. H. 2011 Order-to-disorder transition in ring-shaped colloidal stains. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 085502.
-

- MARÍN, Á. G., GELDERBLOM, H., SUSARREY-ARCE, A., VAN HOUSELT, A., LEFFERTS, L., GARDENIERS, J. G. E., LOHSE, D. & SNOEIJER, J. H. 2012 Building microscopic soccer balls with evaporating colloidal fakir drops. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* (doi :10.1073/pnas.1209553109).
- MASOUD, H. & FELSKE, J. D. 2009 Analytical solution for inviscid flow inside an evaporating sessile drop. *Phys. Rev. E* **79**, 016301.
- MASUDA, Y., KOUMURA, T., OKAWA, T. & KOUMOTO, K. 2003 Micropatterning of ni particles on a batio3 green sheet using a self-assembled monolayer. *J. Colloid Interface Sci.* **263**, 190–195.
- MAXWELL, J. C. 1877 *Diffusion, Collected scientific papers*. Cambridge, U.K. : Encyclopedia Britannica.
- MCHALE, G., AQUIL, S., SHIRTCLIFFE, N. J., NEWTON, M. I. & ERBIL, H. Y. 2005 Analysis of droplet evaporation on a superhydrophobic surface. *Langmuir* **21** (24), 11053–11060.
- MCHALE, G., ROWAN, S. M., NEWTON, M. I. & BANERJEE, M. K. 1998 Evaporation and the wetting of a low-energy solid surface. *J. Phys. Chem. B* **102** (11), 1964–1967.
- MEDALE, M. & COCHELIN, B. 2009 A parallel computer implementation of the asymptotic numerical method to study thermal convection instabilities. *J. Comput. Phys.* **228**, 8249–8262.
- MERCIER, J. F. & NORMAND, C. 1996 Buoyant-thermocapillary instabilities of differentially heated liquid layers. *Phys. Fluids* **8**, 1433–1445.
- MOFFAT, J. R. 2010 Experimental investigation into the evaporating behavior of pure and nanofluid droplets. PhD thesis, University of Edinbourg.
- MOFFAT, J. R., SEFIANE, K. & SHANAHAN, M. E. R. 2009 Effect of tio2 nanoparticles on contact line stick-slip behavior of volatile drops. *J. Phys. Chem. B* **113** (26), 8860–8866.
- MONTEUX, C., ELMAALLEM, Y., NARITA, T. & LEQUEUX, F. 2008 Advancing-drying droplets of polymer solutions : Local increase of the viscosity at the contact line. *Europhys. Lett.* **83**, 34005.
- MONTEUX, C. & LEQUEUX, F. 2011 Packing and sorting colloids at the contact line of a drying drop. *Langmuir* **27** (6), 2917–2922.
- NGUYEN, V. X. & STEBE, K. J. 2002 Patterning of small particles by a surfactant-enhanced marangoni-bénard instability. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 164501.
- OKUZONO, T., KOBAYASHI, K. & DOI, M. 2009 Final shape of a drying thin film. *Phys. Rev. E* **80**, 021603.

-
- OKUZONO, T., OZAWA, K. & DOI, M. 2006 Simple model of skin formation caused by solvent evaporation in polymer solution. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 136103.
- ONDARÇUHU, T. & JOACHIM, C. 1998 Drawing a single nanofibre over hundreds of microns. *Europhys. Lett.* **42**, 215–220.
- PARISSE, F. & ALLAIN, C. 1996 Shape changes of colloidal suspension droplets during drying. *J. Phys. II France* **6**, 1111–1119.
- PARK, J. & MOON, J. 2006 Control of colloidal particle deposit patterns within picoliter droplets ejected by ink-jet printing. *Langmuir* **22** (8), 3506–3515.
- PATANKAR, N. A. 2004 Mimicking the lotus effect : Influence of double roughness structures and slender pillars. *Langmuir* **20** (19), 8208–8213.
- PAUCHARD, L. 2006 Patterns caused by buckle-driven delamination in desiccated colloidal gels. *Europhys. Lett.* **74**, 188–194.
- PAUCHARD, L. 2008 *Des fractures et des plis*. HDR, Université Pierre et Marie Curie.
- PAUCHARD, L., ABOU, B. & SEKIMOTO, K. 2009 Influence of mechanical properties of nanoparticles on macrocrack formation. *Langmuir* **25** (12), 6672–6677.
- PAUCHARD, L. & ALLAIN, C. 2003a Buckling instability induced by polymer solution drying. *Europhys. Lett.* **62**, 897–903.
- PAUCHARD, L. & ALLAIN, C. 2003b Mechanical instability induced by complex liquid desiccation. *C. R. Phys.* **4**, 231–239.
- PAUCHARD, L. & ALLAIN, C. 2003c Stable and unstable surface evolution during the drying of a polymer solution drop. *Phys. Rev. E* **68**, 052801.
- PAUCHARD, L., PARISSE, F. & ALLAIN, C. 1999 Influence of salt content on crack patterns formed through colloidal suspension desiccation. *Phys. Rev. E* **59**, 3737–3740.
- PEARSON, J. R. A 1958 On convection cells induced by surface tension. *J. Fluid Mech.* **4**, 489–500.
- PELACHO, M. A. & BURGUETE, J. 1999 Temperature oscillations of hydrothermal waves in thermocapillary-buoyancy convection. *Phys. Rev. E* **59**, 835–840.
- PERRY, R. H, GREEN, D. W. & MALONEY, J. O. 1999 *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th edition. New York : McGraw-Hill.
- PETSI, A. J. & BURGANOS, V. N. 2005 Potential flow inside an evaporating cylindrical line. *Phys. Rev. E* **72**, 047301.
- PICKNETT, R. G. & BEXON, R. 1977 The evaporation of sessile or pendant drops in still air. *J. Colloid. Interface Sci.* **61** (2), 336–350.
-

- POPOV, Y. O. 2005 Evaporative deposition patterns : Spatial dimensions of the deposit. *Phys. Rev. E* **71**, 036313.
- QUÉRÉ, D. 2008 Wetting and roughness. *Annu. Rev. Mater. Res.* **38**, 71–99.
- REYSSAT, M., YEOMANS, J. M., & QUÉRÉ, D. 2008 Impalement of fakir drops. *Europhys. Lett.* **81**, 26006.
- RIO, E., DAERR, A., LEQUEUX, F. & LIMAT, L. 2006 Moving contact lines of a colloidal suspension in the presence of drying. *Langmuir* **22** (7), 3186–3191.
- RISTENPART, W. D., KIM, P. G., DOMINGUES, C., WAN, J. & STONE, H. A. 2007 Influence of substrate conductivity on circulation reversal in evaporating drops. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 234502.
- ROWAN, S. M., MCHALE, G., NEWTON, M. I. & TOORNEMAN, M. 1997 Evaporation of microdroplets of three alcohols. *J. Phys. Chem. B* **101** (8), 1265–1267.
- ROWAN, S. M., NEWTON, M. I. & MCHALE, G. 1995 Evaporation of microdroplets and the wetting of solid surfaces. *J. Phys. Chem.* **99** (35), 13268–13271.
- SAADA, M. A., CHIKH, S. & TADRIST, L. 2010 Numerical investigation of heat and mass transfer of an evaporating on a horizontal surface. *Phys. Fluids* **22**, 112115.
- SALGUEIRIÑO-MACEIRA, V., CARUSO, F. & LIZ-MARZÁN, L. M. 2003 Coated colloids with tailored optical properties. *J. Phys. Chem. B* **107** (40), 10990–10994.
- SAVINO, R. & FICO, S. 2004 Transient marangoni convection in hanging evaporating drops. *Phys. Fluids* **16**, 3738–3754.
- SCRIVEN, L. E. & STERLING, C. V. 1960 The marangoni effects. *Nature* **187**, 186–188.
- SEFIANE, K. 2010 On the formation of regular patterns from drying droplets and their potential use for bio-medical applications. *J. Bionic Eng.* **7**, 82–93.
- SEFIANE, K. & BENNACER, R. 2011 An expression for droplet evaporation incorporating thermal effects. *J. Fluid Mech.* **667**, 260–271.
- SEFIANE, K., MOFFAT, J. R., MATAR, O. K., & CRASTER, R. V. 2008 Self-excited hydrothermal waves in evaporating sessile drops. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 074103.
- SEFIANE, K., STEINCHEN, A. & MOFFAT, R. 2010 On hydrothermal waves observed during evaporation of sessile droplets. *Colloids Surf. A* **365**, 95–108.
- SHABALIN, V. N. & SHATOKHINA, S. N. 2001 *Morphology of biological fluids*. Moscow.
- SHAHIDZADEH-BONN, N., RAFAI, S., AZOUNI, A. & BONN, D. 2006 Evaporating droplets. *J. Fluid Mech.* **549**, 307–313.

-
- SHANAHAN, M. E. R. & BOURGÈS, C. 1994 Effects of evaporation on contact angles on polymer surfaces. *Int. J. Adhes. Adhes.* **14**, 201–205.
- SHIN, D. H., LEE, S. H., JUNG, J. & YOO, J. Y. 2009 Evaporating characteristics of sessile droplet on hydrophobic and hydrophilic surfaces. *Microelectron. Eng.* **86**, 1350–1353.
- SHIRTCLIFFE, N. J., MCHALE, G. & NEWTON, M. I. 2009 Learning from superhydrophobic plants : The use of hydrophilic areas on superhydrophobic surfaces for droplet control. *Langmuir* **25** (24), 14121–14128.
- SIEGEL, R. & HOWELL, J. 2002 *Thermal Radiation Heat Transfer*, 4th edition. NY.
- SMITH, M. K. & DAVIS, S. H. 1983*a* Instabilities of dynamic thermocapillary liquid layers. part 1. convective instabilities. *J. Fluid Mech.* **132**, 119–144.
- SMITH, M. K. & DAVIS, S. H. 1983*b* Instabilities of dynamic thermocapillary liquid layers. part 2. surface-wave instabilities. *J. Fluid Mech.* **132**, 145–162.
- SOBAC, B. & BRUTIN, D. 2011*a* Structural and evaporative evolutions in desiccating sessile drops of blood. *Phys. Rev. E* **84**, 011603.
- SOBAC, B. & BRUTIN, D. 2011*b* Triple-line behavior and wettability controlled by nanocoated substrates : Influence on sessile drop evaporation. *Langmuir* **27** (24), 14999–15007.
- SOBAC, B. & BRUTIN, D. 2012*a* Thermal effects of the substrate on water droplet evaporation. *Phys. Rev. E* **86**, 021602.
- SOBAC, B. & BRUTIN, D. 2012*b* Thermocapillary instabilities in an evaporating drop deposited onto a heated substrate. *Phys. Fluids* **24**, 032103.
- SODTKE, C., AJAEV, V. S. & STEPHAN, P. 2007 Evaporation of thin liquid droplets on heated surfaces. *Heat Mass Transfer.* **43**, 649–657.
- STEINCHEN, A. & SEFIANE, K. 2005 Self-organised marangoni motion at evaporating drops or in capillary menisci – thermohydrodynamical model. *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **30**, 39–51.
- SUN, J., GERBERICH, W. W. & FRANCIS, L. F. 2003 Electrical and optical properties of ceramic–polymer nanocomposite coatings **41** (14), 1744–1761.
- TAM, D., VON ARNIM, V., MCKINLEY, G. H. & HOSOI, A. E. 2009 Marangoni convection in droplets on superhydrophobic surfaces. *J. Fluid Mech.* **624**, 101–123.
- TARASEVICH, Y. Y. 2005 Simple analytical model of capillary flow in an evaporating sessile drop. *Phys. Rev. E* **71**, 027301.
- TARASEVICH, Y. Y. & PRAVOSLAVNOVA, D. M. 2007 Segregation in desiccated sessile drops of biological fluids. *Eur. Phys. J. E* **22**, 311–314.
-

- TARASEVICH, Y. Y., VODOLAZSKAYA, I. V. & ISAKOVA, O. P. 2011 Desiccating colloidal sessile drop : dynamics of shape and concentration. *Colloid. Polym. Sci.* **289** (9), 1015–1023.
- TAROZZI, L., MUSCIO, A. & TARTARINI, P. 2007 Experimental tests of dropwise cooling on infrared-transparent media. *Exp. Therm. Fluid Sci.* **31** (8), 857–865.
- TARTARINI, P., CORTICELLI, M. A. & TAROZZI, L. 2009 Dropwise cooling : Experimental tests by infrared thermography and numerical simulations. *Appl. Therm. Eng.* **29** (7), 1391–1397.
- THIERET, M. 2008 *Biology and Mechanics of Blood Flows- Part II : Mechanics and Medical Aspects*. New York : Springer.
- TUTEJA, A., CHOI, W., MA, M., MABRY, J. M., MAZZELLA, S. A., RUTLEDGE, G. C., MCKINLEY, G. H. & COHEN, R. E. 2007 Designing superoleophobic surfaces. *Science* **318**, 1618–1622.
- VLASOV, Y. A., BO, X., STURM, J. C. & NORRIS, D. J. 2001 On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals. *Nature* **414**, 289–293.
- WALTHER, M., ORTNER, A., MEIER, H., LÖFFELMANN, U., SMITH, P. J. & KORVINK, J. G. 2009 Terahertz metamaterials fabricated by inkjet printing. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 251107.
- WENZEL, R. N. 1936 Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Ind. Eng. Chem.* **28** (8), 988–994.
- WENZEL, R. N. 1949 Surface roughness and contact angle. *J. Phys. Chem.* **53** (9), 1466–1467.
- WITTEN, T. A. 2009 Robust fadeout profile of an evaporation stain. *Europhys. Lett.* **86**, 64002.
- XU, X. & LUO, J. 2007 Marangoni flow in an evaporating water droplet. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 124102.
- XU, X., LUO, J. & GUO, D. 2009 Criterion for reversal of thermal marangoni flow in drying drops. *Langmuir* **26** (3), 1918–1922.
- YAKHNO, T. 2008 Salt-induced protein phase transitions in drying drops. *J. Colloid Interface Sci.* **318** (2), 225–230.
- YOUNG, T. 1805 An essay on the cohesion of fluids. *Philos. Trans. R. Soc. London* **95**, 65–87.
- ZHENG, R. 2009 A study of the evaporative deposition process : Pipes and truncated transport dynamics. *Eur. Phys. J. E* **29**, 205–218.

Annexe A

Triple-line behavior and wettability controlled by nanocoated substrates : influence on sessile drop evaporation

Benjamin Sobac & David Brutin

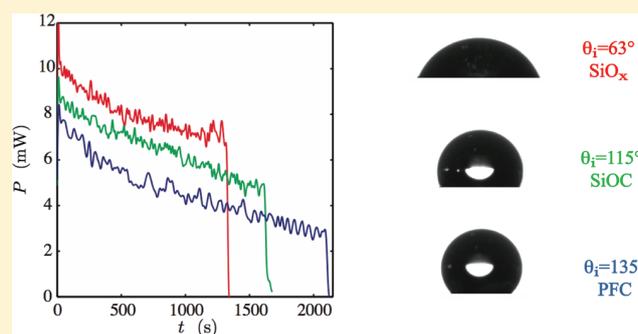
Langmuir **27**, 14999–15007 (2011).

Triple-Line Behavior and Wettability Controlled by Nanocoated Substrates: Influence on Sessile Drop Evaporation

B. Sobac* and D. Brutin

Aix Marseille Université, IUSTI UMR 6595 CNRS, 13013 Marseille, France

ABSTRACT: In this article, we investigate the influence of the surface properties of substrates on the evaporation process. Using various nanocoatings, it is possible to modify the surface properties of substrates, such as the roughness and the surface energy, while maintaining constant thermal properties. Experiments are conducted under atmospheric conditions with five fluids (methanol, ethanol, propanol, toluene and water) and four coatings (PFC, PTFE, SiOC, and SiO_x). The various combinations of these fluids and coatings allow for a wide range of drop evaporation properties to be studied: the dynamics of the triple line, the volatility of fluids, and a large range of wettabilities (from 17 to 135°). The experimental data are in very good quantitative agreement with existing models of quasi-steady, diffusion-driven evaporation. The experimental results show that the dynamics of the evaporative rate are proportional to the dynamics of the wetting radius. Thus, the models succeed in describing the evaporative dynamics throughout the evaporation process regardless of the behavior of the triple line. Moreover, the use of various liquids reveals the validity of the models regardless of their volatility. The results also confirm the recent finding of a universal relation for the time evolution of the drop mass, independent of the drop size and initial contact angle. Finally, this study highlights the separate and coupled roles of the triple line and the wettability on the sessile drop evaporation process. Data reveal that the more wet and pinned a drop, the shorter the evaporation time.



I. INTRODUCTION

Over the past few decades, the evaporation of a drop deposited on a substrate has been the subject of numerous research studies as a result of the increase in the range of applications of this phenomenon: DNA mapping,¹ ultraclean surfaces,² self-assembly technologies,^{4,3} spray cooling,⁵ printing and coating technologies,^{6,7} the manufacture of new electronic and optical devices,^{8,9} and medical tests.^{10–12} However, this process is currently a challenging problem in soft matter physics because of the complexity of the associated fluid dynamics, the physical chemistry of the substrate, and the heat and mass transfer.

Numerous studies have been performed to understand the influence of surface properties of substrates on the wettability of sessile drops.^{13,14} The surface energy and roughness are known to be the two key parameters governing the contact angle of a drop. The understanding of the complementary roles of these two surface parameters has led to the development of artificial superhydrophobic surfaces (i.e., a surface exhibiting apparent water contact angles greater than 150°).¹⁵ Recently, different textured surfaces exhibiting contact angles greater than 150° for liquids of low surface tension have been developed. Superoleophobicity is achieved by considering the local surface curvature to be the third parameter that affects the wettability of any surface.

The influence of surface properties on sessile drop evaporation has only recently been taken into account. Regarding thermal

properties, the conductivity of the substrate appears to be a key parameter in the evaporation process with respect to the internal flow¹⁶ and kinetics of evaporation.^{17,18} An increase in the thermal conductivity of the substrate causes an increase in the evaporation rate, and the ratio of the conductivities of the liquid/solid can influence the internal flow direction. Under some conditions, the heat diffusion in the substrate can become the limiting parameter of the evaporation rate.¹⁹ Only a few studies have investigated the influence of the physicochemical properties of the substrate on the evaporation process and its associated transport mechanisms. Grandas et al.²⁰ and Shin et al.²¹ studied the evaporation of a water drop on different surfaces: PTFE (hydrophobic) and aluminum (hydrophilic) in the former study and glass (hydrophilic), OTS (hydrophobic), and AKS (superhydrophobic) in the latter. The dynamics of the triple line and the evaporation time change with the substrate type. However, in these two studies, the entire substrate was changed and thus the physicochemical properties (surface energy), thermo-physical properties (diffusivity and effusivity), and surface state (roughness) of the evaporation system were modified at once.

In this article, we describe our investigation of the influence of the substrate surface properties on sessile drop evaporation.

Received: September 20, 2011

Revised: November 4, 2011

Published: November 06, 2011

We covered our substrates with various nano- and microcoatings: PFC, PTFE, SiOC, and SiO_x. This method allows us to modify the surface properties of the substrates (such as the roughness and surface energy) while maintaining identical thermal properties. Experiments were conducted under atmospheric conditions using five fluids: methanol, ethanol, propanol, toluene, and water. The various combinations of these fluids and coatings allow for a wide range of drop evaporation properties to be studied: the dynamics of the triple line, the volatility of fluids, and a large range of wettabilities (from 17 to 135°).

Section II provides a brief review of the theoretical models used to study sessile drop evaporation. The experimental setup and the protocol are described in section III. The experimental results are presented and discussed in section IV. This section is split into three parts. The first one (section IV.a.) focuses on the evaporation of ethanol drops on various substrates. Because the contact angles are always less than 40°, the influence of the contact angle is negligible, which allows us to study the influence of triple-line behavior on the evaporation dynamics. The heat-flux meter used in the experiments reveals the instantaneous proportionality between the evaporation rate and the wetting radius. We show that the evaporation dynamics are described accurately by the diffusion model of Hu and Larson.²⁵ In the second part (section IV.b.), we consider only a pinned evaporating drop so as not to disturb the dynamics of the drop radius dynamics and study the influence of wettability on the evaporation dynamics at contact angles of less than 90°. Various liquids are used to modify the wettability. The results indicate the appearance of a critical contact angle, $\theta_c \approx 40^\circ$, above which the contact angle is no longer negligible. The model of Hu and Larson²⁵ succeeds in describing all of these dynamics regardless of the volatility of the fluids. Finally, in section IV.c., we extend the study from hydrophilic to superhydrophobic situations by using pinned evaporating water drops on various coatings. All dynamics are compared. The large contact angles are responsible for the nonlinearity of the mass. The model of Popov describes all of these dynamics and leads to a universal relation for the time evolution of the drop mass, independent of the drop size and initial contact angle.

II. THEORY: MODELS OF DROP EVAPORATION

For a small drop with a contact radius of less than the capillary length, the fluid adopts a spherical cap shape because gravitational forces are negligible. The volume V can be expressed using

$$2f_{PB}(\theta) = \begin{cases} 0.6366\theta + 0.09591\theta^2 - 0.06144\theta^3 & 0^\circ < \theta < 10^\circ \\ 0.00008957 + 0.6333\theta + 0.116\theta^2 - 0.08878\theta^3 + 0.01033\theta^4 & 10^\circ < \theta < 180^\circ \end{cases} \quad (4)$$

In the hydrophilic situation ($0^\circ < \theta < 90^\circ$), by comparing a finite element method analysis with the analytical solution, Hu and Larson²⁵ derived a simple approximation for the evaporation rate of spherical drops

$$\begin{aligned} -\frac{dm}{dt} &= \pi R D c_v (1-H) f_{HL}(\theta) \\ f_{HL}(\theta) &= 1.3 + 0.27\theta^2 \end{aligned} \quad (5)$$

This model takes account of the nonuniformity of the flux at the interface: a gradually increasing flux moving from the center

only two of the following geometrical parameters: the contact line radius R , spherical radius R_s , contact angle θ , and drop height h . As a function of the contact line radius and the contact angle, the volume can be expressed as follows:

$$V(R, \theta) = \frac{\pi R^3 (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}{3 \sin^3 \theta} \quad (1)$$

The natural evaporation of a drop is assumed to be controlled by the diffusion of vapor molecules in the gas phase. Thus, the rate of change of mass of an evaporating drop can be modeled on the basis of the diffusion of molecules from the liquid–gas interface of the drop to the surrounding gas phase. When the ratio of the diffusion time to the evaporation time is low, $(R^2)/(Dt_F) = (\Delta c)/(\rho) \approx (c_v(1-H))/(\rho) \ll 1$, which means that the vapor concentration adjusts rapidly compared to the time required for evaporation, the evaporation can be considered to be a quasi-steady-state process. D is the diffusivity of the vapor in air, t_F is the evaporation time, $\Delta c = c_0 - c_\infty = c_v(1-H)$ is the difference in vapor concentration between the drop surface (assumed to be equal to the saturated vapor concentration) and a point far from the drop, H is the relative humidity of the ambient air, and ρ is the fluid density. The diffusion-limited evaporation is then governed by the steady Laplace equation with a time-varying drop surface. For a spherical drop far from any solid boundaries, the solution of the diffusion equation gives the following expression for the evaporation rate:

$$-\frac{dm}{dt} = 4\pi R_s D \Delta c \quad (2)$$

This equation was first obtained by Maxwell²² using the analogy between the diffusive flux and the electrostatic potential. When the drop comes into contact with a surface, the evaporation mass rate decreases as a result of the decrease in the liquid–air interfacial area.²³ Using the analogy to the electrostatic potential, Picknett and Bexon²⁴ obtained the exact equation for the evaporation rate of a spherical drop in contact with a solid plane boundary

$$-\frac{dm}{dt} = 4\pi R_s D c_v (1-H) f(\theta) \quad (3)$$

where $f(\theta)$ is a complex function of the contact angle that the authors simplified by two polynomial fits for two ranges of contact angles:

tends toward infinity at the contact line. Although the flux becomes infinite at the contact line, the local evaporative flux can be integrated over the surface to compute the global evaporation rate. This model, which agrees with previous theoretical results, gives the exact solution for two limiting cases:

$$-\frac{dm}{dt} = 4Dc_v(1-H)R \quad \theta = 0^\circ \quad (6)$$

$$-\frac{dm}{dt} = 2\pi Dc_v(1-H)R \quad \theta = 90^\circ \quad (7)$$

When the contact angle is less than 40° , the dependence on θ is almost flat and the expression can be reduced to eq 6.

In the hydrophobic situation ($90^\circ < \theta < 180^\circ$), McHale et al.²⁶ suggested a theoretical model based on a diffusion model to describe the evaporation of a spherical drop under two distinct situations. An evaporation for which the contact angle remains constant for the majority of the evaporation process is characterized by a linear decrease in the spherical radius over time

$$R_s^2 = R_i^2 - \frac{2\lambda \sin^2 \theta}{\pi(1 - \cos \theta)(2 + \cos \theta)} t \quad (8)$$

where $\lambda = 2\pi D\Delta c$ and R_i is a constant of integration. When the evaporation is carried out with a constant contact line radius, the authors proposed to analyze this configuration by plotting the function $H_{PB}(\theta)$, which is also linear with respect to time

$$\begin{aligned} H_{PB}(\theta) &\equiv \frac{e_0}{1+u} + e_1 \ln(1+u) + e_2 u + e_3 u^2 \\ &= \frac{-2Dc_v(1-H)}{\rho R^2} t + H_{PB}(\theta_0) \end{aligned} \quad (9)$$

where $u(t) = \cos \theta(t)$, $H_{PB}(\theta_0)$ is a constant of integration representing the function value at $t = 0$, and e_0 , e_1 , e_2 , and e_3 are constants given in McHale et al.²⁷

Popov²⁸ generalized the models presented by Deegan et al.²⁹ and Hu and Larson,²⁵ which are valid in the limit of small contact angles ($\theta < 90^\circ$), to drops of arbitrary contact angles ($0^\circ < \theta < 180^\circ$). Thus, he theoretically obtained, for the same boundary conditions, an exact analytical expression of the rate of mass lost from a drop for any contact angle:

$$\begin{aligned} -\frac{dm}{dt} &= \pi R D c_v (1-H) f_P(\theta) \\ f_P(\theta) &= \frac{\sin \theta}{1 + \cos \theta} + 4 \int_0^\infty \frac{1 + \cosh 2\theta\tau}{\sinh 2\pi\tau} \tanh((\pi - \theta)\tau) d\tau \end{aligned} \quad (10)$$

Recently, the range of applicability of the quasi-steady, diffusion-controlled evaporation model has been considered. Kelly-Zion et al.³⁰ observed that this type of model largely underpredicts the evaporation rate for large drops (drop radius longer than 3 mm) in a wetting configuration. The effect has been attributed to the natural convection of the vapor, which increases the evaporation rate. An empirical model has been developed for combined transport. According to the size of the drop, the evaporation rate follows a power-law relation with respect to the radius, with the exponent ranging from 1 (small drops) to 2 (expected for large radii).

III. MATERIALS AND METHODS

The experiment consists of the spontaneous natural evaporation of a sessile drop under atmospheric conditions. The drop is gently laid down on the substrate, and evaporation is carried out on an experimental cell to avoid any perturbations from external flow. The drop is created using a micropipet to control the volume of the drop. The environmental temperature T_a , pressure P , and humidity H are measured using a weather station. The dimensions of the drop are recorded laterally using a digital camera (JAI BM500GE) coupled with a microscope lens (VZM100i) with a spatial resolution of $4 \mu\text{m}$. Then, image processing is performed to monitor the evolution of the geometrical parameters related to the drop, such as the contact line radius, the drop height, and the contact angle,

Table 1. Summary of Coating Processes Used in This Study

material	notation	technique	thickness ^a	roughness ^b
perfluorocarbon	PFC	PECVD	13.9 nm	1.75 μm
polytetrafluoroethylene	PTFE	stuck	10 μm	284 nm
high-carbon PDMS	SiOC	PECVD	13.4 nm	1.75 μm
low-carbon PDMS	SiO _x	PECVD	3.4 nm	1.75 μm

^a Thickness obtained using profilometry. ^b Root-mean-square roughness obtained using atomic force microscopy.

Table 2. Static Contact Angles of a Droplet of Various Liquids on the Sample Surfaces at Room Temperature^a

		PTFE (deg)	PFC (deg)	SiOC (deg)	SiO _x
ethanol	C ₂ H ₆ O	36	26	17	^b
water	H ₂ O		135	115	63
methanol	CH ₄ O		46		
propanol	C ₃ H ₈ O		39		
toluene	C ₇ H ₈	41			

^a Bold values indicate evaporation performed under the pinned mode. ^b Completely wetting situation.

Table 3. Physical Properties of Fluids Used: Surface Tension, Saturation Pressure, and Vaporization Enthalpy

	σ (mN/m)	P_{sat} (hPa)	L_v (kJ/kg)
methanol	22.7	12.977	1177
ethanol	22.1	5.826	924
propanol	23.7	4.240	792
toluene	28.4	5.086	414
water	72.0	2.329	2452

using commercial software (Kruss DSA3). This process can be carried out only for contact angles of up to 7° , which explains the end of some curves discussed in section IV. The substrate is a complex assembly of layers mainly composed of an aluminum cylinder (diameter = 10 mm, height = 9 mm). A heat-flux meter is placed overhead (diameter = 10 mm, thickness = 0.8 mm, sensitivity = $0.725 \mu\text{V} \cdot \text{W}^{-1} \cdot \text{m}^2$) to determine the power absorbed by the drop on the substrate during evaporation. Finally, different coatings are applied to the substrate surface. Three coatings of nanoscale thickness were achieved by plasma-enhanced chemical vapor deposition: PFC, SiOC, and SiO_x. A microscale PTFE film was used to coat the substrate by montage (Table 1). The PECVD technique, the preparation, and the chemical composition of these coatings were previously presented by Phan et al.³¹ Estimates of the thermal resistances reveal the negligible influence of these coatings on the thermal properties of the substrates. The substrates are thermally identical; only the physicochemical properties of the surface and the roughness are modified. All surfaces were characterized with respect to morphology using an atomic force microscope (Veeco Explorer) with respect to wettability using a contact angle measurement system (Kruss DSA30). All data are summarized in Tables 1 and Table 2. Further details about the measurement materials are provided in ref 32.

Several liquids were used in this study (methanol, ethanol, propanol, toluene, and water) to investigate a large range of volatility and wettability (Tables 2 and 3). The various combinations of these fluids and coatings allow the study of a large range of wettabilities from 17 to 135° .

The calculation of the Bond number, $B_0 = \rho g R h_0 / \sigma$, which accounts for the balance between the gravitational force and the surface tension force, reveals that the shape of our drops can be considered to be a

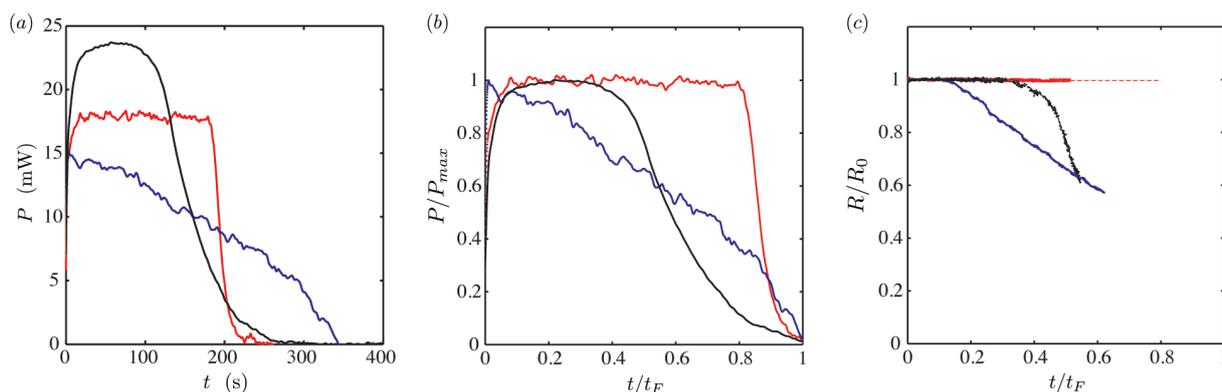


Figure 1. Evaporation of an ethanol drop of volume $V = 4.21 \mu\text{L} \pm 1\%$ on three substrates: SiOC (black ●), PFC (red ●), and PTFE (blue ●). (a) Evaporative power evolution. (b) Dimensionless evaporative power evolution. (c) Dimensionless evolution of the contact line radius. Respective initial contact line radius, evaporation time, and cooling of the substrate: $R = (2.7, 2.2, 1.9)$ mm, $t_F = (260, 225, 342)$ s, and $\Delta T_{\text{cool}} = (0.6, 0.7, 0.4)$ °C. Atmospheric conditions: $T_a = 25.8 \pm 0.8$ °C, $P = 1$ atm $\pm 1\%$.

hemispherical cap. Here, ρ is the fluid density, g is the gravitational constant, R is the contact line radius, h_0 is the initial height of the drop, and σ is the air–liquid surface tension. Indeed, the maximum calculated Bond number is 0.49, which indicates that the drops are sufficiently small such that the surface tension is dominant and gravitational effects can be neglected. Thus, a spherical fitting has been used to extract the liquid–gas interface of the drop.

According to the ratio $c_v(1 - H)/\rho$ ($\approx 2 \times 10^{-4}$ for ethanol, 3×10^{-4} for methanol, 7×10^{-5} for propanol, 2×10^{-4} for toluene, and 2×10^{-5} for water), the evaporation is considered to be quasi-steady and controlled by diffusion in the vapor phase.

By using a heat-flux meter, we are not directly following the evaporation rate dm/dt but rather the power P absorbed by the drop from the substrate during evaporation, which is called the evaporative power. However, by performing an energy balance, the two quantities are directly linked

$$P = -L_v \frac{dm}{dt} \quad (11)$$

where L_v is the phase-change enthalpy. A verification of the energy balance between the evaporative power obtained using the heat-flux meter and the evaporation rate obtained using the decrease in the drop volume over time reveals good agreement. Thus, the energy required by the drop to evaporate is provided by the substrate.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

IV.a. Evaporation of Ethanol Drops with $0^\circ < \theta < 40^\circ$: Influence of the Triple Line. The drops of ethanol were evaporated from only three surfaces, PTFE, PFC, and SiOC, because ethanol completely wets SiO_x. As revealed by Figure 1a, the evolution of the evaporative power P varies with the coating type. The intensity and the dynamics of the evaporative power also vary, as does the time required for evaporation. The evaporation time t_F is defined as the time for which the evaporation power is null. Figure 1b,c highlights the dimensionless evolution of the evaporative power as well as the wetting radius according to the coating type. The dynamics of the triple line change with the surface properties of the substrate, and the dynamics of evaporation are consequently modified:

- The evaporation from the PFC coating occurs with the pinning of the triple line because the wetting radius is constant during the entire evaporation time. The evaporative power

is thus constant throughout the evaporation process. The geometrical parameters evolve according to the model of an evaporating spherical drop^{21,25} with a linear decrease in the contact angle

$$\theta(t) = \theta_i \left(1 - \frac{t}{t_F} \right) \quad (12)$$

where θ_i is the initial contact angle, as well as the apex thickness

$$h(t) = \sqrt{\frac{R^2}{\sin^2 \theta} - R/\tan \theta} \quad (13)$$

- The evaporation from the PTFE coating occurs mainly with the recession of the triple line. This shrinking dynamic is correctly fitted by

$$R(t) \propto (t_F - t)^\alpha \quad (14)$$

where exponent $\alpha \approx 1/2$.³³ The evaporative power decreases over time with a dynamic similar to that of the radius.

- The evaporation from the SiOC coating occurs according to triple-line dynamics that are intermediate between those of the two previous evaporation processes; the triple line is pinned before receding. It is also observed that in this case the evaporative power evolves according to the same dynamics as those of the triple line; the evaporative power is constant when the triple line is pinned and decreases as soon as the triple line recedes.

Substrates with a PTFE or a PFC coating have similar surface energies, but their roughnesses are different. The increase in the roughness from 284 nm to 1.75 μm leads to the pinning of the triple line. Moreover, because the roughness amplifies the wetting or nonwetting behavior of a surface,¹³ a decrease in the contact angle is observed. Substrates with PFC and SiOC coatings have the same roughness, 1.75 μm , but different surface energies, which leads to more significant spreading in the case of the SiOC coating. The evaporation of ethanol drops on these substrates occurs under oleophilic conditions with low contact angles of $\theta < 40^\circ$ (Table 2).

Figure 1b,c shows that the trend in the dimensionless dynamics of the evaporative power is the same as that of the

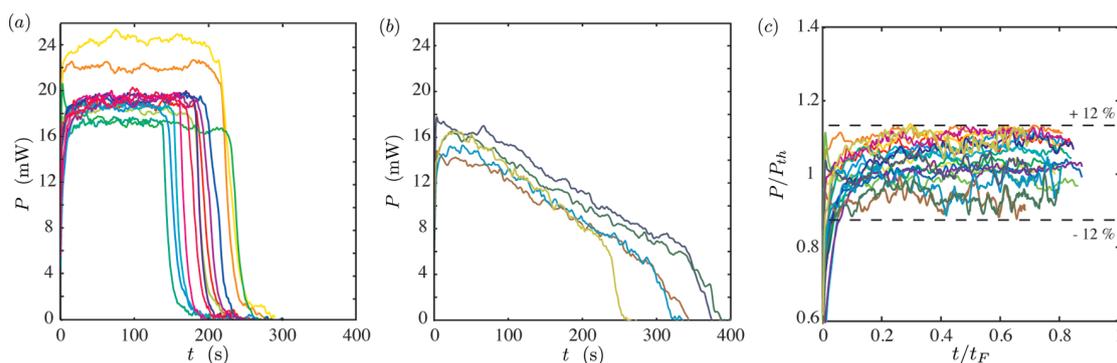


Figure 2. Evolution of the evaporative power $P(t)$ during the evaporation of ethanol drops of different sizes ($2.9 \mu\text{L} < V < 6.0 \mu\text{L}$ and $1.81 \text{ mm} < R < 2.76 \text{ mm}$). (a) Pinned triple-line dynamics (PFC coating). (b) Receding triple-line dynamics (PTFE coating). (c) Experimental evaporative power $P(t)$ compared to the theoretical model of Hu and Larson²⁵ P_{th} vs the dimensionless time t/t_F whatever the triple-line dynamics. Atmospheric conditions: $T_a = 25.8 \pm 0.8^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$.

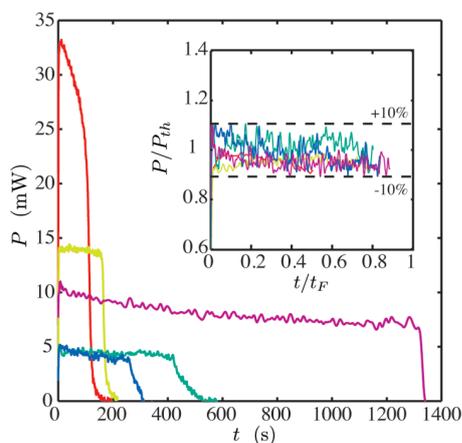


Figure 3. Evaporative power P vs time t for drops of several liquids: methanol (red ●), ethanol (yellow ●), propanol (green ●), toluene (blue ●), and water (purple ●). Respective initial volumes and contact line radius: $V = (3.08, 3.01, 3.53, 3.60, 4.55) \mu\text{L}$ and $R = (1.66, 1.88, 1.85, 1.80, 1.60) \text{ mm}$. (Inset) Experimental evaporative power P compared to the theoretical model of Hu and Larson²⁵ P_{th} vs the dimensionless time t/t_F in pinned-mode evaporation. Atmospheric conditions: $T_a = 27.3 \pm 0.8^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, and $H = 33\%$.

dimensionless radius. Thus, the evaporative power is directly linked to the triple-line behavior. This observation is consistent with the experimental observation in the literature that a nearly constant evaporation rate occurs for the evaporation of pinned drop with a low initial contact angle.²⁵ This result is also in agreement with the models of quasi-steady, diffusion-controlled evaporation for a spherical drop cap presented in section II. The model of Hu and Larson²⁵ (eq 5) is considered here because of the simplicity of the function of the contact angle $f_{\text{HL}}(\theta)$, which is valid to up to 90° . In Figure 2, the evolution of the evaporative power of drops of various volumes is plotted for evaporation under the pinned triple-line mode (a) and the receding triple-line mode (b). Figure 2c compares these experimental dynamics of evaporation P with those described by the theoretical model of Hu and Larson²⁵ P_{th} . The theory correctly models the evaporative dynamics for any behavior of the triple line because the ratio $P(t)/P_{\text{th}}(t) = 1.0 \pm 12\%$. In the theoretical expression for the evaporative power P_{th} , the diffusion coefficient D is calculated

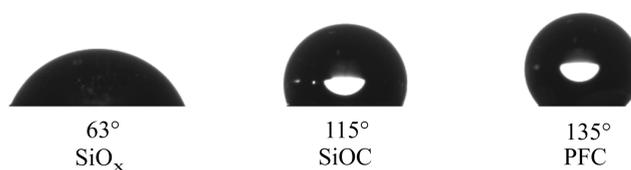


Figure 4. Static contact angles of a water droplet of volume $V = 4.23 \mu\text{L} \pm 7\%$ on the sample surfaces at room temperature. Atmospheric conditions: $T_a = 27.6 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, and $H = 24 \pm 3\%$.

using the formula provided in Perry's Handbook³⁵ whereas geometrical evolutions are extracted from the experimental recordings. The good quantitative agreement between the experimental data and the model demonstrates that the evaporation process is quasi-steady and diffusion-driven.

The model allows for a better understanding of the experimental curves. Indeed, for drops of the same liquid evaporating under identical atmospheric conditions, the dynamics of the evaporative power depend only on the geometrical evolution (i.e., as a function of the contact angle $f(\theta)$ and the wetting radius R). When the contact angle is below 40° , the function $f(\theta)$ is almost flat; therefore, the temporal dynamics of the evaporative power depend only on the evolution of the wetting radius $P(t) \propto R(t)$ (eq 6). Because all experiments featured contact angles below 40° , the dynamics of the evaporative power are the same as those of the triple line because the evaporative power is directly proportional to the wetting radius. The experiments using the heat-flux meter illustrate the role and importance of the triple line in sessile drop evaporation. Whereas previous work has shown that the constant evaporative mass flux is proportional to constant wetting radii in the case of pinned evaporating drops,^{17,20,29} this study reveals the proportionality over time and highlights the validity of the model regardless of the dynamics of the triple line.

According to the properties of the surface of our substrate, the time of evaporation varies by about 50% for drops of the same volume. Drops of identical volume have the same energy, which can be expressed as follows: $E = Pt = kR(t)t$ with $k = L_v c_v (1 - H) - Df(\theta) = cste$ when $\theta < 40^\circ$. Thus, from a wettability point of view, one observes that the more a drop wets a substrate, the more important the evaporative power becomes (one can experimentally observe this result at the beginning of evaporation, as shown in Figure 1a) and consequently the faster the evaporation will be.

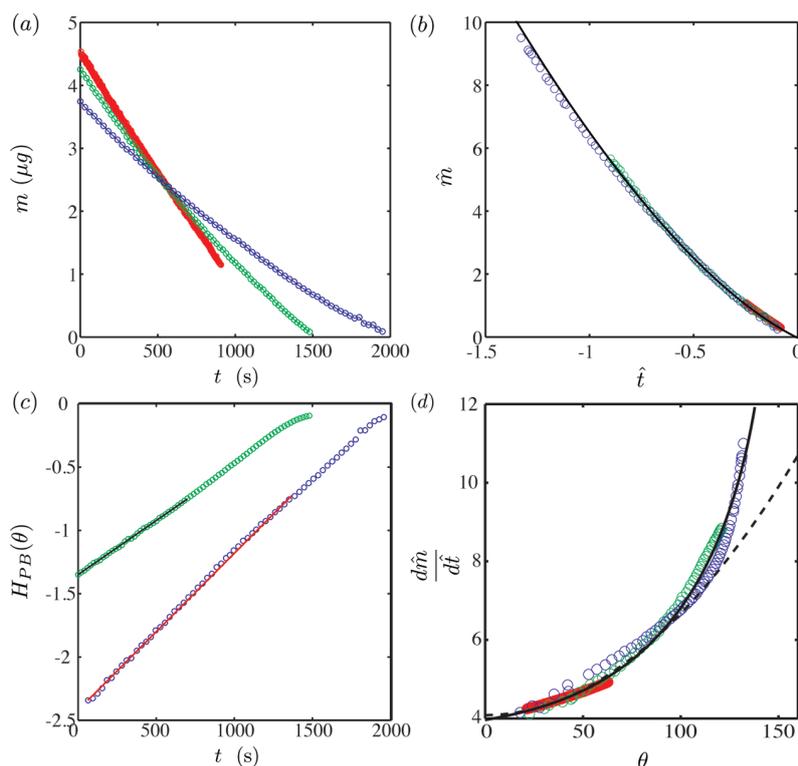


Figure 5. Evaporation of a water drop of volume $V = 4.23 \mu\text{L} \pm 7\%$ on three substrates in pinned mode: SiO_x (red \circ), SiOC (green \circ), and PFC (blue \circ). Atmospheric conditions: $T_a = 27.6 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, and $H = 24 \pm 3\%$. (a) Mass evolution. (b) Dimensionless mass evolution. (c) Evolution of the function $H_{PB}(\theta)$ for the two hydrophobic substrates: SiOC [experimental data (green \circ); linear fit (—) of $H_{PB}(\theta) = at + b$ with $a = 8.544 \times 10^{-4}$, and $b = -1.349$] and PFC [experimental data (green \circ); linear fit (—) of $H_{PB}(\theta) = at + b$ with $a = 1.239 \times 10^{-3}$ and $b = -2.296$]. (d) Dimensionless evaporation rate versus the contact angle. Predictions from the Popov model²⁸ (—) and the model of Hu and Larson²⁵ (---) are shown.

However, the evaporation time depends both on the wettability (value of the triple line) and on the behavior of the triple line. Indeed, in our example, the evaporation is faster for evaporation under the pinned triple-line mode whereas it is not the more strongly wetting mode of evaporation. The cooling is also more efficient in this situation. Thus, the control of the triple-line behavior is an important parameter with respect to drop evaporation. The more wetting and rough (pinned triple line) a substrate, the more efficient and faster the evaporation.

IV.b. Evaporation of Drops of Various Liquids with $0^\circ < \theta < 90^\circ$: Influence of the Wettability and Volatility. To validate the previous quasi-steady, diffusion-controlled model for a larger range of contact angles and for various volatilities, drop evaporation experiments were conducted using several liquids: methanol, ethanol, propanol, toluene, and water. All of the experiments were performed in the pinned triple-line mode, displaying an apparent contact angle of less than 90° . Thus, drop evaporation with a constant contact area was studied, in the absence of any contact line dynamics. Experiments were mainly performed on PFC coatings, except those featuring water and toluene, for which SiO_x and PTFE coatings were used, respectively. Table 2 provides all of the initial contact angles for these liquid/substrate couples. The contact angle ranged from 26° for ethanol on PFC to 63° for water on SiO_x . Table 3 provides information about the surface tension and the volatility of fluids.

Figure 3 shows the evaporative power evolution for drops of various liquids. The intensity and the dynamics of the evaporative power are different, depending on the fluid. The evaporative power evolution is constant over time in some cases (ethanol and

propanol) whereas it decreases over time in other cases (methanol, toluene, and water). The model of Hu and Larson²⁵ succeeds in describing these evaporation processes. Indeed, the inset, which shows the evolution of the ratio between the experimental evaporative power and the theoretical model versus the dimensionless time t/t_F , reveals good agreement for all liquids because the ratio $P/P_{th} = 1.0 \pm 10\%$. This result supports the conclusion drawn by Hu and Larson:²⁵ “the quasi-steady evaporation for the vapor concentration field should be valid even for rapidly evaporating droplets” because the condition for which the vapor phase has a density much smaller than that of the liquid ($(c_v)/(\rho) \ll 1$) is always true except under nearly supercritical conditions. Thus, the model considers fluid volatility. Moreover, the influence of the contact angle is clearly observed in the figure. Indeed, the evaporative power is constant for ethanol and propanol when the initial apparent contact angle is lower than 40° whereas the evaporative power decreases over time for methanol, toluene, and water when the initial apparent contact angle is greater than 40° . This result is obtained because when evaporation occurs with the pinning of the triple line the dynamics of the evaporative power depend on the contact angle: $P(t) \propto f(\theta)$. When the contact angle θ is less than 40° , the function of the contact angle $f(\theta)$ is flat. The influence of the contact angle is negligible, and the evaporative power dynamics are constant. When the contact angle θ is above 40° , the influence of the contact angle is no longer negligible. The evaporative power decreases as a function of the contact angle $f(\theta)$.

IV.c. Evaporation of Water Drops with $0^\circ < \theta < 180^\circ$: Influence of the Wettability. The influence of the wettability on

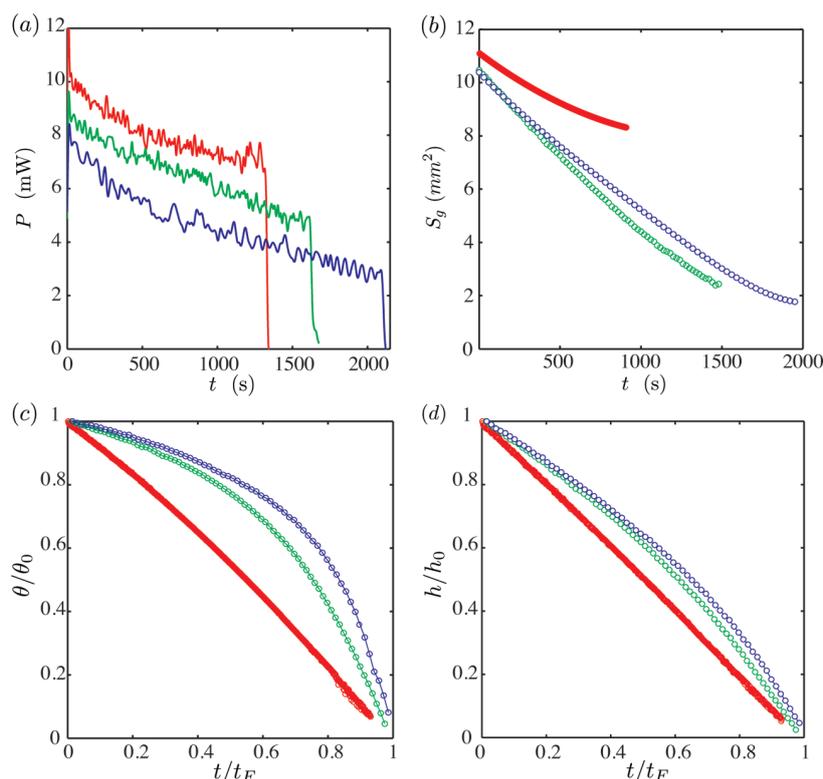


Figure 6. Evaporation of a drop of water of volume $V = 4.23 \mu\text{L} \pm 7\%$ on three substrates in pinned mode: SiO_x (red \circ), SiOC (green \circ), and PFC (blue \circ). Atmospheric conditions: $T_a = 27.6 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, and $H = 24 \pm 3\%$. (a) Evaporative power evolution. (b) Evolution of the liquid–air interface. (c) Dimensionless evolution of the contact angle. (d) Dimensionless evolution of the height.

drop evaporation from a hydrophilic to a nearly superhydrophobic surface has been investigated by considering water drops evaporating from the following three coatings: SiOC , SiO_x , and PFC. The three surfaces have the same roughness ($1.75 \mu\text{m}$); thus, only the surface energy is changed, allowing for the observation of the evaporation of drops with initial contact angles ranging from 63 to 135° (Figure 4).

For all of our substrates, the contact line remains pinned throughout almost the entire experiment; hence, evaporation occurs in the constant-contact-area mode. This behavior results from the high contact angle hysteresis of the surfaces, which is related to the “sticky” ability associated with a low value of the receding contact angle.³⁴ The evolutions of the geometrical dimensions of the drops on the three surfaces are compared in Figure 6c,d. The contact angle and the apex thickness decrease linearly in hydrophilic situations, as described by eqs 12 and 13. In hydrophobic situations, nonlinear evolution is observed. Initially, the contact angle decreases slowly over time. This initial decrease is followed by a more rapid decrease. The evolutions of the drop mass, which were determined from the analysis of the side-view images, are shown in Figure 5a. In the hydrophilic case, the evolution of the mass is also linear. The evolution is well described by a model based on the small contact angle approximation.^{21,25,28} In the hydrophobic situation, the evolution of mass is nonlinear. These observations are in agreement with the predictions of Popov,²⁸ who showed theoretically that the large angles are responsible for the nonlinearity of the mass.

Figure 6a shows that an increase in the contact angle leads to a decrease in the intensity of the evaporative power as well as an

Table 4. Details Regarding the Evaporation of a Water Drop of Volume $V = 4.23 \mu\text{L} \pm 7\%$ on Three Different Substrates (Pinned Mode)

surface coating	θ_i (deg)	R (mm)	t_F (s)	S_c^i (mm^2)	S_g^i (mm^2)
SiO_x	63	1.6	1319	8.04	11.09
SiOC	115	0.97	1614	3.96	10.87
PFC	135	0.74	2092	1.73	10.34

increase in the evaporation time. Indeed, an increase in the evaporation time of 58% is observed with the change in wettability from a contact angle of 63 to 135° . One can notice that a decrease in the contact angle is accompanied by an increase in the wetting radius (Table 4). In natural evaporation, it is generally expected that for a nonwetting drop the evaporative flux at the liquid–air interface is uniform, and as this interface becomes larger, evaporation proceeds more quickly. The results provided are not in agreement with this expectation because a drop of water on the SiOC coating evaporates faster than that on the PFC coating whereas the liquid–air interface is smaller over time. The value of the evaporative power is also more important in the first case. We should also consider that the triple line plays an important role in hydrophobic cases. The only differences between these two experiments are the contact angle, the length of the triple line, and consequently the contact area. Indeed, in the case of PFC, the contact area is smaller and the free space around the triple line is smaller. Thus, this situation can have an undesirable effect on evaporation: the concentration of water increases near the triple

line, leading to a decrease in the evaporation mass flux. Numerical simulations must be performed to validate this explanation.

The hydrophobic data set are first compared with the model proposed by McHale et al.²⁷ (eq 9). As shown in Figure 5c, the curves are well fitted to a straight line, revealing the linear time dependence of the experimental $H_{PB}(\theta)$ values. Some deviations are observed after a certain time, and these correspond to the transition to hydrophilic conditions.

Because this model describes only the evaporation dynamics under hydrophobic conditions ($\theta > 90^\circ$), we consider the model proposed by Popov²⁸ to describe the mass flow rate dynamics for any contact angle (eq 10). This model has been recently validated for water droplets on carbon nanofiber substrates, which leads to a superhydrophobic surface.³⁶ The authors observed that the drop mass and contact angle evolutions can be described by one respective universal relationship for all drop sizes and initial contact angles. They validated the model by performing experiments for various volumes of drops with a constant initial contact angle of 150° . The same analysis was performed for a quasi-constant initial volume but various initial contact angles. Figure 5a shows the mass evolution of a water drop on our three coatings. In Figure 5b, all curves for the mass evolution collapse onto a universal curve by plotting the dimensionless mass \hat{m} versus the dimensionless time \hat{t} considering the following relations:

$$\hat{m} = \frac{m}{\rho R^3} = \pi \frac{\cos^3 \theta - 3 \cos \theta + 2}{3 \sin^3 \theta} \quad (15)$$

$$\hat{t} = \frac{c_v(1-H)}{\rho} \frac{(t-t_F)}{R^2/D} \quad (16)$$

Good agreement is observed between the experimental data and the Popov model²⁸ depicted by the straight black line.

The dependence of the mass loss rate on the contact angle is also in good agreement with the Popov model prediction.²⁸ As shown in Figure 5d, the scaled experimental data collapse onto a single curve described by the following nondimensional equation

$$\frac{d\hat{m}}{d\hat{t}} = -\pi f_P(\theta) \quad (17)$$

where the expression for $f_P(\theta)$ is provided by eq 10. For comparison, the model proposed by Hu and Larson²⁵ is also depicted. Their approximation works well for contact angles up to 90° . However, for larger contact angles, the Popov analytical model is required to describe the dynamics. The two presented figures validate the Popov model for any initial contact angle. The good quantitative agreement between the experimental data and the model demonstrates that the evaporation process is quasi-steady and diffusion-driven. It should be noted that eqs 15 and 17 do not depend on the size of the drop but only on the contact angle.

V. CONCLUSIONS

The influence of the surface properties of various substrates on the evaporation of sessile drops is studied. By varying the roughness and surface energy of the substrate surfaces using various nano- and microcoatings, various dynamics of the triple line and a large range of wettability (from 17 to 135°) are obtained. The influence of these parameters on the kinetics and dynamics of evaporation is studied in order to highlight the separated and coupled roles of the triple line and the wettability of the drops on the sessile drop evaporation process. When the

contact angle is less than 40° , the influence of the contact angle on the dynamics of evaporation is negligible. Thus, the experiments show that the evolution of the evaporative power is linearly related to the evolution of the wetting radius, regardless of the behavior of the triple line. When the contact angle is greater than 40° , the influence of the contact angle is no longer negligible. The influence of the contact angle on the evaporation is investigated for a pinned triple line. All experimental data are in good quantitative agreement with the models of Hu and Larson²⁵ (valid for $0^\circ < \theta < 90^\circ$) and Popov²⁸ (valid for $0^\circ < \theta < 180^\circ$), showing that the evaporation process is quasi-steady and driven by diffusion. Furthermore, the models succeed in describing the evaporation of various liquid drops regardless of the drops' volatility. A universal relationship for the evolution of the drop mass, independent of the drop size and initial contact angle, is obtained, which confirms the recent results of Gelderblom et al.³⁶ Ultimately, the experimental results reveal an increase of 50% of the evaporation time between drop evaporations occurring with a pinned and a receding triple line as well as an increase of 58% when the contact angle increases from 63 to 135° . These data clearly show the importance and the effect of surface properties on sessile drop evaporation.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: benjamin.sobac@polytech.univ-mrs.fr.

■ ACKNOWLEDGMENT

We thank the French National Research Agency for their financial support through the ANR NanoSurf (ANR-09-BLAN-0093-03) as well as CNES and Carnot STAR. We are also very grateful to J. Gavillet from CEA LITEN, Grenoble, France, for performing nanocoatings.

■ REFERENCES

- Jing, J.; Reed, J.; Huang, J.; Hu, X.; Clarke, V.; Edington, J.; Housman, D.; Anantharaman, T. S.; Huff, E. J.; Mishra, B.; Porter, B.; Shenker, A.; Wolfson, E.; Hiort, C.; Kantor, R.; Aston, C.; Schwartz, D. C. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1998**, *95*, 8046.
- Blossey, R. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 301.
- Leenaars, A. F. M.; Huethorst, J. A. M.; Van Oekel, J. J. *Langmuir* **1990**, *6*, 1701.
- Bigioni, T. P.; Lin, X.; Nguyen, T. T.; Corwin, E. I.; Witten, T. A.; Jaeger, H. M. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 265.
- Di Marzo, M.; Tartarini, P.; Liao, Y.; Evans, D.; Baum, H. *Int. J. Heat Mass Transfer* **1993**, *36*, 4133.
- Kim, D.; Jeong, S.; Park, B. K.; Moon, J. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 264101.
- Park, J.; Moon, J. *Langmuir* **2006**, *22*, 3506.
- Kawase, T.; Siringhaus, H.; Friend, R. H.; Shimoda, T. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1601.
- Norris, D. J.; Arlinghaus, E. G.; Meng, L.; Heiny, R.; Scriven, L. E. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1393.
- Yakhno, T. J. *Colloid Interface Sci.* **2008**, *318*, 225.
- Brutin, D.; Sobac, B.; Loquet, B.; Sampol, J. *J. Fluid Mech.* **2011**, *667*, 85.
- Sobac, B.; Brutin, D. *Phys. Rev. E* **2011**, *84*, 011603.
- Quéré, D. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2008**, *38*, 71.
- Bonn, D.; Eggers, J.; Indekeu, J.; Meunier, J.; Rolley, E. *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 739.
- Tuteja, A.; Choi, W.; Ma, M.; Mabry, J. M.; Mazzella, S. A.; Rutledge, G. C.; McKinley, G. H.; Cohen, R. E. *Science* **2007**, *318*, 1618.

- (16) Ristenpart, W. D.; Kim, P. G.; Domingues, C.; Wan, P.; Stone, H. A. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 23402.
- (17) David, S.; Sefiane, K.; Tadrist, L. *Colloids Surf., A* **2007**, *298*, 108.
- (18) Dunn, G. J.; Wilson, S. K.; Duffy, B. R.; David, S.; Sefiane, K. *J. Fluid Mech.* **2009**, *623*, 329.
- (19) Dunn, G. J.; Wilson, S. K.; Duffy, B. R.; Sefiane, K. *Phys. Fluids* **2009**, *21*, 052101.
- (20) Grandas, L.; Reynard, C.; Santini, R.; Tadrist, L. *Int. J. Therm. Sci.* **2005**, *44*, 137.
- (21) Shin, D. H.; Lee, S. H.; Jung, J.; Yoo, J. Y. *Microelectron. Eng.* **2009**, *86*, 1350.
- (22) Maxwell, J. C. Diffusion, Collected Scientific Papers; *Encyclopedia Britannica*; Encyclopaedia Britannica, Cambridge, U.K., 1877.
- (23) Langmuir, I. *Phys. Rev.* **1918**, *12*, 368.
- (24) Picknett, R. G.; Bexon, R. J. *Colloid Interface Sci.* **1976**, *61*, 336.
- (25) Hu, H.; Larson, R. G. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *6*, 1334.
- (26) McHale, G.; Rowan, S. M.; Newton, M. I.; Banerjee, M. K. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1964.
- (27) McHale, G.; Aqil, S.; Shirtcliffe, N. J.; Newton, M. I.; Erbil, H. Y. *Langmuir* **2005**, *21*, 11053.
- (28) Popov, Y. O. *Phys. Rev. E* **2005**, *71*, 036613.
- (29) Deegan, R. D.; Bakajin, O.; Dupont, T. F.; Huber, G.; Nagel, S. R.; Witten, T. A. *Phys. Rev. E* **2000**, *62*, 756.
- (30) Kelly-Zion, P. L.; Pursell, C. J.; Vaidya, S.; Batra, J. *Colloids Surf., A* **2011**, *381*, 31.
- (31) Phan, H. T.; Caney, N.; Marty, P.; Colasson, S.; Gavillet, J. *Int. J. Heat Mass Transfer* **2009**, *52*, 5459.
- (32) Brutin, D.; Sobac, B.; Rigollet, F.; Le Niliot, C. *Exp. Therm. Fluid Sci.* **2011**, *35*, 521.
- (33) Shahidzadeh-Bonn, N.; Rafai, S.; Azouni, A.; Bonn, D. *J. Fluid Mech.* **2006**, *549*, 307.
- (34) Kulinich, S. A.; Farzaneh, M. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 4056.
- (35) Perry, R. H.; Green, D. W.; Maloney, J. O. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th ed.; McGraw-Hill: New York, 1999; Chapter 2, p 370.
- (36) Gelderblom, H.; Marin, A. G.; Nair, H.; Van Houselt, A.; Lefferts, L.; Snoeijer, J. H.; Lohse, D. *Phys. Rev. E* **2011**, *83*, 026306.

■ NOTE ADDED AFTER ASAP PUBLICATION

This article was published ASAP on November 22, 2011. Equation 13 has been modified. The correct version was published on December 13, 2011.

Annexe B

Thermal effects of the substrate on water droplet evaporation

Benjamin Sobac & David Brutin

Physical Review E **86**, 021602 (2012).

Thermal effects of the substrate on water droplet evaporation

B. Sobac* and D. Brutin

Laboratoire IUSTI, UMR 7343 CNRS, Aix-Marseille Université, 5 rue Enrico Fermi, 13453 Marseille cedex 13, France

(Received 19 April 2012; published 20 August 2012)

We experimentally investigate the behavior of a pinned water droplet evaporating into air. The influence of the substrate temperature and substrate thermal properties on the evaporation process are studied in both hydrophilic and hydrophobic conditions. Our objective is to understand the effect of thermal mechanisms on the droplet evaporation process. The experimental results are compared with the quasisteady, diffusion-driven evaporation model, which is implemented under the influence of the temperature; the model assumes the isothermia of the droplet at the substrate temperature. The results highlight a favorable correlation between the model and the experimental data at ambient temperatures for most situations considered here. The model works to qualitatively describe the influence of the substrate temperature on the evaporation process. However, with an increase in the substrate temperature, the role of the thermal-linked mechanisms becomes increasingly important; this experiment highlights the need for more accurate models to account for the buoyant convection in vapor transport and the evaporative cooling and heat conduction between the droplet and the substrate. Finally, the experimental data reveal the modification of contact angle evolution as the temperature increases and the crucial role played by the nature of the substrate in the evaporation of a sessile droplet. The influence of the substrate thermal properties on the global evaporation rate is explained by the parallel thermal effusivity of the liquid and solid phases.

DOI: [10.1103/PhysRevE.86.021602](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.86.021602)

PACS number(s): 68.03.Fg, 68.60.Dv, 68.08.Bc

I. INTRODUCTION

The study of sessile droplet evaporation has been a subject of increasing interest in recent years due to the important role of this process in many new applications. For instance, one can cite DNA mapping [1], ultraclean surfaces [2], self-assembly technologies [3,4], printing and coating technologies [5,6], surface patterning [7], manufacture of new electronic and optical devices [8–10], or medical tests [11–13]. The extensive investigations lead to vital improvements in the understanding and description of the phenomenon [14–17]. Particular emphasis was placed on the problems of wettability during evaporation and the interaction between the two phenomena. However, sessile droplet evaporation is currently a challenging problem of soft matter physics because of the complexity of the associated fluid dynamics, the physical chemistry of the substrate, and the heat and mass transfer.

Numerous studies have been undertaken to understand the influence of substrate surface properties on the wettability of a sessile droplet [18,19]. The surface-free energy and surface roughness are known to be the two key parameters governing the contact angle of the droplet. The awareness of the complementary roles of these two surface parameters has led to the development of textured surfaces in order to produce superhydrophilic [20], superhydrophobic [21–23], or superoleophobic surfaces [24–26].

Related to these surface properties, several evaporation modes have been explored: the constant-angle mode [14,27], in which the contact area of the droplet on the surface vanishes; the constant contact-area mode [14–16,28,29], in which the contact angle vanishes; and the combination of both modes [14,30,31]. A wide range of wettability has also been investigated, from hydrophilic situations [14–16,27,30,32] to

hydrophobic and, more recently, superhydrophobic situations [17,32–34]. According to the surface properties, the dynamics and kinetics of evaporation are totally different [32,35,36] because the overall evaporation rate is directly related to the contact angle and the triple-line behavior (see the next section about theory and model). The separated and coupled roles of the triple line and the wettability on the sessile droplet evaporation process have been investigated [32]. All of these investigations considered the spontaneous natural evaporation of a droplet and demonstrated good agreement with quasistatic, diffusion-driven evaporation models, suggesting that thermal effects are negligible. Recently, universal relations for the time evolution of the droplet mass and the time evolution of the contact angle, independent of the droplet size and initial contact angle in the situation of pinned droplet evaporation, have been deduced from the Popov model [17] and correlate well with experimental data [32,33].

Paradoxically, only a few investigations were concerned with the thermal effects of the substrate on the droplet evaporation process. Some authors studied the influence of the thermal conductivity of the substrate on natural droplet evaporation. Ristenpart *et al.* [37] showed that the thermal conductivity is an important parameter that needs to be considered because the ratio of the liquid and solid conductivities can modify the internal flow direction. David *et al.* [38] experimentally observed that an increase in the conductivity of the substrate causes an increase in the overall evaporation rate. This result contradicts the conclusion that thermal effects do not play a role during natural evaporation. Thus, new mathematical and numerical models to generalize the theoretical model of quasisteady, diffusion-limited evaporation were developed by taking into account the thermal effects associated with evaporative cooling [39] and related to the thermal resistance of the substrate [40]. These improvements are notably due to the attention to the variation of the saturation concentration with temperature, hence coupling the problems for the vapor

*benjamin.sobac@polytech.univ-mrs.fr

concentration in the atmosphere and the temperature of the liquid and substrate. Under some conditions, the heat diffusion in the substrate can become the limiting parameter of the evaporation rate [41].

Other studies address the effect of the surface temperature on the droplet evaporation process. Experimentally, Crafton *et al.* [42] and Grandas *et al.* [35] highlighted that the overall evaporation rate still evolves linearly with the wetting radius. Numerically, these studies focused on the evaporation of pinned water droplets in a wetting situation. Girard *et al.* [43] investigated the influence of the heating temperature and the relative humidity on the evaporation process and proposed an empirical law for droplet evaporation time as a function of these parameters assuming a perfectly conductive substrate. Saada *et al.* [44] developed a convection-diffusion model to analyze the effect of buoyant convection in the surrounding air on the heat and mass transfer phenomena during evaporation. These authors observed that the diffusion model always underpredicts the overall evaporation rate and that the deviation increases with the temperature of the substrate. Whereas the previous studies considered a droplet evaporating into air with an imposed temperature at the substrate surface as boundary condition, Sodtke *et al.* [45], for their part, were interested in the situation of a thin drop evaporating into pure vapor on a surface with an imposed heat flux density. A theoretical model of evaporation taking account of the heat conduction in the liquid and solid phases were developed by the authors and reveals a good agreement with their experimental data.

The literature reveals that the previously developed theory, including the thermal effects, is almost exclusively based on the experimental results of David *et al.* [38] which is limited to experiment at ambient temperature. In this paper, we propose to revisit the configuration of David *et al.* [38] and extend the study to the situation of a heated substrate for a wide range of substrate temperatures. The originality of this experiment is to decouple the effects of wetting properties and thermal properties of the substrate. Thus, whereas previously we investigated the role of wetting properties on evaporation by changing the surface energy and the roughness while maintaining the thermal properties constant thanks to nanoscale coatings on the substrate surface [32], here we investigate the influence of the thermal properties of the substrate while keeping the wetting properties the same by using the coating technic. The bulk of the studies presented in the review of literature are limited to contact angles below 90 °C, thus we carry out experiments on a large range of contact angles allowing us to investigate hydrophilic and hydrophobic situations. Experimental data are compared to the quasisteady diffusion-driven evaporation model assuming the isothermia of the drop at the substrate temperature. This comparison permits us to highlights several thermal mechanisms linked to evaporation and their respective contributions in regard of pure mass diffusion mechanism. The range of validity of the classical evaporation model is also discussed. These results are important for a complete modeling of the phenomena.

After a brief overview of the theoretical macroscopic models developed for sessile droplet evaporation in Sec. II and a presentation of the experimental setup and protocol in Sec. III, the results are presented and discussed in Sec. IV. The influence of substrate temperature on geometrical evolution,

evaporation rate, and time of evaporation are investigated and compared with theoretical models and numerical simulations in the case of a hydrophilic situation (Sec. IV A1) as well as in the case of a hydrophobic situation (Sec. IV A2). The influence of temperature on the contact angle evolution is discussed in Sec. IV A3. Finally, the last section concerns the influence of the thermal properties of the substrate in the situation of forced evaporation (Sec. IV B).

II. THEORY: MODELS OF DROP EVAPORATION

For a small drop with a contact radius less than the capillary length, the fluid adopts a spherical cap shape because gravitational forces are negligible. Hence, the droplet volume V can be expressed as a function of the wetting radius R and the contact angle θ as follows:

$$V(R, \theta) = \frac{\pi R^3}{3} \frac{(1 - \cos\theta)^2(2 + \cos\theta)}{\sin^3\theta}. \quad (1)$$

The natural evaporation of a droplet is generally assumed to be controlled by the diffusion of vapor molecules in the gas phase. The evaporative flux from a droplet surface of an evaporating droplet is modeled based on the diffusion of molecules from the liquid-gas interface of the droplet to the surrounding gas phase. Vapor transport by free convection, induced by the density difference between dry and humid air, is assumed to be negligible compared to diffusive transport [46]. The influence of evaporative cooling of the droplet on the evaporative rate is also neglected [39]. Hence, vapor transport occurs mainly by diffusion of water vapor and is characterized by a diffusion time $t_D = R^2/D$, with D as the diffusion coefficient. The diffusion time for water vapor in air is on the order of 10^{-2} s. Evaporation occurs in quasisteady fashion because the diffusion time is smaller than the evaporation time $t_D/t_F \approx 10^{-5}$, which means that the vapor concentration adjusts rapidly compared with the time required for evaporation. The quasisteady, diffusion-limited evaporation is then governed by the steady Laplace equation. The concentration field around the droplet is given by

$$\nabla^2 c = 0. \quad (2)$$

At the interface between the liquid and the vapor, the vapor concentration c is assumed equal to the saturation value c_V . Far above the droplet, the vapor concentration approaches an ambient value of $c_\infty = Hc_V$ where H is the relative humidity of the ambient air. The difference in vapor concentration $\Delta c = c_V(1 - H)$ drives the evaporation into the air. The diffusive flux is given by Fick's law: $\mathbf{J} = -D\nabla c$. This problem has been solved in the limit of small contact angle ($\theta < 90^\circ$) by Deegan [15] and Hu and Larson [16]. An analytical solution for droplets of arbitrary contact angles has been obtained by Popov [17] using the analytical solution to the equivalent problem of finding the electric potential around a charged lens-shaped conductor [47]. The rate of mass loss from a droplet of arbitrary contact angle is given by

$$\begin{aligned} -\frac{dm}{dt} &= \int_0^R J(r) \sqrt{1 + (\partial_r h)^2} 2\pi r dr \\ &= \pi R D (c_s - c_\infty) f(\theta), \end{aligned} \quad (3)$$

where m is the droplet mass, J is the diffusive outflux from the droplet surface, $h(r,t)$ is the droplet height, t is the time, r is the radial coordinate, and

$$f(\theta) = \frac{\sin\theta}{1 + \cos\theta} + 4 \int_0^\infty \frac{1 + \cosh 2\theta\tau}{\sinh 2\pi\tau} \tanh[(\pi - \theta)\tau] d\tau. \quad (4)$$

For a pinned droplet, the volume is a function of θ by the geometric relation presented in Eq. (1). The contact angle evolution can be determined from an ordinary differential equation obtained from Eqs. (1) and (3):

$$\frac{d\theta}{dt} = -\frac{D(c_s - c_\infty)}{\rho R^2} (1 + \cos\theta)^2 f(\theta). \quad (5)$$

Once the evolution of θ is obtained by numerical integration, $V(\theta)$ and dm/dt can be derived. Recently, Gelderblom *et al.* [33], introducing the nondimensional mass $\hat{m} = \frac{m}{\rho R^3}$ and time $\hat{t} = \frac{c_s - c_\infty}{\rho} \frac{t}{R^2/D}$, showed that mass and contact angle evolutions can be described by the respective universal law for all droplet sizes [33] and initial contact angles [32].

In the situation of forced evaporation, the complete analytical resolution of the equations governing a heated droplet has remained, until now, an open problem. However, the previous model can be extended to include the substrate temperature T_s . A full analytic solution was obtained for a droplet evaporating in the specific case of an isothermal problem. Using previously developed similar assumptions, it is possible to show that the vapor concentration around the droplet is still governed by the Laplace equation. Indeed, at a temperature of 75°C, the ratio of diffusion time to evaporation time is on the order of 10^{-4} . Assuming the interface is isothermal at the substrate temperature T_s , as the literature has revealed the largest temperature gradients in such systems are smaller than a few degrees [48], the evaporation rate is driven by the difference of vapor concentration $\Delta c = c_v(T_s) - Hc_v(T_a)$ where T_a is the ambient temperature far above the droplet. Hence, Eqs. (3) and (5) are generalized by [43]

$$-\frac{dm}{dt} = \pi DR[c(T_s) - Hc(T_a)]f(\theta), \quad (6)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = -\frac{D[c(T_s) - Hc(T_a)]}{\rho R^2} (1 + \cos\theta)^2 f(\theta). \quad (7)$$

In the case of a pinned droplet, the evaporation time is expressed by

$$t_F = \frac{\rho R^2}{D\Delta c} \int_0^{\theta_0} \frac{d\theta}{(1 + \cos\theta)^2 f(\theta)}, \quad (8)$$

where θ_0 is the initial contact angle.

For small contact angle $\theta \ll 1$ rad, we can show that the contact angle and the volume decrease linearly with time [17],

$$\theta = \theta_0 \left(1 - \frac{t}{t_F}\right), \quad (9)$$

$$V = \frac{\pi R^3 \theta_0}{4} \left(1 - \frac{t}{t_F}\right), \quad (10)$$

with the evaporation time defined by

$$t_F = \frac{\pi \rho R^2 \theta_0}{16 D \Delta c}. \quad (11)$$

However, as soon as the initial contact angle is above 40° [16,32], the evaporation rate decreases nonlinearly over time due to the evolution of the function of the contact angle $f(\theta)$. Then, the global evaporation rate $\left.\frac{dm}{dt}\right|_g$, which is equivalent to the medium evaporation rate during evaporation, is defined by

$$\left.\frac{dm}{dt}\right|_g = \frac{1}{t_F} \int_0^{t_F} \frac{dm}{dt} dt = -\frac{m_0}{t_F}. \quad (12)$$

III. MATERIALS AND METHODS

The experiment essentially involves the evaporation of a water droplet onto a substrate. The droplet is created using a micropipette to control the volume of the droplet, which is gently laid down on the substrate. The droplet evaporates into air inside an experimental cell in PMMA ($65 \times 135 \times 40$ mm³) to avoid any perturbations from potential external flow. The surrounding air temperature T_a , pressure P_a , and humidity H are measured using a weather station (Lufft opus). A schematic diagram illustrating the experimental setup is provided in Fig. 1.

The substrate is an aluminum cylinder (diameter = 10 mm, height = 10 mm) at the top of which is applied a coating of nanoscale thickness by plasma-enhanced chemical vapor

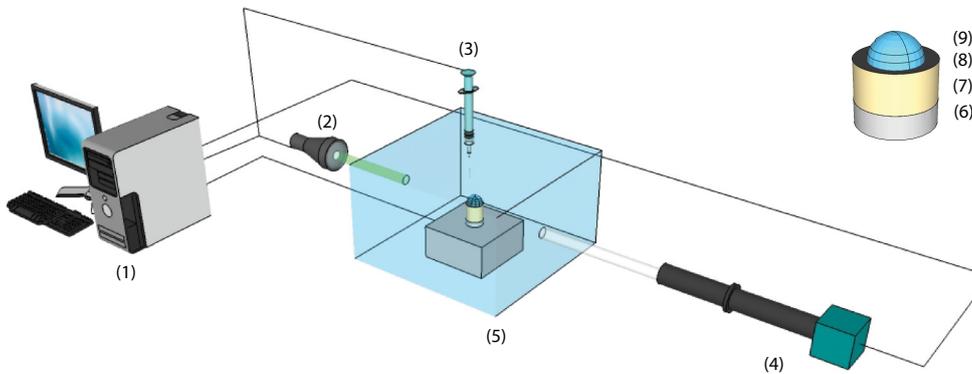


FIG. 1. (Color online) Schematic diagram illustrating the experimental setup, including a computer with drop shape analysis (DSA) software (1), a cold light source (2), a computer controlled syringe (3), a charge-coupled device (CCD) camera fitted with a macrolens (4), and an experimental cell (5). As observed in the inset, the experimental cell includes a heated aluminum block regulated in temperature (6), the substrate (7), coated with a nanoscale layer (8), and the water droplet (9).

TABLE I. Summary of nanocoating processes used in this study.

Material	Notation	Thickness ^a	Roughness ^b	Contact angle
Low-carbon PDMS	SiO _x	4 nm	1.75 μm	67 ± 5°
Perfluorocarbon	PFC	14 nm	1.75 μm	133 ± 2°

^aThickness obtained using profilometry.

^bRoot mean square roughness obtained using atomic force microscopy.

deposition (PECVD). The two coatings used in this study are PFC and SiO_x. The PECVD technique, the preparation, and the chemical composition of these coatings were previously presented by Phan *et al.* [49]. These two surfaces were characterized with respect to morphology using an atomic force microscope (Veeco Explorer) and with respect to wettability using a contact angle measurement system (Kruss DSA30). All data are summarized in Tables I and II. These nanocoatings allow for changes in the surface energy of the substrate while maintaining the surface roughness and the thermal properties of the substrate [32]. Estimates of thermal resistances reveal a negligible influence of these coatings on the thermal properties of the substrate. All evaporation on these surfaces was performed with the pinning of the triple line throughout almost the entire duration of the evaporation process due to the relative importance of the surface roughness. The SiO_x coating allows for the study of evaporation in a hydrophilic situation with an initial contact angle $\theta_0 = 67 \pm 5^\circ$ whereas the PFC allows for the study of evaporation in a hydrophobic situation $\theta_0 = 133 \pm 2^\circ$ (see Fig. 2).

To investigate the influence of the substrate temperature T_s , the substrate can be heated from the base with a heated aluminum block ($40 \times 40 \times 20$ mm³) equipped with two heating cartridges and a platinum probe (Pt 100) on the surface. This latter is fitted with a PID temperature regulator (Omron E5GN) to impose a controlled temperature. The contact is performed via a fine layer of thermal grease (compound silicone Jelt Cm). A range of temperatures from the ambient temperature to 75 °C were investigated.

To investigate the influence of thermal properties of the substrate, the cylinder can be exchanged for cylinders made of other materials including copper, brass, bronze, and polyoxymethylene (POM). All these materials were chosen for their widely different thermal conductivities from insulating (POM) to highly conductive substrates (copper). The relevant physical properties of the substrates used are listed in Table II.

The experimental cell was inserted into the center of a Kruss DSA30 drop shape analyzer. This measurement system allows one to optically obtain the evolution of the droplet base radius R , the contact angle θ and the volume V , due to a CCD camera positioned laterally and a backlight. The total evaporation rate is calculated from the volume evolution. The drops have a spherical cap shape because the base radius is always inferior to the capillary length $L_c = \sqrt{(\sigma/\rho g)} = 2.7$ mm where ρ is the fluid density, g is the gravitational constant, and σ is the surface tension.

To ensure the reproducibility of the results, new coatings were used for each experiment, and the surrounding gas phase was renewed at the same time. All of the measurements were performed at least twice to verify the reproducibility of the results. The accuracy of the measurements are 0.5 °C with respect to temperature, 0.1° with respect to the contact angle, 3% with respect to the radius, and 10% with respect to the volume, mass, and global evaporation rate.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

A. Influence of the heating temperature of the substrate

1. Hydrophilic situation

In this section, we propose to study the evaporation of a water droplet on an aluminum substrate coated with SiO_x in order to look at the effect of the heating temperature of the substrate T_s on the drop evaporation in a hydrophilic situation ($\theta_0 = 68 \pm 1^\circ$). For all experiments, the triple line is observed to be pinned throughout almost the entire duration of the evaporation process.

The experimental evolutions of the contact angle and the volume are provided in Figs. 3(a) and 3(b), respectively, for substrate temperatures T_s ranging from ambient temperature, 25 °C, up to 75 °C (colored markers). Because the initial contact angle is above 40°, the contact angle decreases nonlinearly with time. Consequently, the volume evolution is also nonlinear due to the influence of the contact angle function [16,32]. These experimental curves appear to be well fit by a quadratic polynomial function [43] (black dash lines). The experimental evaporation time t_F is determined from these extrapolations and is defined as the value of time when the contact angles reach zero degrees. Hence, Fig. 3(c) illustrates the dependence of the evaporation time on the substrate temperature. The variation of the evaporation time t_F is fitted by a power law $t_F = aT_s^{-b}$ as proposed by Girard *et al.* [43] in a numerical investigation. Values of $a = 1.4089 \times 10^6$ and $b = 2.8077$ are obtained with a correlation

TABLE II. Physical properties of liquid and substrate materials used at $T_a = 20^\circ\text{C}$.

Parameters	Symbols	Units	Water	Air	Copper	Aluminum	Brass	Bronze	POM
Density	ρ	kg m ⁻³	998	1.2	8920	2700	8450	8770	1420
Specific heat capacity	C_p	J kg ⁻¹ K ⁻¹	4180	1004	380	900	376	377	1500
Thermal conductivity	λ	W m ⁻¹ K ⁻¹	0.61	0.02	401	237	117	50	0.31
Thermal diffusivity	α	($\times 10^{-7}$) m ² s ⁻¹	1.5	217	1183	975	368	151	1.5
Time of heat diffusion	t_{th}	s	7		1	1	3	7	687
Thermal effusivity	β	($\times 10^3$) J K ⁻¹ m ⁻² s ^{-1/2}	1.6	6	36.8	24.0	19.94	12.9	0.8
Parallel thermal effusivity	$\beta_{\parallel} = \frac{\beta_L \beta_s}{\beta_L + \beta_s}$	J K ⁻¹ m ⁻² s ^{-1/2}			1525	1491	1470	1414	538

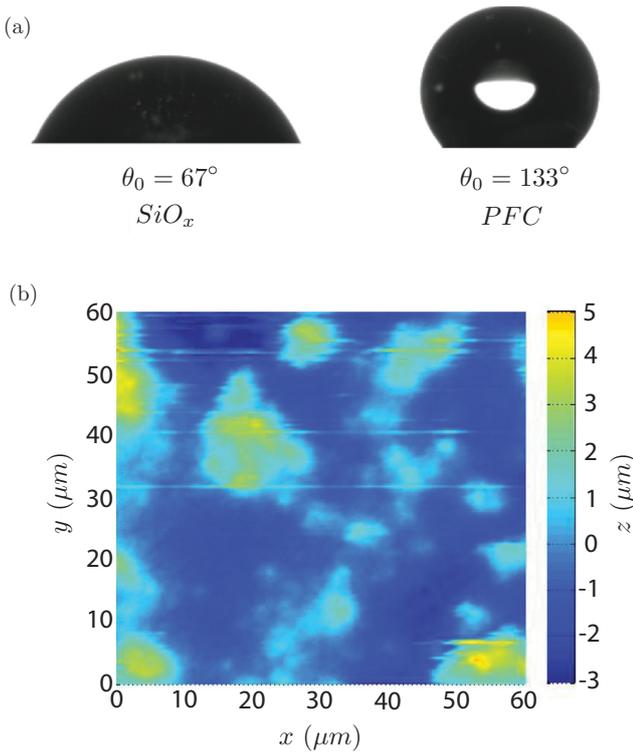


FIG. 2. (Color online) (a) Side view of a 4.2- μL water droplet on the sample surfaces at the initial moment. (b) Atomic force microscopy image of the surface coated with PFC (root mean squared roughness of 1.75 μm).

coefficient close to 1. Consequently, the global evaporation rate $|dm/dt|_g$ increases as the temperature $|dm/dt|_g = \alpha T_s^\beta$ with $\alpha = 1.3315 \times 10^{-13}$, $\beta = 2.9893$ and a correlation coefficient close to 1.

All these experimental data are compared with the quasisteady, diffusion-driven evaporation model, assuming an isothermal droplet at the temperature of the substrate. Indeed, as previously discussed in Sec. II, the comparison of the diffusion time with the evaporation time reveals that the problem is still quasisteady for the entire range of temperatures considered here. Moreover, numerical simulations in similar configurations reveal that, for water droplets evaporating in a substrate at $T_s = 60^\circ\text{C}$ at an angle of $\theta = 80^\circ$, even if a small temperature gradient exists at the interface, the temperature of the droplet is close to the temperature of the substrate [43]. The assumption is even more realistic because for the range of contact angles considered, most of the evaporation is performed at the liquid-air interface close to the triple line where the temperature is close to the substrate temperature. The theoretical evolutions of the contact angle and the volume are plotted in the colored dashed lines in Figs. 3(a) and 3(b), with colors corresponding to the substrate temperature.

As previously mentioned in the literature [32,33], this model is a good predictor at ambient temperature: a good agreement on the evolutions of contact angle and volume is observed [see Figs. 3(a) and 3(b)], and a relative deviation of 3.2% is calculated for the evaporation time where

$$\epsilon_{t_F} = \frac{t_{F,\text{expt.}} - t_{F,\text{th}}}{t_{F,\text{expt.}}} \quad \text{and the global evaporation rate where } \epsilon_{\dot{m}_g} = \frac{|\dot{m}_g|_{\text{expt.}} - |\dot{m}_g|_{\text{th}}}{|\dot{m}_g|_{\text{expt.}}}$$

The model succeeds in describing qualitatively the influence of substrate temperature on the evaporation process. Indeed, as illustrated in Fig. 3, a good prediction of the dynamics of the contact angle, volume, time of evaporation, and global evaporation rate are achieved by the model, which suggests that the model manages to take the global physics of the problem into account. However, one observes a deviation between the model and the experiments, which becomes increasingly important as the temperature increases. Hence, Fig. 3(d) shows that the model always underestimates the evaporation rate and, with an increase in the temperature, the relative deviation increases until reaching 30% at $T_s = 75^\circ\text{C}$. Consequently, the model overestimates the evaporation time and the relative deviation increases with the temperature until reaching 43% at $T_s = 75^\circ\text{C}$. This global underestimation of the global evaporation rate with an increase in the relative deviation is attributed to the effect of buoyant convection in the surrounding air. Indeed, the buoyant convection contribution increases with the temperature and this effect is not included in the model. Recently, numerical investigations revealed the importance of convection in the vapor phase on the evaporation rate. Saada *et al.* [44] showed that the diffusion model underestimates the overall evaporation rate by 8.5% for a wall temperature equal to an ambient temperature of 25°C and by 27.3% for a wall temperature of 70°C . The same order of magnitude of the relative deviation is observed between the two studies. This section highlights the contribution of convective transport in the vapor phase during sessile drop evaporation.

2. Hydrophobic situation

In this section, the influence of the heating temperature of the substrate during the evaporation of a pinned water droplet is investigated in a hydrophobic situation. The substrate is coated with PFC which results in an initial contact angle of $\theta_0 = 133 \pm 2^\circ$.

The results will be presented in the same way as the previous section. The experimental evolutions of the contact angle and the volume are respectively provided in Figs. 4(a) and 4(c), respectively, for the same range of substrate temperature (from the ambient temperature, $25\text{--}75^\circ\text{C}$) (colored markers). Because the initial contact angle is more important in this case compared with the previous case, the nonlinearity of the contact angle evolutions increases [32]. Consequently, the nonlinearity of the volume evolutions becomes increasingly important due to the influence of the function of the contact angle [16,32]. Hence, these experimental curves now appear correctly fitted by a polynomial functions of higher degree: degree 6 for the contact angle evolutions and degree 4 for the volume evolutions (black dashed lines). The experimental evaporation time t_F is extracted from these extrapolations and is defined as the time when the contact angles reach 0° . The variation of the evaporation time t_F as a function of the temperature is plotted in Fig. 4(c) and is fitted by a power law $t_F = aT_s^{-b}$, with $a = 2.6228 \times 10^6$, $b = 2.2481$, and a correlation coefficient close to 1. The global evaporation rate

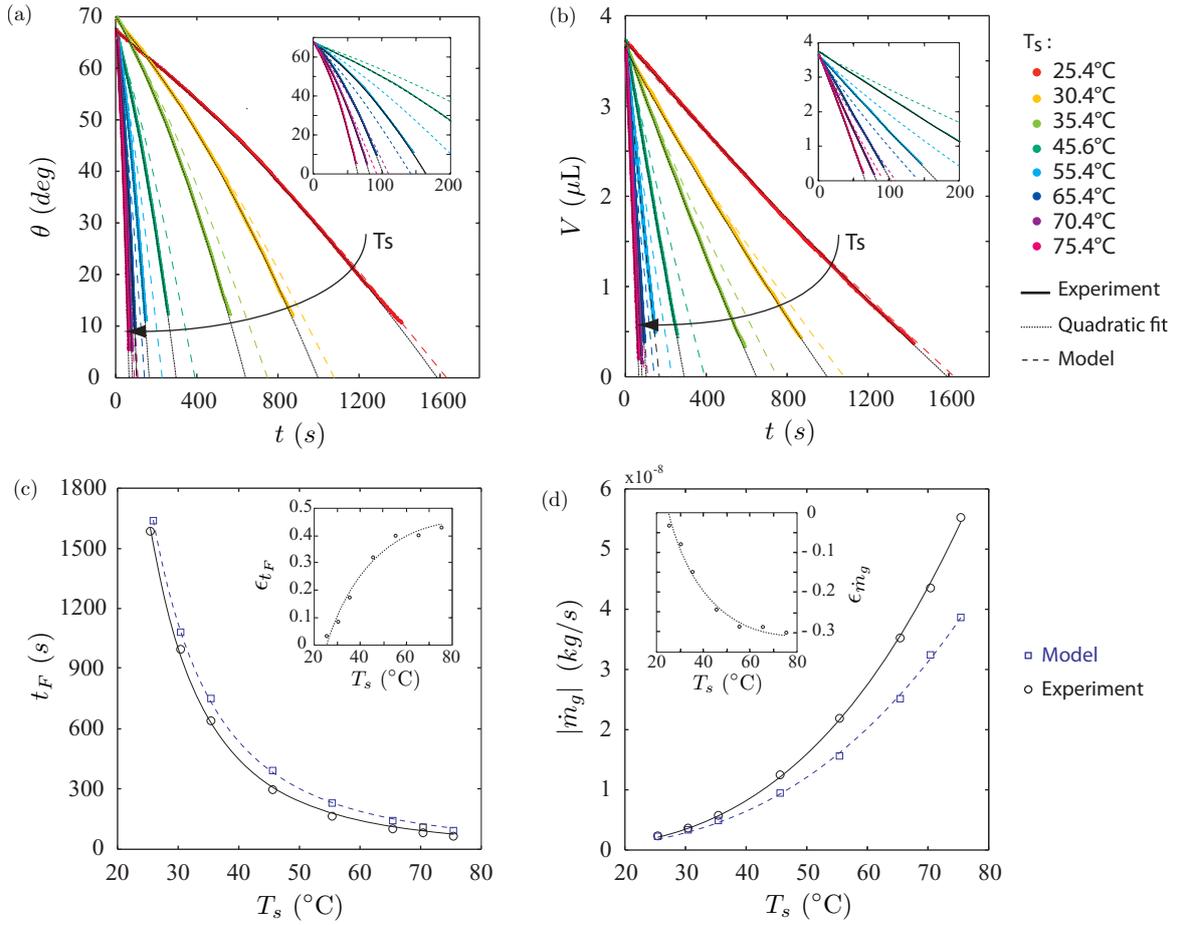


FIG. 3. (Color online) Evaporation of a pinned water droplet on an aluminum substrate coated with SiO_x as a function of the substrate temperature T_s . (a) Contact angle θ variation versus time t . Inset: Zoom. (b) Volume V variation versus time t . Inset: Zoom. (c) Variation of the evaporation time t_F versus the substrate temperature T_s . Inset: Relative deviation of the evaporation time ϵ_{t_F} versus the substrate temperature T_s . (d) Variation of the global evaporation rate $|\dot{m}_g|$ versus the substrate temperature T_s . Inset: Relative deviation of the global evaporation rate $\epsilon_{\dot{m}_g}$ versus the substrate temperature T_s . Atmospheric conditions: $T_a = 25.4^\circ\text{C}$, $P = 101.5\text{ kPa}$, $H = 47.5 \pm 1\%$. Drop dimensions: $V = 3.64\ \mu\text{L} \pm 2\%$, $\theta_i = 68 \pm 1^\circ$ and $R = 1.44 \pm 0.03\text{ mm}$. Complementary information about the equations of fits: in panel (c), (—) $t_F = 1.4089 \times 10^6 T_s^{-2.8077}$, (---) $t_F = 7.0624 \times 10^6 T_s^{-2.5711}$; in panel (d), (—) $|\dot{m}_g| = 1.3315 \times 10^{-13} T_s^{2.9893}$, (---) $|\dot{m}_g| = 1.9157 \times 10^{-13} T_s^{2.8254}$.

$|\dot{m}_g|$ also increases with the same nonlinear evolution with an increase of the temperature $|\dot{m}_g| = \alpha T_s^\beta$, with $\alpha = 2.2709 \times 10^{-13}$, $\beta = 2.7438$, and a correlation coefficient close to 1.

The experimental data are compared with the same quasi-steady, diffusion-driven evaporation model. The theoretical evolutions of the contact angle and the volume are plotted in colored dashed lines in Figs. 4(a) and 4(b), with colors corresponding to the substrate temperature.

At ambient temperature, a good agreement is observed between the experimental data and the model, as shown in Figs. 4(a) and 4(b) with respect to the evolutions of the contact angle and volume. Moreover, a relative deviation of 3.8% is calculated for the evaporation time and the global evaporation rate.

The model succeeds in qualitatively describing the influence of the substrate temperature on the evaporation process. Indeed, as illustrated in Fig. 4, a good prediction of the dynamics of the contact angle, volume, time of evaporation, and global evaporation rate are exhibited by the model.

However, one observes a deviation between the model and the experiments, which becomes increasingly important as the temperature increases. On the whole, in the hydrophobic situation, the model overestimates the evaporation rate and the relative deviation reaches a value of 29.7% at $T_s = 75^\circ\text{C}$.

Previously, to completely describe the evaporation process, the hydrophilic situation revealed the necessity of accounting for the buoyant convection of transport in the vapor phase because the diffusion-driven evaporation model globally underestimates the global evaporation rate. In the hydrophobic situation, the convective transport is still missing in the model, and yet the model overestimates the global evaporation rate. Hence, the hydrophobic situation highlights another mechanism acting during droplet evaporation that is not included in the model. Indeed, the assumption of droplet isothermia is no longer justifiable in this situation as it was in the hydrophilic one. The thickness of the drop increases and the temperature gradient at the interface is no longer negligible. Considering the local evaporative flux at the liquid-air interface, the maximum of the evaporative flux occurs along the interface

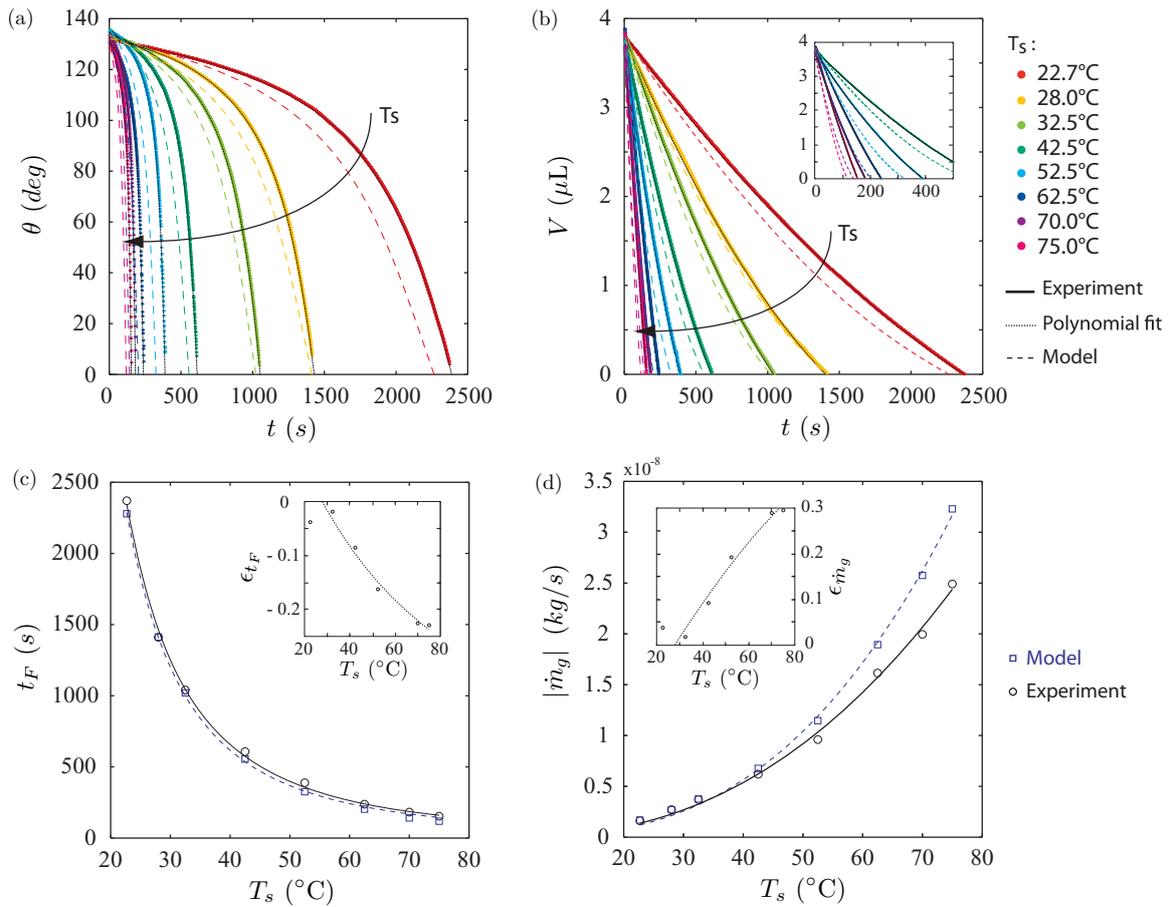


FIG. 4. (Color online) Evaporation of a pinned drop of water on an aluminum substrate coated with PFC as a function of the substrate temperature T_s . (a) Contact angle θ variation versus time t . Inset: Zoom. (b) Volume V variation versus time t . Inset: Zoom. (c) Variation of the evaporation time t_F versus the substrate temperature T_s . Inset: Relative deviation of the evaporation time ϵ_{t_F} versus the substrate temperature T_s . (d) Variation of the global evaporation rate $|dm/dt|_g$ versus the substrate temperature T_s . Inset: Relative deviation of the global evaporation rate $\epsilon_{\dot{m}_g}$ versus the substrate temperature T_s . Atmospheric conditions: $T_a = 23.3 \pm 0.6^{\circ}\text{C}$, $P = 101.8 \pm 0.1$ kPa, $H = 36.4 \pm 2\%$. Drop dimensions: $V = 3.79 \mu\text{L} \pm 3\%$, $\theta_i = 133 \pm 2^{\circ}$, and $R = 0.72 \pm 0.04$ mm. Complementary information about the equations of fits: the dashed lines are sixth-degree polynomial fits in panel (a) and quadratic polynomial fits in the panel (b); in panel (c), $(-)$ $t_F = 2.6228 \times 10^6 T_s^{-2.2481}$, $(- -)$ $t_F = 3.1285 \times 10^6 T_s^{-2.3124}$ and in panel (d), $(-)$ $|\dot{m}_g| = 2.2709 \times 10^{-13} T_s^{2.7438}$, $(- -)$ $|\dot{m}_g| = 7.428 \times 10^{-13} T_s^{2.4086}$.

where the temperature is below the substrate temperature. Hence, the prediction, calculated for an interfacial temperature equal to the substrate temperature, overestimates the real contribution of diffusion transport during evaporation. The deviation due to this assumption appears to be even more important than the contribution of convective transport in the vapor phase. This section clearly reveals the importance of the evaporative cooling effect on the evaporation rate.

3. Contact angle evolutions

Figure 5 illustrates the normalized evolutions of the contact angle as a function of the temperature of the substrate for the two situations previously presented, i.e., the hydrophilic case (a) and the hydrophobic case (b). The experimental data (colored lines) are compared with the dimensionless evolution of the contact angle predicted by the quasisteady, diffusion-driven evaporation model (black dashed line). The results show good agreement between the model and the experiments at ambient temperature. However, one observes

deviation of the curves with an increase in the temperature of the substrate: the higher the temperature of the substrate, the more deviate the curves. An increase in the deviation is more notable in the hydrophobic case compared with the hydrophilic case. A deviation on the order of 10% is reached between the contact angle at ambient temperature and at 75°C at $t/t_F = 0.8$ in the hydrophobic situation. Hence, the results reveal the influence of the thermal-linked mechanisms to the contact angle evolution. This influence is not accounted for in the model and could be due to the temperature gradient at the free surface induced by evaporative cooling, which leads to a variation of the saturated vapor concentration along the interface: the temperature gradient is a function of the wettability. This effect may affect the contact angle dynamic as well as the buoyant convection.

B. Influence of the substrate nature

To investigate the influence of the thermal properties of the substrate on droplet evaporation, experiments in which

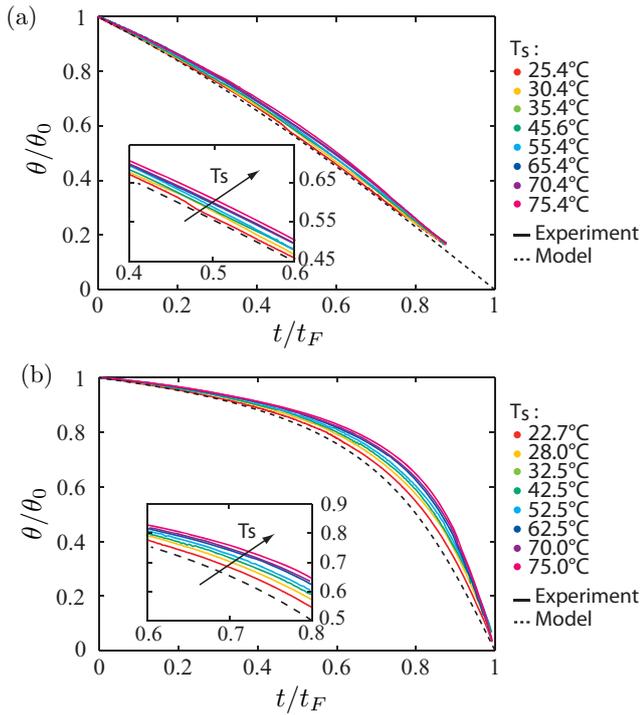


FIG. 5. (Color online) Normalized contact angle θ/θ_0 versus the normalized time t/t_F as a function of the temperature of the substrate for the hydrophilic case (a) and the hydrophobic case (b). Insets: zooms. For complementary information see captions in Fig. 3 for the hydrophilic case and in Fig. 4 for the hydrophobic case.

the nature of the substrate was changed were conducted. All substrates were coated with SiO_x to perform these experiments with the same physical chemistry of the surface. All evaporation considered here occurs in the hydrophilic situation $\theta_0 = 67.5 \pm 5^\circ$ with the pinning of the triple line. Figure 6 presents the global evaporation rate as a function of the substrate temperature for various substrates including copper, aluminum, brass, bronze, and POM. The experimental data are compared with the quasisteady, diffusion-driven evaporation model calculated for the median value of each parameter.

The global evaporation rate is found to be, respectively, higher for substrates with higher thermal conductivity. It is worth noting however that all curves for metallic substrates (copper, aluminum, brass, bronze) are grouped as if there is virtually no difference despite an order of magnitude difference in thermal conductivity. This observation was already performed by David *et al.* [38] about evaporating droplets at ambient temperatures.

When the substrate is at ambient temperature, the experiences reveal a median global evaporation rate of $|\frac{dm}{dt}|_g = 2.18 \pm 0.14 \times 10^{-9} \text{ kg s}^{-1}$ for metallic substrates. The deviation is below the uncertainty measurement of the global evaporation rate. A difference of 14% on the median value of the global evaporation rate is noticed between metallic and polymeric substrates. A difference of the same order of magnitude was reported in the investigation of David *et al.* [38]. The authors explained the decrease in the evaporation rate by an important cooling effect when the substrate is thermally insulating.

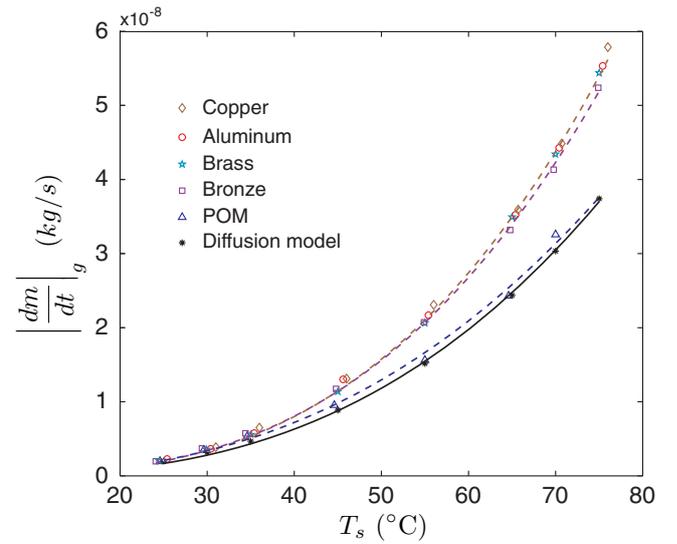


FIG. 6. (Color online) Global evaporation rate $|\frac{dm}{dt}|_g$ of a pinned water droplet versus the temperature of the substrate T_s for various substrate materials. Atmospheric conditions: $T_a = 25 \pm 1^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm} \pm 1\%$, $H = 47.5 \pm 5\%$. Drop dimensions: $V = 3.75 \pm 0.55 \mu\text{L}$, $\theta_0 = 67.5 \pm 5^\circ$ and $R = 1.44 \text{ mm} \pm 10\%$. Complementary information about the equations of fits: (brown - -) power law fit of copper points $|\dot{m}_g| = 1.0974 \times 10^{-13} T_s^{3.0355}$, (purple - -) power law fit of bronze points $|\dot{m}_g| = 1.4312 \times 10^{-13} T_s^{2.965}$, (blue - -) power law fit of POM points $|\dot{m}_g| = 4.4651 \times 10^{-13} T_s^{2.6267}$, (black - -) power law fit of the diffusion model $|\dot{m}_g| = 1.9493 \times 10^{-13} T_s^{2.8151}$.

The difference in the global evaporation rate increases with the increase in the substrate temperature and reaches 53.9% at $T_s = 75^\circ\text{C}$ between a droplet evaporating onto a copper or a POM substrate. The increase in the evaporation rate due to the increase of the substrate temperature amplifies the effects of the thermal properties influence.

These results highlight the crucial role of the thermal properties of the substrate. Indeed, due to evaporation process (latent heat), energy is consumed by the droplet and a part of this energy is supplied from the surrounding environment. Considering the thermal conductivities of the air and the substrate materials (see Table II), the energy should be mainly brought by heat conduction from the substrate to the droplet. Instead of considering these results through the thermal conductivity of the substrate (as it is usually done in the literature), it is preferable to use the concept of thermal effusivity $\beta = \sqrt{\lambda\rho C_p}$. The thermal effusivity characterizes the ability of a material to change temperature when it absorbs or supplies heat energy. It accounts for variation of the surface temperature due to variation in heat flux density at its surface. The thermal effusivity is a broader concept because it includes the change of temperature by heat storage and heat conduction; hence, it also allows us to take unsteady process into account. Considering the characteristic time scales of thermal conduction in the system (see Table II), the heat transfer cannot always be considered as quasistationary state. Indeed, the POM substrate is characterized by a diffusion time of 687 s which is not negligible compared with the lifetime of the droplets in the experiments. The thermal effusivity

of the several materials is provided in Table II. The same interpretation is performed with the thermal effusivity as the thermal conductivity. Hence, the data reveal that the more effusive a substrate, the more important the evaporation rate. However, there is virtually no difference of behavior for the metallic substrates whereas an important difference is noted compared with the polymer. Indeed, the highly effusive substrates are weakly sensitive to the evaporation on its surface which leads to a surface temperature close to the imposed temperature whereas the lowly effusive substrates are very sensitive to the evaporation on its surface which leads to a lower surface temperature. Consequently, the global evaporation rate is lower in the situation of lowly effusive substrate.

However, the only consideration of the substrate thermal effusivity does not satisfactorily explain the similar values of global evaporation rates for the metallic substrates. The repartition of curves as a function of the substrate thermal properties is correctly explained by the equivalent thermal effusivity, which corresponds to the parallel thermal effusivity of the two materials in contact, i.e., the drop and the substrate. Indeed, previous studies were performed considering the contact between a liquid drop at temperature T_a and a wall at temperature T_s [50]. In the first stage, the temperature of the contact is determined by the theory of heat transfer between two semi-infinite materials, $T_c = \frac{\beta_L T_L + \beta_S T_s}{\beta_L \beta_S}$, and the heat flux received by the drop is $q_L = \frac{\beta_L}{\sqrt{\pi t}}(T_c - T_a) = \frac{\beta_{//}}{\sqrt{\pi t}}(T_s - T_a)$, with the equivalent thermal effusivity $\beta_{//} = \frac{\beta_L \beta_S}{\beta_S + \beta_L}$ where the subscripts S and L indicates the materials considered, respectively, solid and liquid. Considering the parallel thermal effusivity for the materials considered in these study (see Table II), the parallel thermal effusivity for the metallic substrate-water couples are of the same order of magnitude and a ratio of 2.8 is obtained between the copper-water and POM-water couples. Hence, the parallel thermal effusivity describes the equivalent behavior obtained for metallic substrates and the important difference with the polymeric substrate. The ratio of the equivalent thermal effusivities between the copper-water and POM-water couples is of the same order of magnitude but slightly overpredicted the ratio of the global evaporation rate between the same materials. The difference is acceptable considering the uncertainties of measurements and the difference in time scales considered between the theory and the experiments.

All of the experimental results are compared with the quasisteady, isothermal, diffusion model of evaporation. The model describes qualitatively the influence of the substrate temperature on the global evaporation rate. However, the model does not include any of the thermal properties

of the liquid and the substrate. As describe previously in the specific case of the aluminum substrate, the model underestimates the global evaporation rate for the highly effusive substrates. The relative deviation increases with the increase of the temperature until reaching 58.9% at $T_s = 75^\circ\text{C}$ for the copper substrate. The curve obtained for the lowly effusive substrate is close to the model by chance. It suggests that the contribution of the increase of the evaporation rate by the buoyant convection in the vapor transport is counterbalanced by the decrease in the energy transport on the substrate and the evaporative cooling effect.

V. CONCLUSION

The influence of the thermal effects of the substrate on the behavior of a pinned sessile water droplet evaporating into air has been investigated in the hydrophilic and hydrophobic cases. Hence, the effect of the substrate temperature on geometrical evolutions, time of evaporation, and the global evaporation rate have been studied, as well as the influence of the thermal properties of the substrate on the global evaporation rate. Experimental results are compared with the quasisteady, diffusion-driven evaporation model, which is implemented with the influence of the temperature and assumes isothermia of the interface at the substrate temperature. The results highlight a favorable agreement between the model and the experimental data at ambient temperatures for most situations considered here. However, with an increase in temperature, the contribution of mechanisms linked with thermal effects becomes increasingly important. Indeed, the global evaporation rate appears clearly influenced by the thermal effusivity of the substrate, and the contact angle evolution is modified with an increase in temperature. The theoretical model succeeds in qualitatively describing the influence of the substrate temperature on the evaporation process. However, comparison with the experimental data highlights the need for a more accurate model that accounts for the buoyant convection in the vapor transport and the evaporative cooling and thermal conduction between the droplet and the substrate.

ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank J. Gavillet from CEA LITEN, Grenoble, France, for performing nanocoatings, F. Rigollet for fruitful discussions, and M. Hadj for carrying out preliminary experiments. Fundings from Agence Nationale de la Recherche (Project NanoSurf ANR- 37509-BLAN-0093-03), Centre National d'Etudes Spatiales (Project "Sessile Drop Evaporation"), and Carnot STAR (Project "Nano Phase Change") are gratefully acknowledged.

-
- [1] J. Jing, J. Reed, J. Huang, X. Hu, V. Clarke, J. Edington, D. Housman, T. S. Anantharaman, E. J. Huff, B. Mishra, B. Porter, A. Shenker, E. Wolfson, C. Hiort, R. Kantor, C. Aston, and D. C. Schwartz, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **95**, 8046 (1998).
 - [2] R. Blossey, *Nat. Mater.* **2**, 301 (2003).
 - [3] A. F. M. Leenaars, J. A. M. Huethorst, and J. J. Van Oekel, *Langmuir* **6**, 1701 (1990).
 - [4] T. P. Bigioni, X. Lin, T. T. Nguyen, E. I. Corwin, T. A. Witten, and H. M. Jaeger, *Nat. Mater.* **5**, 265 (2006).
 - [5] D. Kim, S. Jeong, B. K. Park, and J. Moon, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 264101 (2006).
 - [6] J. Park and J. Moon, *Langmuir* **22**, 3506 (2006).
 - [7] J. Boneberg, F. Burmeister, C. Schafle, and P. Leiderer, *Langmuir* **13**, 7080 (1997).

- [8] T. Ondarcuhu and C. Joachim, *Europhys. Lett.* **42**, 215 (1998).
- [9] T. Kawase, H. Siringhaus, R. H. Friend, and T. Shimoda, *Adv. Mater.* **13**, 1601 (2001).
- [10] D. J. Norris, E. G. Arlinghaus, L. Meng, R. Heiny, and L. E. Scriven, *Adv. Mater.* **16**, 1393 (2004).
- [11] T. Yakhno, *J. Colloid Interface Sci.* **318**, 225 (2008).
- [12] D. Brutin, B. Sobac, B. Loquet, and B. Sampil, *J. Fluid Mech.* **667**, 85 (2011).
- [13] B. Sobac and D. Brutin, *Phys. Rev. E* **84**, 011603 (2011).
- [14] R. G. Picknett and R. Bexon, *J. Colloid Interface Sci.* **61**, 336 (1977).
- [15] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel and T. A. Witten, *Phys. Rev. E* **62**, 756 (2000).
- [16] H. Hu and R. G. Larson, *J. Phys. Chem. B* **6**, 1334 (2002).
- [17] Y. O. Popov, *Phys. Rev. E* **71**, 036313 (2005).
- [18] D. Quéré, *Annu. Rev. Mater. Res.* **38**, 71 (2008).
- [19] D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier, and E. Rolley, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 739 (2009).
- [20] J. Yu, X. Zhao, Q. Zhao, and G. Wang, *Mater. Chem. Phys.* **68**, 253 (2001).
- [21] T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, and K. Tsujii, *Langmuir* **12**, 2125 (1996).
- [22] L. Feng, S. Li, Y. Li, H. Li, L. Zhang, J. Zhai, Y. Song, B. Liu, L. Jiang, and D. Zhu, *Adv. Mater.* **14**, 1857 (2002).
- [23] M. Reyssat, J. M. Yeomans and D. Quéré, *Europhys. Lett.* **81**, 26006 (2008).
- [24] A. Tuteja, W. Choi, M. Ma, J. M. Mabry, S. A. Mazzella, G. C. Rutledge, G. H. McKinley, and R. E. Cohen, *Science* **318**, 1618 (2007).
- [25] A. Mamur, *Langmuir* **24**, 7573 (2008).
- [26] L. Joly and T. Biben, *Soft Matter* **5**, 2549 (2009).
- [27] H. Y. Erbil, G. McHale, and M. I. Newton, *Langmuir* **18**, 2636 (2002).
- [28] K. S. Birdi, D. T. Vu, and A. Winter, *J. Phys. Chem.* **93**, 3702 (1989).
- [29] S. M. Rowan, M. I. Newton and G. McHale, *J. Phys. Chem.* **99**, 13268 (1995).
- [30] C. Bourges-Monnier and M. Shanahan, *Langmuir* **11**, 2820 (1995).
- [31] M. Cachile, O. Benichou, C. Poulard, and A. M. Cazabat, *Langmuir* **18**, 8070 (2002).
- [32] B. Sobac and D. Brutin, *Langmuir* **27**, 14999 (2011).
- [33] H. Gelderblom, A. G. Marin, N. Nair, A. van Houselt, L. Lefferts, J. H. Snoeijer, and D. Lohse, *Phys. Rev. E* **83**, 026306 (2011).
- [34] S. A. Kulinich and M. Farzaneh, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 4056 (2009).
- [35] L. Grandas, C. Reynard, R. Santini, and L. Tadrist, *Int. J. Therm. Sci.* **44**, 137 (2005).
- [36] D. H. Shin, S. H. Lee, J. Y. Jung, and J. Y. Yoo, *Microelec. Eng.* **86**, 1350 (2009).
- [37] W. D. Ristenpart, P. G. Kim, C. Domingues, J. Wan, and H. A. Stone, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 234502 (2007).
- [38] S. David, K. Sefiane, and L. Tadrist, *Colloids Surf. A* **198**, 108 (2007).
- [39] G. J. Dunn, S. K. Wilson, B. R. Duffy, S. David, and K. Sefiane, *J. Fluid Mech.* **623**, 329 (2009).
- [40] K. Sefiane and R. Bennacer, *J. Fluid Mech.* **667**, 260 (2011).
- [41] G. J. Dunn, S. K. Wilson, B. R. Duffy, and K. Sefiane, *Phys. Fluids* **21**, 052101 (2009).
- [42] E. Crafton and W. Black, *Int. J. Heat Mass Transfer* **47**, 1187 (2004).
- [43] F. Girard, M. Antoni, S. Faure, and A. Steinchen, *Colloids Surf. A* **323**, 36 (2008).
- [44] M. A. Saada, S. Chikh, and L. Tadrist, *Phys. Fluids* **22**, 112115 (2010).
- [45] C. Sodtke, V. S. Ajaev, and P. Stephan, *Heat Mass Transfer* **43**, 649 (2007).
- [46] N. Shahidzaneh-Bonn, S. Rafa, A. Azouni, and D. Bonn, *J. Fluid Mech.* **549**, 307 (2006).
- [47] N. N. Lebedev, *Special Functions and their Applications* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1965).
- [48] F. Girard, M. Antoni, S. Faure, and A. Steinchen, *Langmuir* **22**, 11085 (2006).
- [49] H. T. Phan, N. Caney, P. Marty, S. Colasson, and J. Gavillet, *Int. J. Heat Mass Transfer* **52**, 5459 (2009).
- [50] T. Loulou and J. P. Bardon, *Rev. Gen. Therm.* **36**, 682 (1997).

Annexe C

Infrared visualization of thermal motion inside a sessile drop deposited onto a heated surface

David Brutin, Benjamin Sobac, Fabrice Rigollet &
Christophe Le Niliot

Experimental Thermal and Fluid Science **35**, 521–530 (2011).



Infrared visualization of thermal motion inside a sessile drop deposited onto a heated surface

D. Brutin*, B. Sobac, F. Rigollet, C. Le Niliot

Aix-Marseille Université (U1-U2), Laboratoire IUSTI, Technopôle de Château-Gombert, 5 rue Enrico Fermi, 13453 Marseille, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 October 2010
Received in revised form 13 December 2010
Accepted 13 December 2010
Available online 19 December 2010

Keywords:

Sessile drops
Convection cells
Evaporation
Infrared camera
Thermal motion
Spectroscopy

ABSTRACT

Drop evaporation is a basic phenomenon but the mechanisms of evaporation are still not entirely clear. A common agreement of the scientific community based on experimental and numerical work is that most of the evaporation occurs at the triple line. However, the rate of evaporation is still predicted empirically due to the lack of knowledge of the governing parameters on the heat transfer mechanisms which develop inside the drop under evaporation. The evaporation of a sessile drop on a heated substrate is a complicated problem due to the coupling by conduction with the heating substrate, the convection/conduction inside the drop and the convection/diffusion in the vapor phase. The coupling of heat transfer in the three phases induces complicated cases to solve even for numerical simulations. We present recent experimental results obtained using an infrared camera coupled with a microscopic lens giving a spatial resolution of 10 μm to observe the evaporation of sessile drops in infrared wavelengths. Three different fluids fully characterized, in the infrared wavelengths of the camera, were investigated: ethanol, methanol and FC-72. These liquids were chosen for their property of semi-transparency in infrared, notably in the range of the camera from 3 to 5 μm . Thus, it is possible to observe the thermal motion inside the drop. This visualization method allows us to underline the general existence of three steps during the evaporating process: first a warm-up phase, second (principal period) evaporation with thermal-convective instabilities, and finally evaporation without thermal patterns. The kind of instabilities observed can be different depending on the fluid. Finally, we focus on the evolution of these instabilities and the link with the temperature difference between the heating substrate and the room temperature.

© 2010 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. State of the art

Drop evaporation has been widely investigated theoretically [1], experimentally [2,3] and numerically [4]. Generally, the work deals with either drops with small sizes [5,6] or flat drops which can be comparable with films [7]. Table 1 summarizes numerous studies of drop and droplet evaporation performed since 1973; most of these studies discuss physical mechanisms related to the evaporation dynamics. Scientific production has sharply increased since 1995. Indeed, drop and droplet evaporation is involved in many industrial processes and in many heat and mass transfer applications. The literature evidences that the main physical mechanisms driving droplet evaporation are the following:

- the heat transfer by conduction in the substrate,
- the heat transfer by convection [temperature gradients induces superficial tension gradients (Marangoni effects) and normal convection],

- the liquid/substrate molecular interaction at the roughness scale that tends to modify the wettability of the drop for a given drop volume,
- the vapor mass diffusion around the drop.

In spite of the considerable activity attested by the large quantity of publications, the dominant mechanisms acting on the kinetics of drop evaporation are not well understood because of the strong coupling between the various phenomena. In the studies of drop evaporation, two approaches can be distinguished: drop evaporation either with [13,18] or without [15] wall heating. Without wall heating, the drop evaporation dynamic is slower compared to the heating situation. Also, the wall heating enables a higher evaporation flow rate inducing a high temperature gradient inside the drop; this last situation is useful when working with a given infrared resolution.

In an unsaturated atmosphere and without overheating from the substrate, the mass diffusion of the vapor in the gas surrounding the droplet can become the limiting phenomenon of evaporation kinetics. According to the experiments of Shahidzadeh-Bonn et al. [30], such a phenomenon is much more pronounced for organic fluids than for water, this being mainly due to the difference of densities

* Corresponding author. Tel.: +33 491106886; fax: +33 491106969.
E-mail address: david.brutin@polytech.univ-mrs.fr (D. Brutin).

Nomenclature

Roman letters

C_p	heat capacity ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)
d	drop base diameter (mm)
g	gravitational constant (9.81 m s^{-2})
h	drop height (mm)
k	absorption coefficient (m^{-1})
L_c	capillary length (mm)
L_v	latent heat of vaporization (kJ kg^{-1})
L	luminance ($\text{W m}^{-2} \text{s r}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$)
m	drop mass (μg)
P	heat power (W)
Q	heat flux (W m^{-2})
R	drop base radius (mm)
S	surface (m^2)
t	time (s)
T	temperature ($^{\circ}\text{C}$)
V	drop volume (μL)

Dimensionless numbers

Bo	Static Bond number (–)
Ma	Marangoni number (–)
Nu	Nusselt number (–)
Pr	Prandtl number (–)
Ra	Rayleigh number (–)

Greek symbols

α	thermal diffusivity ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
β	coefficient of thermal expansion (K^{-1})
Δ	difference (–)
ϵ	emissivity (–)
λ	heat conductivity ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
μ	dynamic viscosity (Pa s)
ν	kinematic viscosity ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
ρ	density (kg m^{-3})
σ	surface tension (N m^{-1})
τ	transmittivity (–)
θ	contact angle ($^{\circ}$)

Subscripts and superscripts

Conv	convection
Drop	drop
L	liquid
S	sensor
Sat	saturation
Sub	substrate
SW	short wave (range of 3–5 μm)
V	vapor

between vapor and air. In the cases of drops on a heated substrate, the interactions between the liquid and the substrate play a fundamental role in the evaporation kinetics. A significant difference in temperature between the substrate and the liquid is a source of thermo-convective instabilities induced by the Marangoni effect and buoyancy forces. These instabilities depend mainly on the thermophysical properties of the liquid and the substrate, but also on the drop shape which is correlated with interactions at the liquid/substrate interface.

The experimental studies summarized in Table 1 attempt to explain the role of the mechanisms specific to drop evaporation. The parameters of the drop (radius, height and contact angle) are

usually deduced by visualization using a visible camera. Thus the behavior of drops for various liquid/substrate combinations have been analyzed by several authors under various experimental conditions. Two modes of evaporation are observed: one with a pinned diameter and one with constant angle of contact and both appearing in sequences. Crafton and Black [16] observed that for a water drop the basic radius of the drop remains constant during evaporation, whereas for a heptane drop the contact angle remains constant. Other observations on the rate of evaporation of the drops (based on the measurement of volume or weight variation) indicate a linear relation between the rate of evaporation and the wetting diameter of the drops [7,16,18].

Table 1
Articles related to drop evaporation (several approaches are presented: experiments, numerical simulations, theoretical approaches) (Exp.: experimental work; Num.: numerical simulations; Th.: theoretical work; SS: stainless steel).

Authors [Ref.]	Year	Approach	Fluid	Substrate
Boyes [8]	1973	Exp.	Water with saturated vapor	Cu, PTFE
Piknett [9]	1977	Exp.	Methyl-acetoacetate	PTFE
Birdi [2]	1989	Exp.	Water	PTFE
Bourges-Monnier [10]	1995	Num. and exp.	Water, N-decane	PTFE, SiO ₂ , epoxy
Hegseth [11]	1996	Exp.	Ethanol, polystyrene particles	–
Chandra [12]	1996	Exp. and Th.	Water with surfactant	SS
Bernardin [13]	1997	Exp.	Water	Al
Zhang [14]	2002	Exp.	Silicon oil, R113, ethanol	Anodized glass
Hu [5]	2002	Num. and Exp.	Water	Glass
Erbil [15]	2002	Exp.	Butanol, toluene, nonane, octane	PTFE
Crafton [16]	2004	Exp.	Water, N-heptane	Cu, Al
Savino [17]	2004	Exp. and Num.	Silicon oil, hydrocarbons, water	Several metals
Grandas [18]	2004	Exp.	Water	PTFE, Al
Poulard [19]	2005	Exp. and Num.	Water, alkanes	SiO ₂
Frassy [20]	2006	Exp. and Num.	Water	SiO ₂ , silane, polycarbonate
Sodtke [21]	2007	Exp. and Th.	Water with saturated vapor	SS
Tarozzi [22]	2007	Exp.	Water	Black paint on IR materials
Widjaja [23]	2008	Num. and Exp.	Water	–
Sefiane [24]	2008	Exp.	Ethanol, methanol, FC-72	PTFE, ceramic, Ti, Cu
Tartarini [25]	2009	Exp. and Num.	Water	BaF ₂
Barash [26]	2009	Num. and Th.	Toluene	–
Tam [27]	2009	Exp. and Th.	Water	Superhydrophobic surfaces
Dhavaleswarapu [28]	2009	Exp. and Th.	Water	Glass
Nikolayev [29]	2010	Th. and num.	Water	SS

Although the observations using visible camera are useful to give an overall picture of the mass transfer of the drops, such an experimental approach is not sufficient to determine the role of the selected pair liquid/substrate in modeling the internal dynamics of the drop. Few experimental studies attempt to give greater comprehension of the phenomenon of drop evaporation using original techniques. Hegseth et al. [11] and Kang et al. [31] used optical techniques of the PIV type (Particle Imaging Velocimetry) to visualize the fluid motion inside the drop using polystyrene particles in an ethanol drop, whereas Zhang and Chao [14] employed a shadowgraphy laser method. Studies dealing with the phenomena of thermogravitational and thermocapillary convection in a drop deposited onto a silicon surface were carried out by using infrared thermography by Savino and Fico [17]. The distribution of the wall temperature below the drop is also given either by using liquid crystals [21] or by infrared thermography through a transparent substrate [22]. Infrared thermography is generally used to take non-intrusive measurements [22,17,32,33]. The advantage of these techniques is the absence of contact which thus makes it possible to observe the thermal phenomenon without contact. However, the difficulty is then to correctly interpret the infrared information measured by the camera according to the radiative properties of the fluid observed. Indeed, the liquid sample can be semi-transparent in the spectral range of measurement, making it difficult to convert the measured brightness into surface temperature. Some authors [25,22] choose not to observe the fluid directly but prefer to observe the back face on which the drop evaporates. The substrate in BaF₂ is coated with an opaque emissive painting which makes it possible to measure its surface temperature; it is also the temperature of the drop contact area with the substrate. In other publications, the authors observe the fluid [32,33,17]. The authors then assume the opacity of the various fluids observed (water, ethanol, N-pentane) in the long-wave spectral field of the camera (9–10 μm); they need only the emissivity of the liquid to deduce the surface temperature.

Two processes play a role in the evaporation of a drop: the diffusion of molecules into the air from the drop surface and the internal flow inside the drop to bring the fresh liquid to the liquid–vapour interface [34]. In between these two physical phenomena, the solid–liquid contact angle plays an important role in the evaporation rate [12]. The reduction of the contact angle increases the surface of contact between the droplet and surface, and also reduces the drop thickness, thus increasing the contribution of thermal conduction from the substrate to the liquid–gas interface. These two effects increase the rate of evaporation.

A recent study has been performed by Sefiane et al. [24] on the use of thermography to observe a droplet under evaporation. However, the paper does not take into account the fluid radiative properties. Also the use of water for infrared properties is very sensitive since water reflectivity is high and transparency in the infrared wavelength of the FLIR SC3000 is almost zero for fluid thicknesses above 0.2 mm (see Table 3). Furthermore, the temperature scales presented in the figures are not related to the drop shape factor or to the fluid spectral emissivity in the infrared wavelength range of camera. The conclusion on the absence of flow motion inside the water droplet cannot be evidenced since water for this drop thickness (more than 1 mm) is totally opaque. The heat flux received by the infrared camera is a surface radiative heat flux which provides only information from a thin layer below the interface of less than 0.2 mm. Furthermore, all experiments are performed in ambient temperature whereas an investigation of the influence of the substrate temperature on the instabilities is carried out in this study. Finally, we characterize the drop evaporation dynamics using a complementary tool which is the heat fluxmeter to carefully analyse the heat transfer to the drop.

An axisymmetric numerical model has been developed by Ruiz and Black [6] to simulate the evaporation of deposited water drops which takes into account evaporation at the surface and convection of the liquid inside the drop due to Marangoni forces. The circulation of the liquid implies a greater rate of evaporation than the previous models and is in accordance with a linear change of volume according to time. Simulations which include convection in the liquid indicate that the flow has a substantial effect on the distribution of the temperature in the drop. Assuming the existence of internal convection in the drop, the distribution of the temperature is very different from the results predicted by a model based on pure conduction in the drop. Ruiz and Black [6] considered the existence of thermocapillary movements in the drop, which gives a distribution of isotherms completely different from that obtained with only conductive heat transfer inside the droplet. Hu and Larson [5] show with a model that the kinetics of evaporation is almost constant during all the phenomena for drops posed with an initial contact angle of $2\pi/9$. In the three cases [5,6,16], the authors studied the phenomena of evaporation for small drops, where the effect of gravity is negligible compared to the effects of surface tension. The shape of these droplets is comparable to a portion of a sphere. In practice, this assumption is valid only for drops below a critical size.

The whole experimental literature (except [24]) do not actually realize that a complicated and non-axisymmetric flow is possible inside the drop due to thermo-capillary instabilities. The strength of this paper is to visualize and investigate this complicated and non-axisymmetric flow inside the drop under evaporation.

The thermal aspects (heat and mass transfer) of the phenomena have never really been approached in a systematic way and the influence of thermal motion on the evaporation process is very largely unknown. This is why we studied the phenomenon of the evaporation of sessile drops using infrared tools in the case of a broad range of sizes, temperature gradients and liquids.

2. Experimental setup

2.1. Drop evaporation apparatus and methods

An experimental device was set up in order to characterize a drop during its evaporation and to analyze the kinetics as well as the heat transfer associated with this phenomenon. This device includes a substrate where the drop is deposited and an instrumentation dedicated to thermal measurements (temperature, heat flux density). The environmental conditions (temperature, pressure, humidity) are measured continuously.

The heater is an aluminum parallelepipedic block ($50 \times 50 \times 20 \text{ mm}^3$) instrumented inside by two heating cartridges 6.35 mm in diameter. A 1-mm-diameter thermocouple of the K type and a platinum probe (Pt 100) are fixed onto the surface. The latter is coupled with a PID regulator in order to maintain the temperature imposed at the surface of the element (between 25 °C and 100 °C) constant. The thermocouple signal is recorded at 1 Hz. A thin foil flexible heat flux sensor (CAPTEC) consists of a thermoelectric panel laminated between flexible heterogeneous very thin plastic layers and is located between the heating aluminium block and the PTFE substrate. The heat flux signal is very sensitive ($0.7 \mu\text{V W}^{-1} \text{ m}^{-2}$). The total thickness of the fluxmeter is 0.6 mm with a diameter of 10 mm. A T-type thermocouple is located inside the heat fluxmeter and will be used in the next sections to follow the substrate temperature. A final PTFE (Polytetrafluoroethylene) sheet with a thickness of 200 μm is stuck on the fluxmeter; this surface will receive the sessile drop. The PTFE sheet

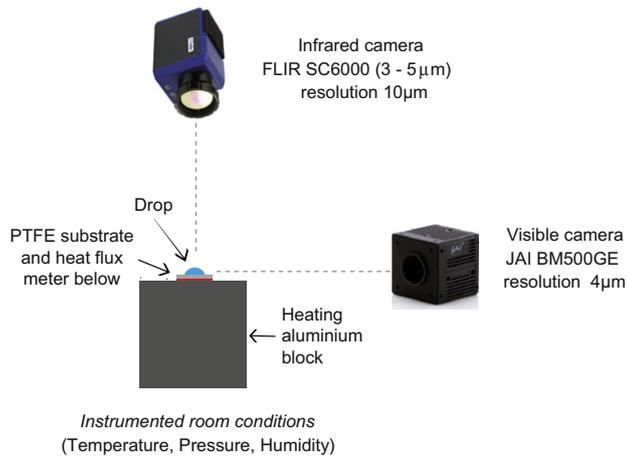


Fig. 1. Experimental setup used for infrared thermography of sessile drop evaporation.

is used for its hydrophobic properties and is changed regularly to avoid the particular problem of cleaning and to guarantee the reproducibility of the surface quality (Fig. 1).

Visible video acquisition is performed using a Pike 800 * 600 pixels camera with 30 images/second coupled to a microscope with a VZM100i lens. This visible imaging allows a visualization of the drop shape from the side. This is used to determine the geometrical parameters of the drop. The sampling rate is 30 images/second because of the low interface displacement velocity. After having selected an area of interest on the image (definition of a base line), an analysis is carried out in order to determine the contact angles on the left and right, the height, the diameter of the wetted area, the external surface and the volume of the drop. The contact angles are given by carrying out a polynomial regression on the drop free interface. Volume is calculated by carrying out an integration with the axisymmetric assumption of drop.

One tool used to analyse flow motion inside a drop measuring a few millimeters in diameter is an infrared camera. Compared to a layer evaporation problem, the first difficulty due to the interface curvature which induces a form factor. This form factor is required to access an accuracy of ± 0.1 °C. For drops, a second difficulty rose, since it is necessary to record the interface with a side view camera over a period of time and then model it in relation to the evaporation of the drop. Then each pixel of the film needs to be computerized with the right total emissivity of the fluid (see Section 2.2.2). This procedure is under implementation. Consequently, the infrared images presented in this work were obtained at half the initial drop thickness. The temperature scale has an uncertainty of ± 0.5 °C. This is a first approach in the analysis of the infrared data. The infrared diagnosis is carried out using a FLIR SC6000 camera (640 * 512 pixels) coupled to a microscope making it possible to reach a resolution of 10 μm , so, a field of view of 6.4 mm * 5.12 mm. The infrared camera is assembled vertically to the top of the drop. Before doing the experiment, it is checked that the substrate temperature homogeneity is stable at ± 0.5 °C.

2.2. Properties of liquids used

2.2.1. Physical properties

Table 2 provides the properties of the fluids investigated in this study and include water properties for comparison. All fluids used have a low surface tension creating drops with a contact angle ranging from 10° to 40° (mainly because of the surface tension: 22.7 mN m⁻¹ for methanol, 12.0 mN m⁻¹ for FC-72 and 22.0 mN m⁻¹ for ethanol). The three fluids have quite different Prandtl numbers [$Pr = (\mu Cp)/\lambda$]. Their heat of vaporization is also very different which makes it possible to observe evaporation over different time ranges and different temperature gradients. The heat of vaporization of FC-72 is very low at 88 kJ kg⁻¹, while for ethanol the heat of vaporization is almost 10 times higher at 841 kJ kg⁻¹; finally the heat of vaporization of methanol is the highest at 1165 kJ kg⁻¹. Ethanol and methanol have almost the same capillary lengths [$L_c = \sqrt{\sigma/(g \cdot \Delta\rho)}$] since their surface tension and fluid and vapor surface tension are similar.

2.2.2. Global emissivity determination

Here is considered a semi-transparent liquid between $x = 0$ and $x = L$. This liquid is homogeneous and is supposed isothermal at temperature T . Furthermore, there is no particle inside that could diffuse radiation. The monochromatic luminance of the entering heat flux (at $x = 0$) and sorting heat flux (at $x = 1$) are respectively noted $L_\lambda(0)$ and $L_\lambda(L)$. The monochromatic transmittivity of the liquid of thickness L is defined by:

$$\tau_\lambda(L, T) = \frac{L_\lambda(L)}{L_\lambda(0)} = e^{-k_\lambda(T) \cdot L} \quad (1)$$

where k_λ (μm^{-1}) is the monochromatic absorption coefficient. The length $1/k_\lambda$ (m) is then the characteristic length of penetration of a wavelength λ radiation. The dimensionless product $k_\lambda \cdot L$ is the monochromatic optical thickness of the liquid. The transmittivity $\tau_\lambda(L)$ is measured by a spectrophotometer and plotted for wavelengths between 3 and 5 μm for three different fluids and for particular thicknesses (Fig. 2).

Due to the hypothesis of non scattering liquid, radiation that is not transmitted through the liquid is only absorbed inside it ($\tau_\lambda(L) + \alpha_\lambda(L) = 1$), the monochromatic absorptivity being noted $\alpha_\lambda(L)$, with $\epsilon_\lambda(L) = \alpha_\lambda(L)$ (Kirchhoff's law). The monochromatic emissivity of the liquid of thickness (L) at temperature (T) is then defined by

$$\epsilon_\lambda(L, T) = 1 - e^{-k_\lambda(T) \cdot L} = 1 - \tau_\lambda(L, T) \quad (2)$$

and is then obtained using the measured value of $\tau_\lambda(L, T)$. If the liquid is transmitting and emitting radiations, the monochromatic luminance of sorting heat flux at $x = L$ is given by

$$L_\lambda(L, T) = L_\lambda(0) e^{-k_\lambda(T) \cdot L} + L_\lambda^0(T) [1 - e^{-k_\lambda(T) \cdot L}] \quad (3)$$

$$L_\lambda(L, T) = \tau_\lambda(L, T) L_\lambda(0) + \epsilon_\lambda(L, T) L_\lambda^0(T) \\ = [1 - \epsilon_\lambda(L, T)] L_\lambda^0(T) + \epsilon_\lambda(L, T) L_\lambda^0(T) \quad (4)$$

After integration on the spectral bandwidth of the infrared camera that is working in the Short Wave range (SW: 3–5 μm), we obtain

Table 2
Physical properties and dimensionless numbers of fluids at 25 °C and 1 atm.

	ρ_l (kg m ⁻³)	ρ_v (kg m ⁻³)	C_p (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	L_v (kJ kg ⁻¹)	λ (W m ⁻² K ⁻¹)	μ (mPa s)	σ (mN m ⁻¹)	T_{sat} (°C)	L_c (mm)	Pr (-)
Water	997	0.59	4180	2449	0.606	0.890	72.7	100	2.73	6.14
FC-72	1680	4.35	1100	88.0	0.057	0.638	12.0	56.0	0.82	12.3
Methanol	791	0.21	2531	1165	0.203	0.560	22.7	64.7	1.71	6.98
Ethanol	789	1.50	2845	923	0.140	1.095	22.0	78.0	1.69	22.3

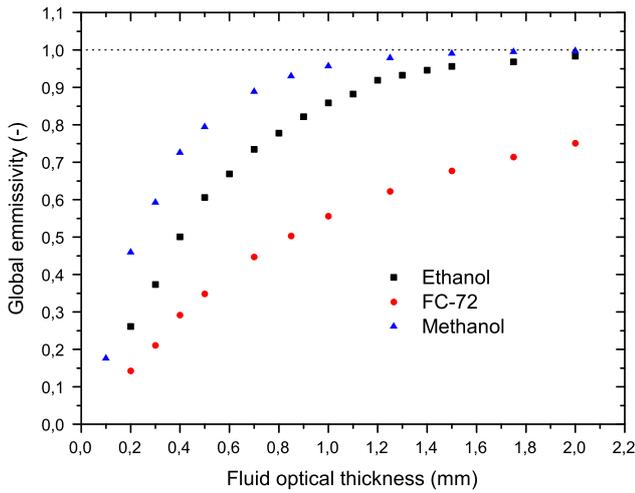


Fig. 2. Global emissivity of FC-72, methanol and ethanol as a function of the optical thickness of the fluid in a wavelength of 3–5 μm ($T_{\text{room}} = 25^\circ\text{C}$, fluid optical thickness uncertainty is $\pm 40 \mu\text{m}$).

$$L_{SW}(L, T) = [1 - \epsilon_{SW}(L, T)]L_{SW}(0) + \epsilon_{SW}(L, T)L_{SW}^0(T) \quad (5)$$

with the ‘global emissivity’ of the liquid layer in the SW range noted $\epsilon_{SW}(L, T)$:

$$\begin{aligned} \epsilon_{SW}(L, T) &= \frac{\int_{\lambda=3}^{\lambda=5} \epsilon_i(L, T)L_i^0(T)d\lambda}{\int_{\lambda=3}^{\lambda=5} L_i^0(T)d\lambda} = \epsilon_{SW}(L, T) \\ &= \frac{\int_{\lambda=3}^{\lambda=5} \epsilon_i(L, T)L_i^0(T)d\lambda}{L_{SW}^0(T)} \end{aligned} \quad (6)$$

and assuming

$$\frac{\int_{\lambda=3}^{\lambda=5} \epsilon_i(L, T)L_i(0)d\lambda}{\int_{\lambda=3}^{\lambda=5} L_i(0)d\lambda} = \frac{\int_{\lambda=3}^{\lambda=5} \epsilon_i(L, T)L_i(0)d\lambda}{L_{SW}(T)} \sim \epsilon_{SW}(L, T) \quad (7)$$

Eq. (7) above can describe the situation of a drop (assumed isothermal) deposited onto the heated surface, $L_{SW}(0)$ being the spectral luminance of heat flux leaving the PTFE surface at imposed temperature and $L_{SW}(T)$ being the spectral luminance of heat flux leaving the drop surface toward the infrared camera. The two extreme situations are the following. On one hand, if the liquid layer is completely transparent in the SW bandwidth, $\epsilon_{SW}(L, T) = 0$ and the camera measures directly the heat flux coming from the PTFE heater. On the other hand, if the liquid layer is opaque in the SW bandwidth, $\epsilon_{SW}(L, T) = 1$ and the camera measures only the heat flux coming from the drop surface. The effect of wave reflexions due to change of refractive index at the liquid–gas interface is neglected here. The value of $\epsilon_{SW}(L, T)$ is then the main parameter we need to be able to know at which depth the infrared camera measurement can be associated. In a first approximation in this paper, the temperature scale of infrared images presented here are calculated with this value of global emissivity $\epsilon_{SW}(L, T)$.

The value of $\epsilon_{SW}(L, T)$ measured at 20°C are plotted for three fluids, for several layer thicknesses (Fig. 2). The exponential behaviour expected for the monochromatic value $\epsilon_i(L, T)$ according to Eq. (2) is also obtained after integration on the SW bandwidth, it is then

possible to fit the following model on those measurements. The global transmittivity in the SW bandwidth is then obtained as given below:

$$\epsilon_{SW}(L, T) = 1 - e^{-k_{SW}(T)*L} \quad (8)$$

$$\tau_{SW} = 1 - \epsilon_{SW} \quad (9)$$

The obtained values of k_{SW} (mm^{-1}) are presented in Table 3. The dimensionless values of $k_{SW} * L$ indicated for two layer thicknesses (1 and 2 mm) are the optical thicknesses of the liquid layer. The layer is said ‘optically thick’ if its optical thickness is greater than 5 mm, below that value it is semi-transparent. In this table, fluids are listed in order of increasing semi-transparency.

2.2.3. Infrared properties

Three liquids were investigated using the infrared camera: methanol, ethanol and FC-72. All were used for their semi-transparency properties in the infrared wavelength. Measurements were performed using a FTIR NICOLET Nexus 560 spectrophotometer to access the monochromatic transmittivity of a given thickness of fluid in the spectral range of 2.5–14 μm . For the purpose of this study, we analyzed and extracted only the data in the range of 3–5 μm which corresponded to our infrared camera wavelength band. The experimental cell was composed of two CaF_2 windows which were used for their almost total transparency properties in the range of the spectrophotometer. PTFE spacers were used to obtain the adequate optical fluid thickness. Three spacer thicknesses were available: 0.1, 0.2 and 0.5 mm, and could be used together. The optical fluid thickness was deduced on the basis of nine independent measurements of the spacers set using a Mitutoyo CD-15CPX caliper which has an uncertainty of ± 0.02 mm, a resolution of ± 0.01 mm and a repeatability of ± 0.01 mm, and therefore a total uncertainty of ± 0.04 mm. The error bar on the abscissa is the sum of the total uncertainty and the standard deviation of the nine measurements and is about $\pm 40 \mu\text{m}$. The transmittivity measurements were performed three times. For each measurement, a background measurement was first carried out consisting in measuring the radiative power that is transmitted by the cell full of atmospheric air. These three independent measurements provided the ordinate error bar which is the standard deviation.

Ethanol transmittivity in the 3–4 μm range is almost null for a sample fluid with a thickness of 1 mm; then in the range from 4 to 5 μm , the global transmittivity is about 20%. Consequently, the global emissivity for a sample of ethanol with a thickness of 1 mm is 0.859 (Fig. 3). The penetration skin depth of ethanol is 540 μm . For fluid thicknesses below 1.62 mm, emissivity varies exponentially with fluid thickness until a null emissivity for a null fluid thickness. Thus, ethanol can be used for infrared measurement by transmission up to 1.62 mm and have a transmission of 1%.

Fig. 2 provides the global emissivity for the three fluids investigated in the infrared wavelength range: 3–5 μm . The fluid thicknesses investigated range from 0.2 to 2.0 mm, which corresponds to the range of drop height encountered. The drop height being always below the capillary length (L_c). All three emissivity variations in this figure can be fitted by a decreasing exponential law given below:

Table 3
Infrared properties and dimensionless numbers of fluids.

Fluid unit	k_{SW} (mm^{-1})	$1/k_{SW}$ (mm)	$k_{SW}*L$ ($L = 2$ mm) (-)	$k_{SW}*L$ ($L = 1$ mm) (-)	$L_{99\%} = 3/k_{SW}$ (mm)
Water	15.3	0.065	30.7	15.3	0.196
Methanol	3.02	0.33	6.04	3.02	0.994
Ethanol	1.85	0.54	3.70	1.85	1.622
FC-72	0.78	1.28	1.57	0.78	3.847

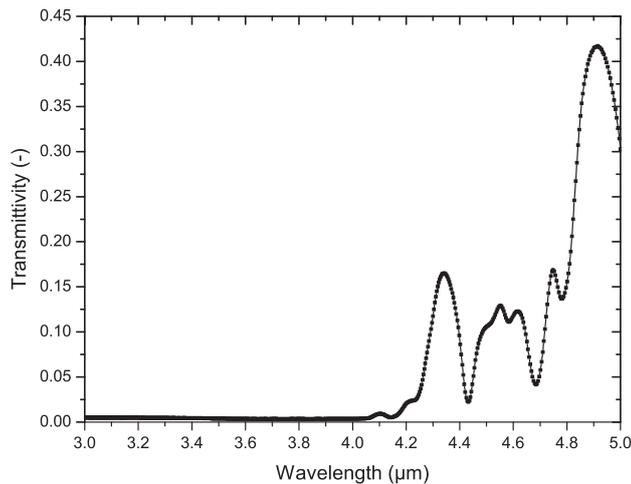


Fig. 3. Spectral transmittivity of ethanol as a function of the wavelength for an optical thickness of 1 mm ($T_{room} = 25\text{ °C}$).

$$\epsilon = 1 - e^{-k_{SW} \cdot x} \quad (10)$$

where x is the fluid thickness and ϵ is the global fluid emissivity. The constant ' k_{SW} ' for methanol is $3.02\text{ mm}^{-1} \pm 3.3\%$, for ethanol is $1.85\text{ mm}^{-1} \pm 2.1\%$ and for FC-72 is $0.783\text{ mm}^{-1} \pm 2.2\%$. To be able to make useful observations of liquids using an infrared camera, they need to be semi-transparent since:

- if the transmittivity is low (close to 0), it means the absorptivity is high (close to 1), so the fluid absorbs the heat flux by radiation and then the heat is transmitted to the next layer by re-emission. Through the whole liquid layer, little heat flux is transmitted directly to the camera and the global emissivity is high. However, a very low global signal is not useful to perform observations of the thermal motion of the fluid since only the drop interface is measured.
- if the transmittivity is high (close to 1), it means the absorptivity is low (close to 0), so the fluid does not absorb the heat flux by radiation and the heat flux density goes through the fluid without heating it. Through the whole liquid layer, the heat flux density is almost fully transmitted directly to the camera and the global emissivity is low. However, a very low signal from the liquid is not useful to perform observations of the thermal motion of the fluid since only the substrate temperature is measured.

3. Thermal motion and evaporation of drops

The complete evaporation process of semi-transparent sessile drops with the boundary condition on the temperature of the substrate is discussed in this section. This includes information from the observation of the drop shape from the side with the visible camera, from above with the infrared camera and from below thanks to the fluxmeter. Observations have been performed using ethanol, methanol and FC-72.

3.1. Mechanisms of drop evaporation

Initially the substrate is at a constant temperature. This is checked by the first image taken with the infrared camera. The heating block regulation system is on to avoid temperature decrease during the drop evaporation. Before the beginning of the experiment, the fluxmeter provides the natural convection heat flux on the heating substrate.

For all the fluids analyzed, we can observe that the process of evaporation is composed of three phases:

- Phase 1 – Warming up of the drop – The start of the experiment is defined as the initial contact of the drop on the substrate which is characterized by a sharp increase of the heat flux. The first seconds of the experiments are characterized by a transitional phenomenon. The drop, which was initially at room temperature, is placed on a warm surface and is first heated to reach almost the substrate temperature. The first step of the phenomenon is thus only driven by the heat capacity of the fluid.
- Phase 2 – Drop evaporation – The heat flux reaches a maximum value which corresponds to the beginning of our evaporation investigation. During this principal phase of evaporation, we can observe the appearance and the evolution of thermal-convective instabilities. The heat flux during over phase decrease continuously. Depending on the fluid, different kinds of these instabilities seem to be observed.
- Phase 3 – Film evaporation – A second phase of evaporation is characterized by the decrease of the heat flux when the convection cells have disappeared. The shape of the drop looks more like a layer than a drop. The evaporation rate is thus closer to film evaporation than drop evaporation.

The case an ethanol evaporating drop based on infrared visualization, the heat-flux and temperature measurements is presented. The results are summarized in Fig. 4 which shows the different phases of the evaporation of an ethanol drop on a substrate at a constant temperature of 48 °C . The three phases are separated thanks to the thermal flux signal. Assuming a substrate temperature at 50 °C and a room temperature at 25 °C ; without any drop on the substrate, the natural convection power transferred is 10 mW . With a 4 mm -diameter drop on the substrate, the remaining natural convection power transferred is 8 mW around the drop. Consequently, when the drop evaporate, this slight change in the natural convection heat flux cannot be observed in Fig. 4. Variations observed with Fig. 4 are mainly linked to the evaporation heat flux.

3.2. What can be observed depending on the fluid?

We present three experimental images of fluid dynamics for the three different liquids observed with one objective: to show the complexity of drop evaporation mechanisms. The three images have been extracted during all the phases of the drop evaporation (Figs. 5–7).

In the case of methanol (Fig. 5), numerous convection cells can be observed near the perimeter of the drop in a relative thin corona compared to the ethanol drop. At the center of the drop which is colder, the flow is much more unstable. The thermal flow motion inside the drop is fast compared to the other fluids. This point is very probably linked to the fluid viscosity which much smaller but need to be quantitatively checked. We can also observe that when the cold region is unstable and moves into the center, the convection cells rotate from the furthest point of the cold area to the closest point. The flow motion inside the drop stops when the drop reaches about 2 mm in diameter. Then the drop evaporate very slowly compared to the stages of the evaporation.

In the case of ethanol (Fig. 6), the same structure in cells is observed with a cold region located in the middle of the drop where the flow motion is more stable than in the methanol situation. Here also convection cells are observed near the drop perimeter but in a smaller quantity and in a wider corona. Then, during the evaporation, the flow motion changes very quickly and becomes large convection cells inside the drop. The total time of evaporation

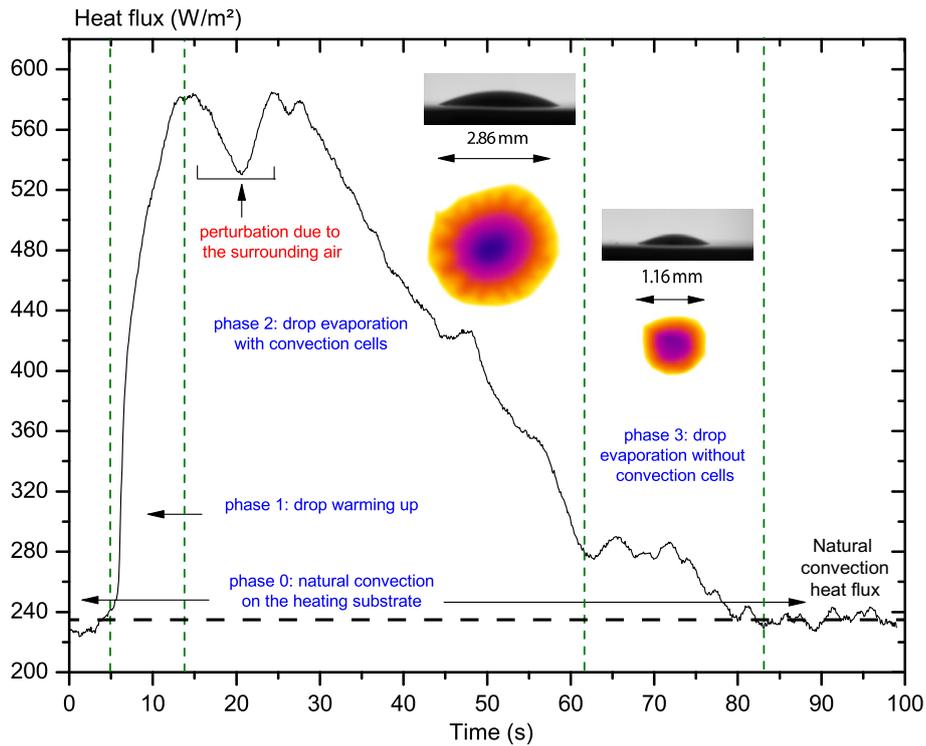


Fig. 4. Heat flux evolution during the evaporation of a ethanol sessile drop ($T_{room} = 28\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{sub} = 48\text{ }^{\circ}\text{C}$, uncertainty on the heat flux is $\pm 10\text{ W/m}^2$).

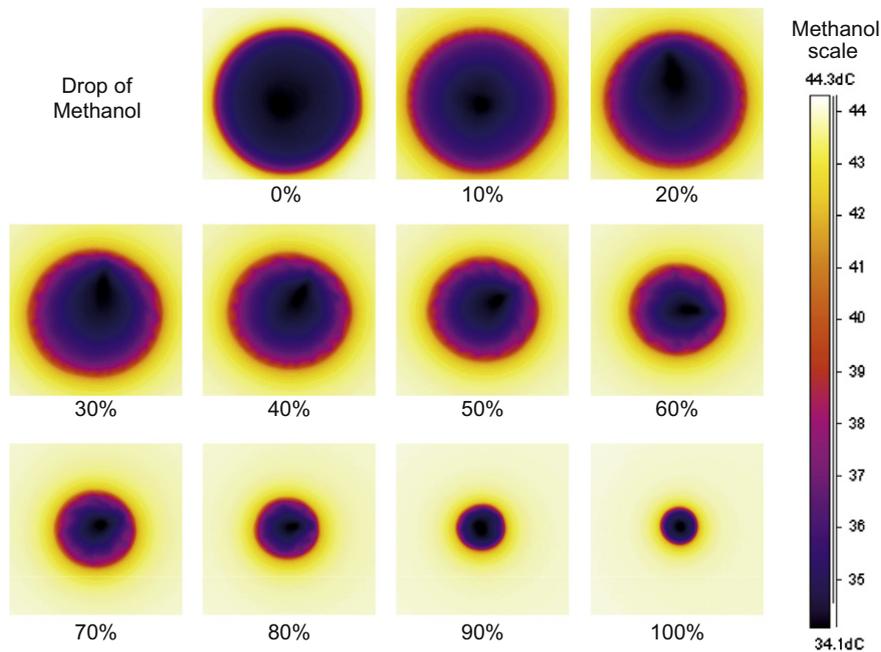


Fig. 5. Infrared sequence of methanol drops (% of total time of evaporation) ($T_{room} = 28 \pm 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{sub} = 44 \pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, drop diameter: 5.8 mm, uncertainty on the IR temperature scale is $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$).

is almost the same as that of methanol since the heat of vaporization is comparable.

In the case of FC-72 (Fig. 7), the latent heat of vaporization is about 10 times smaller than that of methanol and ethanol. Consequently, the drop evaporation time is short compared to the other two liquids. During the evaporation of FC-72, the stage of the evaporation evidence the same pattern than observed with ethanol and methanol then quickly the flow motion become different: we

discern multiple internal convective cells structures. This is completely different from the case of methanol and ethanol evaporation dynamics. This flow motion in the drop almost disappear after 60% of the drop evaporation time for a stable layer which evaporation by only conduction.

For fluids with even a comparable latent heat of vaporization, the thermal flow motion inside the drop can be very different since the fluid viscosity is the only important difference in the physical

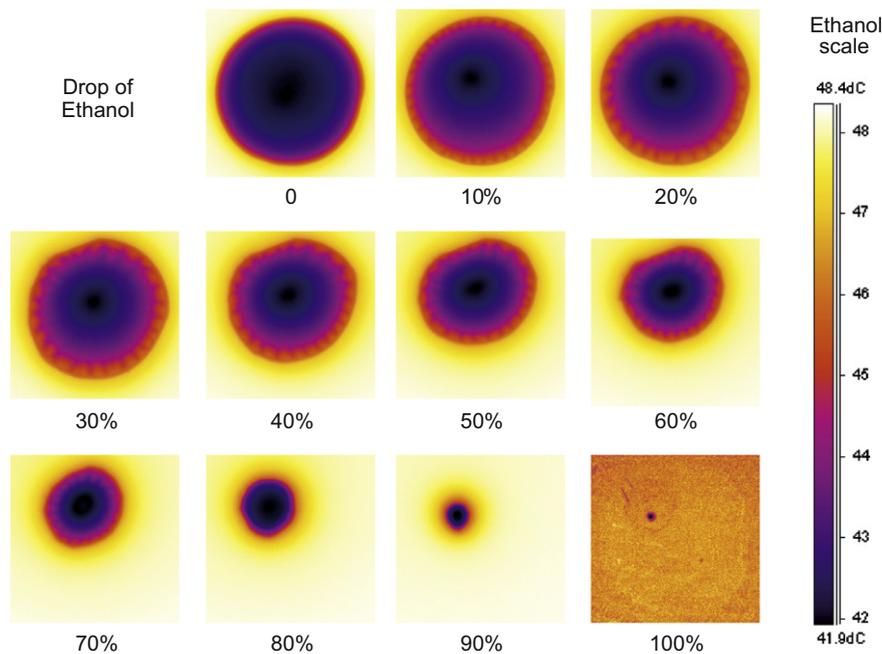


Fig. 6. Infrared sequence of ethanol drops (% of total time of evaporation) ($T_{room} = 28 \pm 0.2$ °C, $T_{sub} = 46 \pm 0.5$ °C, drop diameter: 4.3 mm, uncertainty on the IR temperature scale is ± 0.5 °C) (see movie online).

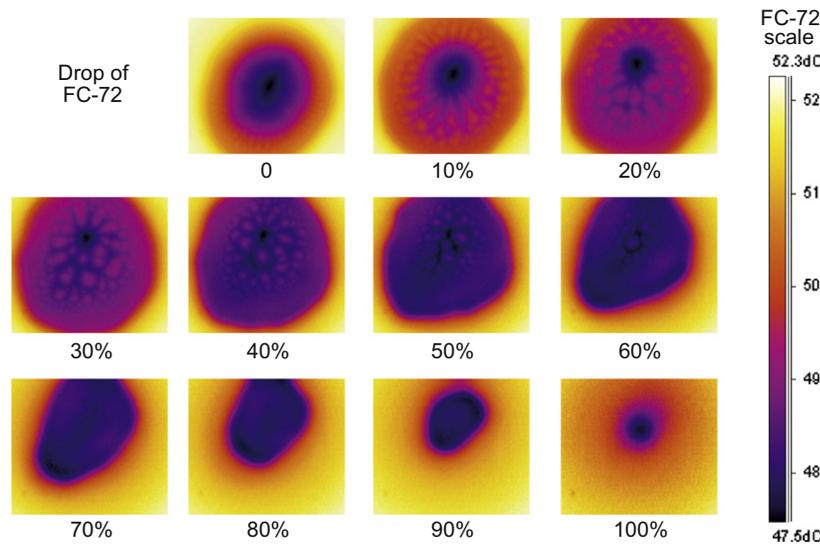


Fig. 7. Infrared sequence of FC-72 drops (% of total time of evaporation) ($T_{room} = 28 \pm 0.2$ °C, $T_{sub} = 51 \pm 0.5$ °C, drop diameter: 7.6 mm, uncertainty on the IR temperature scale is ± 0.5 °C).

properties of the fluid. With the knowledge of the temperature scale, it is possible to relate the temperature difference inside the drop (as much as 10 °C for methanol) to the quick flow motion; whereas for the ethanol drop, the maximum temperature difference is only 5 °C. For a fluid with a very low heat of vaporization (FC-72 for example), the dynamics of evaporation is completely different with almost no thermal patterns inside the drop during the main phase of evaporation. The evaporation of a drop of FC-72 is closer to that of a layer of FC-72, which is another area of research.

Different physical phenomena observed can be deduced wrongly from infrared camera observation without the knowledge of the infrared properties of the fluid. As we explained above, all

investigated fluids have a different “skin penetration depth” to infrared in the range of 3–5 μm . What may be attributed to different flow motions inside the drops could simply correspond to the observation of different information.

With Figs. 5 and 6, we can observe similar behaviours for ethanol and methanol since the two fluids have the same capillary lengths (1.71 mm for methanol and 1.69 mm for ethanol). In the case of the ethanol drop, the convection cells are wider compared to methanol and evolve slowly compared to the methanol situation. The methanol drop evidence a cold central area which is much more wider in the case of ethanol. Since both drops have the same dimensions and almost the same physical properties, the only difference is the Prandtl number which is 6.98 for methanol and 22.3 for ethanol.

The ratio of Prandtl number for these fluids is over 3, which indicate a better heat transfer by convection than conduction in the case of ethanol.

3.3. Non-dimensional analysis

Relevant dimensionless numbers are calculated to show the driving phenomenon. The Marangoni and the Rayleigh number are calculated based on equations below where ΔT is the temperature difference between the substrate and the room temperature; h and L are the vertical and radial dimensions of the drop; ρ , ν and κ are respectively the density, the kinematic viscosity and thermal diffusivity of the fluid, g is the gravitational constant, α is the coefficient of thermal expansion and the γ is the surface tension coefficient.

$$Ma = \frac{\gamma h^2 \Delta T}{\rho \nu \kappa L} \quad (11)$$

$$Ra = \frac{\alpha g h^4 \Delta T}{\nu \kappa L} \quad (12)$$

$$Bo = \frac{h^2 g \Delta \rho}{\sigma} \quad (13)$$

For a typical situation encountered in this manuscript which is an ethanol drop of 4 mm in diameter and 1 mm in height with a temperature difference of 25 °C; the Marangoni number is 1.41×10^4 , the Rayleigh number is 1.44×10^3 , the static Bond number is 0.366. For our situation, the capillary forces are dominating inside the drop and the Rayleigh and Marangoni numbers indicate the very probable existence of thermo-capillary instabilities.

3.4. Influence of the substrate temperature on the convection cells

In this section, we present results obtained by studying the influence of the substrate temperature on the number of convection cells for the case of ethanol. This can only be performed under certain conditions: the thickness of the fluid needs to be appropriate for the infrared visualization. For example, when working with ethanol, the height of the drop must not exceed 1 mm to allow the visualization of the cell through the whole thickness of the fluid.

The number of convection cells evolves during the drop evaporation: they appear a short time after the drop is placed and disappear when the drop becomes a layer. Fig. 8 shows the behaviour of

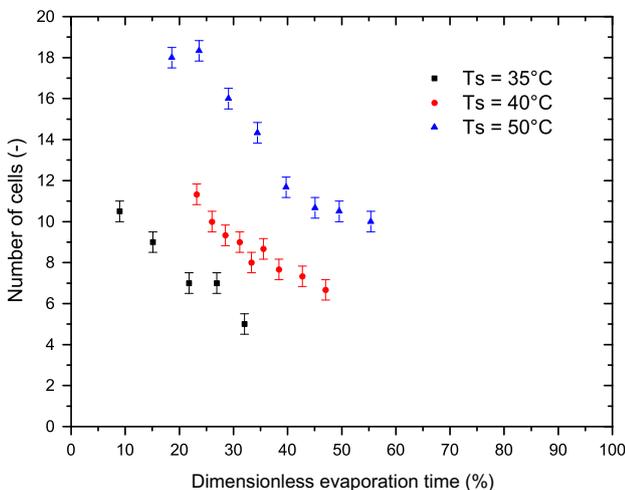


Fig. 8. Number of thermo-convective cell evolution for different substrate temperatures with ethanol drops ($T_{room} = 25$ °C).

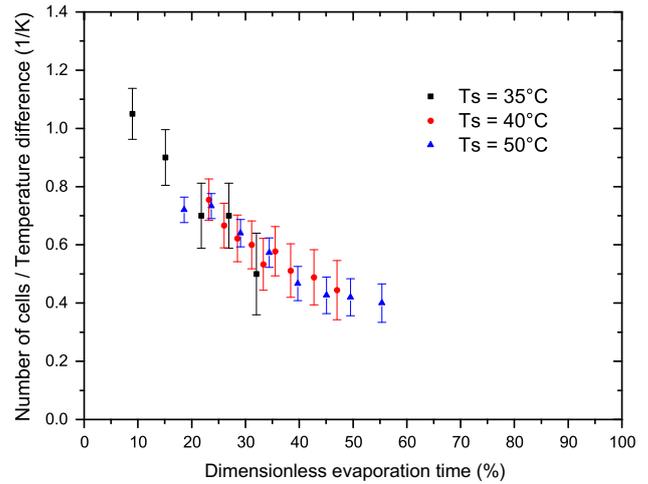


Fig. 9. Number of thermo-convective cell per temperature difference evolution for different substrate temperatures with ethanol drops ($T_{room} = 25$ °C).

the number of convection cells over time during the evaporation for three substrate temperatures: 35 °C, 40 °C and 50 °C. All experiments were performed on PTFE with a room temperature of 25 °C; also the initial size of the drop was the same with a diameter of 4 mm and a height of 1 mm. The number of convection cells increases with increasing surface temperature. Thereafter, we work with the temperature difference between the substrate and the room; three temperature differences were investigated: 10 °C, 15 °C and 25 °C. The decreasing behaviour of the number of cells is not linear for the three sets of data.

The number of convection cells should be related to the difference between the temperature of the substrate and the room temperature. In Fig. 9 we plot the number of convection cells divided by the temperature gradient as a function of the total time of evaporation in percentage. A good scaling for the three sets of data is obtained and evidence the non linear behaviour of the decrease in the number of convection cells during the evaporation. Concerning the time of appearance and disappearance of the convective cells, it is still not possible to relate these times to the evaporation process.

4. Conclusions

Analysis of sessile drop evaporation performed using an infrared camera evidences the existence of three steps during the evaporation process: first a warm-up phase, second evaporation with thermal-convective instabilities and finally evaporation without thermal patterns. The principal phase is characterized by the presence of 'convection cells'. For ethanol, we relate the decrease in convection cells during evaporation to the heat flux transferred to the drop which is measured by means of a heat fluxmeter. The link between the two factors needs to be investigated in more detail.

Furthermore, the behaviour of these convection cells has been related to the temperature difference between the heating substrate and the room temperature: a scaling law is obtained and evidence a power law variation. The paper also presents spectrophotometry measurements performed on ethanol, methanol and FC-72 in the range of 3–5 μm . This characterization is essential to perform quantitative measurement of the temperature variation along the interface. Further investigations need to be done to characterize these instabilities (threshold of appearance and disappearance, nature, ...). Also the coupling with the heat fluxmeter should

be studied carefully to check the link between the heat transfer to the drop and the mass flux of evaporation.

Acknowledgments

This research was supported by CNES (French National Space Agency) in the frame of a grant on “Sessile Drop Evaporation”.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at [doi:10.1016/j.expthermflusci.2010.12.004](https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2010.12.004).

References

- [1] V.A. Kuz, Evaporation of small drops, *J. Appl. Phys.* 10 (15) (1991) 7034–7036.
- [2] K.S. Birdi, D.T. Vu, A. Winter, A study of the evaporation rates of small water drops placed on a solid surface, *J. Phys. Chem.* 93 (9) (1989) 3702–3703.
- [3] K.S. Birdi, D. Vu, Wettability and the evaporation rates of fluids from solids surfaces, *J. Adhes. Sci. Technol.* 7 (6) (1993) 485–493.
- [4] F. Brochard, P.G. De Gennes, Spreading laws for liquid polymer droplets: interpretation of the foot, *J. Phys. Lett.* 45 (1984) 597–602.
- [5] H. Hu, R.G. Larson, Evaporation of a sessile droplet on a substrate evaporation of a sessile droplet on a substrate, *J. Phys. Chem. B* 6 (106) (2002) 1334–1344.
- [6] O.E. Ruiz, W.Z. Black, Evaporation of water droplets placed on a heated horizontal surface, *J. Heat Transfer* 124 (2002) 854–863.
- [7] R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel, T.A. Witten, Contact line deposits in an evaporating drop, *Phys. Rev. E* 62 (1) (2000) 756–765.
- [8] A.P. Boyes, A.B. Ponter, Wettability of copper and polytetrafluoroethylene surfaces with water: the influence of environmental conditions, *Chem. Eng. Technol.* 45 (1973) 1250–1256.
- [9] R.G. Picknett, R. Bexon, The evaporation of sessile or pendant drops in still air, *J. Colloid Interface Sci.* 61 (2) (1977) 336–350.
- [10] C. Bourges-Monnier, M. Shanahan, Influence of evaporation on contact angle, *Langmuir* 11 (1995) 2820–2829.
- [11] J.J. Hegseth, N. Rashidnia, A. Chai, Natural convection in droplet evaporation, *Phys. Rev. E* 54 (2) (1996) 1640–1644.
- [12] S. Chandra, M. di Marzo, Y.M. Qiao, P. Tartarini, Effect of liquid–solid contact angle on droplet evaporation, *Fire Safety J.* 27 (1996) 141–158.
- [13] J.D. Bernardin, I. Mudawar, C.B. Walsh, E.I. Franses, Contact angle temperature dependence for water droplets on practical aluminum surfaces, *Int. J. Heat Mass Transfer* 40 (5) (1997) 1017–1033.
- [14] N. Zhang, D.F. Chao, A new laser shadowgraphy method for measurements of dynamic contact angle and simultaneous flow visualization in a sessile drop, *Opt. Laser Technol.* 34 (3) (2002) 243–248.
- [15] H.Y. Erbil, G. Mchale, M.I. Newton, Drop evaporation on solid surfaces: constant contact angle mode, *Langmuir* 18 (7) (2002) 2636–2641.
- [16] E.F. Craffton, W.Z. Black, Heat transfer and evaporation rates of small liquid droplets on heated horizontal surfaces, *Int. J. Heat Mass Transfer* 47 (2004) 1187–1200.
- [17] R. Savino, S. Fico, Transient Marangoni convection in hanging evaporating drops, *Phys. Fluids* 16 (10) (2004) 3738–3754.
- [18] L. Grandas, C. Reynard, R. Santini, L. Tadrast, Experimental study of the evaporation of a sessile drop on a heat wall. Wetting influence, *Int. J. Therm. Sci.* 44 (2005) 137–146.
- [19] C. Poulard, G. Guena, A.M. Cazabat, Diffusion-driven evaporation of sessile drops, *J. Phys. Condens. Matter* 17 (2005) 4213–4227.
- [20] J. Frassy, C. Lecot, C. Delattre, A. Soucemarianadin, Droplet evaporation on solid substrates of different wetting behaviour, *SHF Microfluidics 2006*, vol. 1, 2006, p. 12.
- [21] C. Sodtke, V.S. Ajaev, P. Stephan, Evaporation of thin liquid droplets on heated substrate, *Heat Mass Transfer* 43 (2007) 649–657.
- [22] L. Tarozzi, A. Muscio, P. Tartarini, Experimental tests of dropwise cooling in infrared-transparent media, *Exp. Therm. Fluid Sci.* 31 (2007) 857–865.
- [23] E. Widjaja, M.T. Harris, Numerical study of vapor phase-diffusion driven sessile drop evaporation, *Comput. Chem. Eng.* 32 (2008) 2169–2178.
- [24] K. Sefiane, J.R. Moffat, O.K. Matar, R.V. Craster, Self-excited hydrothermal waves in evaporating sessile drops, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008).
- [25] P. Tartarini, M.A. Corticelli, L. Tarozzi, Dropwise cooling: experimental tests by infrared thermography and numerical simulations, *Appl. Therm. Eng.* 29 (2009) 1391–1397.
- [26] L. Y Barash, T. P Bigioni, V.M. Vinokur, L. N Shchur, Evaporation and fluid dynamics of a sessile drop of capillary size, *Phys. Rev. E* 79 (2009) 046301.
- [27] D. Tam, V. Arnim, G.H. McKinley, A.E. Hosoi, Evaporation and fluid dynamics of a sessile drop of capillary size, *Phys. Rev. E* 79 (2009) 046301.
- [28] H.K. Dhavaleswarapu, C.P. Migliacchio, S.V. Garimella, J.Y. Murthy, Experimental investigation of evaporation from low-contact-angle sessile droplets, *Langmuir* 26 (2) (2009) 880–888.
- [29] V. Nikolayev, Dynamics of the triple contact line on a non-isothermal heater at partial wetting, *Phys. Fluids* 22 (2010) 082105.
- [30] N. Shahidzadeh-Bonn, S. Rafa, A. Azouni, D. Bonn, Evaporating droplets, *J. Fluid Mech.* 549 (2006) 07–313.
- [31] K.H. Kang, S.J. Lee, C.M. Lee, Visualization of flow inside a small evaporating droplet, in: 5th International Symposium on Particle Image Velocimetry, 2003.
- [32] R. Tuckermann, S. Bauerecker, H.K. Cammenga, IR-thermography of evaporating acoustically levitated drops, *Int. J. Thermophys.* 26 (2) (2005).
- [33] E. Wulsten, G. Lee, Surface temperature of acoustically levitated water microdroplets measured using infrared thermography, *Chem. Eng. Sci.* (2008). 1016/j.ces.2008.07.020.
- [34] X. Fang, B. Li, E. Petersen, Y. Ji, J.C. Sokolov, M.H. Rafailovich, Factors controlling the drop evaporation constant, *J. Phys. Chem. B* 109 (43) (2005) 20554–20557.

Annexe D

Thermocapillary instabilities in an evaporating drop deposited onto a heated substrate

Benjamin Sobac & David Brutin

Physics of fluids **24**, 032103 (2012).

Thermocapillary instabilities in an evaporating drop deposited onto a heated substrate

B. Sobac^{a)} and D. Brutin^{b)}

Laboratoire IUSTI, UMR 7343 CNRS, Aix-Marseille Université, 5 rue Enrico Fermi, 13453 Marseille cedex 13, France

(Received 26 January 2011; accepted 31 January 2012; published online 6 March 2012)

The present study is an experimental investigation regarding the evaporation of ethanol drops deposited onto a heated substrate in a partial wetting situation. The originality of this work is based on the simultaneous observation of the kinetics of evaporation, heat and mass transfers, the triple-line dynamic, and thermal motions inside the drop. The triple line recedes during the drop evaporation and a spontaneous development of thermal-convective instabilities driven by the evaporation are observed. These instabilities are interpreted as hydrothermal waves induced by surface tension gradient along the free surface. An infrared technique is used to investigate the temporal and spatial dynamics of the hydrothermal waves. Results reveal a non-linear evolution of the number of waves as well as several instability regimes. A complete description of the drop evaporation with the evidence of several phases is provided. The influence of geometrical and thermal parameters has been analyzed and raised scaling laws on hydrodynamic and energy transport. The drop evaporation appears to be characterized by a constant drop Nusselt number of a value 1.7 during all the process which highlights both the importance of conduction and convection in the energy transport in an evaporating drop. © 2012 American Institute of Physics. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.3692267>]

I. INTRODUCTION

Droplet evaporation is a phenomenon commonly encountered in nature or in industrial applications with cooling, combustion, printing and coating technologies, DNA mapping, etc. The classical physics problem of a spherical liquid droplet evaporating in an ambient atmosphere has been studied for a long time^{1,2} and it is well understood. However, when an evaporating drop is in contact with a surface, the loss of spherical symmetry and the appearance of a triple line significantly increase the complexity of the problem leading to numerous questions which are still without answers despite the significant progress which has been achieved in the past few decades.

Evaporation of sessile droplets with contact angles below 90° has been studied extensively.³ Experiments reveal several modes of evaporation according to the dynamic of the triple line:⁴ the constant contact-area mode, in which the contact angle vanishes while the triple line is pinned; the constant contact-angle mode, in which the contact area of the droplet on the substrate vanishes due to the recession of the triple line; and the combination of both modes. The evaporative flux from the free surface is non-homogeneous and diverges near the edge of the drop.^{5,6} A temperature gradient develops at the vapor-liquid interface resulting from the evaporative cooling. Thus, a surface tension gradient is generated which can induce a Marangoni flow⁷⁻¹⁰ and can give rise to Marangoni-Bénard instability¹¹ or hydrothermal waves¹² (HTWs).

While there has been much experimental and theoretical work performed on surface-tension-driven flows in thin films or shallow pools,¹³⁻¹⁵ only a few investigations deal with a convective

^{a)}Electronic mail: benjamin.sobac@polytech.univ-mrs.fr.

^{b)}Electronic mail: david.brutin@polytech.univ-mrs.fr.

evaporative drop. The understanding of the developed flows and hydrodynamic instabilities is of prime importance to understand and control stains formed after drop evaporation.

The first experimental observations of Marangoni flow in an evaporating drop were carried out by Hegseth¹⁶ in a pendant drop (methanol using particles as tracers) and by Zhang and Chao¹⁷ in a sessile drop (n-pentane and freon-113 using a laser shadowgraphy method). Recently, new visualizations using infrared thermography have been performed.^{12,18–22} This non-intrusive thermal measurement combined with numerical work allowed Savino and Fico¹⁸ to investigate the influence of Marangoni stresses on an evaporative pendant drop. Velocity and temperature distributions or heat transfer between the drop and the plate appear modified, whereas previous studies neglected thermocapillary effects. These observations on the effects of Marangoni stresses are confirmed by numerical investigations in the situation of sessile drop evaporation.^{7,8} Ristenpart *et al.*⁹ revealed that the direction of Marangoni flow depends on the relative thermal conductivities of the substrate and the liquid, and the direction reverses at a critical contact angle. Xu *et al.*²³ added that the direction of the Marangoni flow is also dependent on the ratio of the substrate thickness to the contact line radius of the droplet. By eliminating the buoyancy-driven convection, Ghasemi and Ward²⁴ compared the energy transport by thermocapillary convection and thermal conduction. The dominant mode varies along the interface, but the thermocapillary convection is by far the larger mode of transport in the three triple-line regions where most of the evaporation occurs. A discontinuity of the temperature at the interface was reported but no reversal was observed. Sefiane *et al.*^{12,25} observed at the free surface of sessile pinned drops under evaporation the presence of patterns which were interpreted in terms of HTWs for methanol and ethanol. The dynamic of the number of waves decreases linearly and is influenced by the thermal conductivity of the substrate.

HTWs were previously investigated by several authors in easier configurations (shallow pools in one or two dimensions). Smith and Davis performed a linear stability analysis of an infinite layer subject to a temperature gradient along the interface, and revealed the existence of a special regime of time-oscillatory nature.¹³ The regular thermal fluctuations called HTWs are unsteady and inherent to the three-dimensional effect. These waves propagate from the cold side to the hot side and depend on the temperature gradient imposed and the fluid depth. Different forms and kinds of HTWs have been experimentally observed and summarized by Garnier¹⁴ for a 2D annular geometry (see Fig. 1).

We recently reported²² the visualization of different thermocapillary instabilities in three fluids (methanol, ethanol, and FC-72) under forced evaporation conditions. The present work focuses on the evaporation of ethanol droplets on a heated substrate for the case of partial wetting. The evaporation mainly occurs with the recession of the triple line. An important and innovative feature of the experimental part of this study is the simultaneous recording of the kinetics of evaporation, heat and mass transfers, droplet shape, and the thermal motion within the drop. Thus, the heat flow absorbed by the drop on the substrate during the evaporation is experimentally obtained for the first time and this measure allows a characterization of the dynamic of evaporation. A scaling law on the energy transport has been found and reveals both the importance of conduction and convection in the energy transport in an evaporating drop. The use of an infrared camera on a semi-transparent

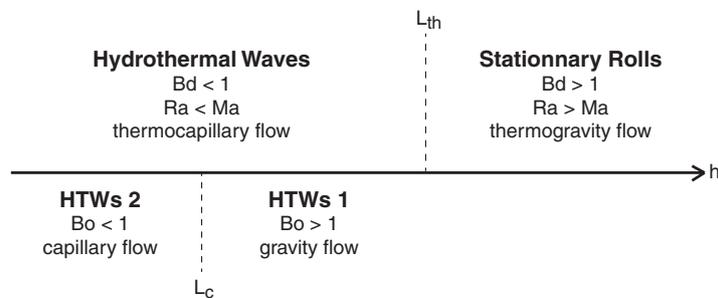


FIG. 1. Different regimes for thermocapillary and thermogravitational flow, depending on the fluid depth h based on the works of Garnier.¹⁴ Dimensionless numbers are defined in Table. II.

fluid reveals the existence of a complicated and non-axisymmetric flow driven by thermocapillary forces. These thermocapillary instabilities are interpreted in terms of HTWs and the dynamics and evolutions of these waves are investigated. The strength of this paper is to study this flow and its associated transfers which are largely unknown.

II. EXPERIMENTAL SETUP AND PROCEDURE

A. Principle

The experiment consists of the evaporation of a sessile drop deposited onto a heated substrate. The drop is created using a micropipet (Eppendorf X-Stream) to control the volume of the drop and gently laid down on the substrate. The drop evaporates into air inside an experimental cell to avoid any perturbations from external flow. The environmental temperature T_a , pressure P_a , and humidity H are measured using a weather station (Lufft opus). Evaporation occurs under atmospheric pressure $P_a = 1$ atm and humidity $H \approx 40\%–50\%$. The test cell contains an instrumentation dedicated to thermal measurements (temperature and heat-flux density). The drop is observed by means of both visible and infrared cameras. The experiment is designed to be under a non-saturated vapor condition using an adequately sized test cell. The experimental setup is presented in Fig. 2.

B. Materials

The substrate is a complex assembly of layers mainly composed of an aluminum cylinder (diameter = 10 mm, height = 8 mm) heated from below by a resistance and regulated by a PID regulation in order to have a temperature imposed boundary condition at the top of the substrate. A heat fluxmeter is placed overhead (Captec, diameter = 10 mm, thickness = 0.6 mm, sensitivity = $0.725 \mu\text{VW}^{-1}\text{m}^2$) to determine the heat flow absorbed by the drop on the substrate during the evaporation. Then, black mast paintings and a film of polytetrafluoroethylene (PTFE) are coated upon the sensor.

The liquid investigated is pure ethanol (99.9%). This liquid is used due to its weak phase change enthalpy and its properties of semi-transparency in the infrared wavelength of the infrared camera from 3 to 5 μm . The property of semi-transparency of the fluid in the wavelength range of the infrared camera allows to observe the thermal motion in a layer of fluid and consequently the flow motion. The advantage of this method lies in its non-destructive properties which do not disturb the

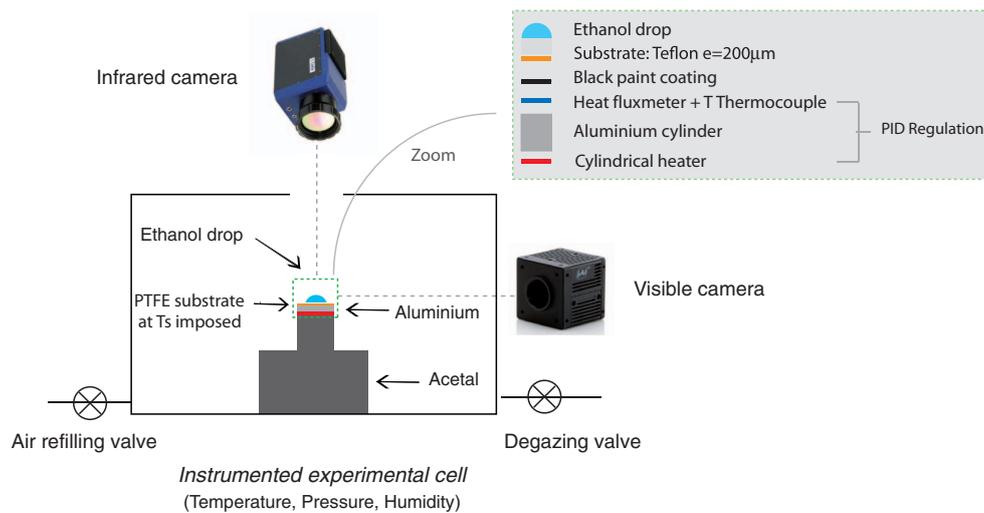


FIG. 2. (Color online) Experimental setup.

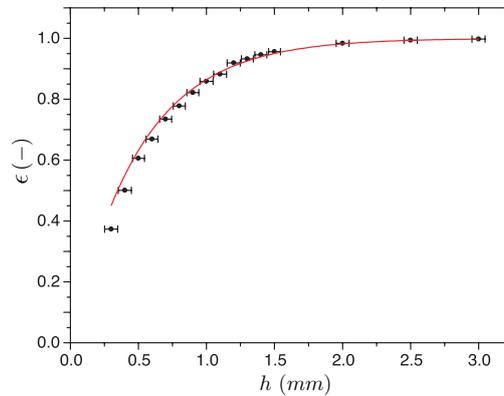


FIG. 3. (Color online) Global emissivity of ethanol ϵ versus the fluid thickness h in the range of wavelengths of the infrared camera used from 3 to 5 μm . Experimental data (\bullet), fit by $\epsilon = e^{-Ah}$ with $A = 1.85 \text{ mm}^{-1} \pm 2.1\%$ (—).

flow motion. If the fluid is opaque, the thermal motion at the liquid-air interface will be observed. If the liquid is transparent, the temperature of the substrate surface will be visualized. The global emissivity of ethanol ϵ in this wavelength range has been obtained using a spectrophotometer (Ftir Nicolet Nexus 560) and is provided in Fig. 3. The fluid thicknesses investigated are in the range 0.2–2.0 mm which corresponds to the range of drop heights encountered. Indeed, the thickness of created drops is always inferior to the capillary length $L_c = \sqrt{(\sigma/\rho g)} = 1.69 \text{ mm}$ with ρ being the fluid density, g being the gravitational constant, and σ being the surface tension. The emissivity variation shown with this figure can be fitted by a decreasing exponential law where the constant A is equal to $1.85 \text{ mm}^{-1} \pm 2.1\%$ for ethanol. The other relevant physical parameters of this fluid at 25 °C are given in Table I.

The drop is in contact with a relatively smooth film of 200 μm of PTFE. The surface was characterized with respect to morphology using an atomic force microscope (Veeco explorer) with respect to wettability using a contact-angle measurement system (Kruss DSA 30). A root mean squared roughness of $336 \text{ nm} \pm 20\%$ (see the AFM scan provided in Fig. 4) and an average static contact angle of $35 \pm 2^\circ$ have been determined. The hysteresis of the angle for the binary ethanol/PTFE has also been investigated and is $\Delta\theta = 11 \pm 1^\circ$ using the difference between the advancing and receding contact angles.

The dimensions of the drop are recorded laterally using a digital camera (JAI BM500GE, 2456 \times 2058 pixels) coupled with a microscope lens (VZM100i) with a spatial resolution of 4 μm . Then, image processing is performed to monitor the evolution of the geometrical parameters related to the drop, such as the contact line radius R , the drop height h , and the contact angle θ using commercial software (Kruss DSA3).

The thermal motion visualization is performed with an infrared camera (Flir SC6000, 640 \times 512 pixels) fitted with a microscope lens making it possible to reach a resolution of 10 μm with a field of view of 6.4 mm \times 5.12 mm. This device is vertically assembled at the top of the drop. The infrared camera records radiation coming from the substrate and the fluid volume. The infrared heat flux transmitted to the infrared camera depends on a form factor as well as the fluid and solid emissivities. Parameters related to the liquid evolve due to the mass transfer making it difficult

TABLE I. Physical properties of pure ethanol at 25°C and 1 atm: liquid and vapor densities, heat capacity, latent heat of vaporization, thermal conductivity, dynamic viscosity, surface tension, and saturation temperature.

Symbol	ρ_L	ρ_v	C_p	L_v	λ	μ_L	σ	T_{sat}
Unit	kg m^{-3}	kg m^{-3}	$\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$	kJ kg^{-1}	$\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$	mPa s	mN m^{-1}	$^\circ\text{C}$
Value	789	1.50	2845	922.9	0.140	1.095	22.0	78.0

to convert the measured luminance into the mean temperature of the semi-transparent liquid layer. The copper heat fluxmeter is painted in black in order to have an almost null reflectivity (substrate emissivity equals to 0.95).

The experimental cell temperature is obtained with a K-type thermocouple recorded at 1 Hz. The heat fluxmeter is also instrumented in its center by a T-type thermocouple which allows the monitoring of the substrate temperature. All delivered signals are recorded on an acquisition station (HP 34970A).

C. Methods

The temperature of the substrate T_s is imposed. The infrared camera is used to check thermal homogeneity of our substrate before the experiment. A drop of fixed volume V is created at the tip of a syringe and is then gently laid down on the substrate.

The drop first spreads instantaneously and stays pinned for a while with a decrease of the contact angle. Then, the drop recedes until its complete vanishing. For all experiments, the majority of the evaporation occurs with the recession of the triple line. The pinning mode represents at most 20% of the evaporation time. The recession of the triple line and the volatility of ethanol which impose fast kinetics of evaporation can sometimes disturb the axisymmetry of the drop. It is a potential cause of artefacts since geometrical parameters are only recorded from one side.

All measurement recordings are launched before the contact between the drop and the substrate; however, the beginning of the experiment is taken as the point when the drop touches the substrate. The total time of evaporation t_F corresponds to the time when all the drop has been evaporated.

The data directly obtained from the heat fluxmeter is the heat-flux density crossing the total area of the sensor. The heat flow absorbed by the drop P is calculated with a heat flow balance since a part of the heat flow crossing the heat fluxmeter P_{sub} is lost by natural convection with the air P_{conv} (the drop diameter being inferior to the fluxmeter diameter):

$$P_{sub} = P + P_{conv}, \quad (1)$$

$$P = S_{sub} (Q_{sub} - Q_{conv} (1 - (S/S_{sub}))), \quad (2)$$

where S_{sub} is the total area of the sensor, S is the wetting area of the drop whose evolution is followed by a visible camera, Q_{conv} is the heat-flux density lost by natural external convection, and Q_{sub} is the total heat-flux density crossing the sensor. Q_{conv} is obtained for an imposed temperature before the deposition of the drop.

The PTFE film is changed to avoid any cleaning issues and to guarantee the reproducibility of the surface quality every three experiments. Also, a cleaning procedure using optical paper and compressed air is performed between each experiment in order to remove any residual depositions that can occur after an evaporation, and renew the atmosphere of the cell. Finally, the reproducibility of the experimental results was checked by repeating a set of experiments at least three times.

III. DROPLET EVAPORATION DESCRIPTION

Experiments were conducted at different imposed temperatures from 25.0 °C to the temperature of saturation. In addition, the initial wetting radius of the droplet varies between 1.2 mm and 2.4 mm. The characteristic dimension of the problem is then below or of the same order of magnitude as the capillary length that allows the use of the assumption of spherical cap geometry.

In the following, a complete description of the evaporation of an ethanol sessile droplet posed on a heated substrate is presented for a specific case and the influence of geometrical and energetic parameters is investigated thereafter.

In the presented experiment, a drop of 7 μl in volume lies on the substrate at an imposed temperature $T_s = 34.5^\circ\text{C}$ and evaporates during $t_F = 187\text{s}$. The temperature difference between the substrate and the atmosphere far away, which controls the evaporating flux, is then defined as $\Delta T = T_s - T_{atm} = 16.0^\circ\text{C}$. The evolution of various thermal and geometric parameters obtained

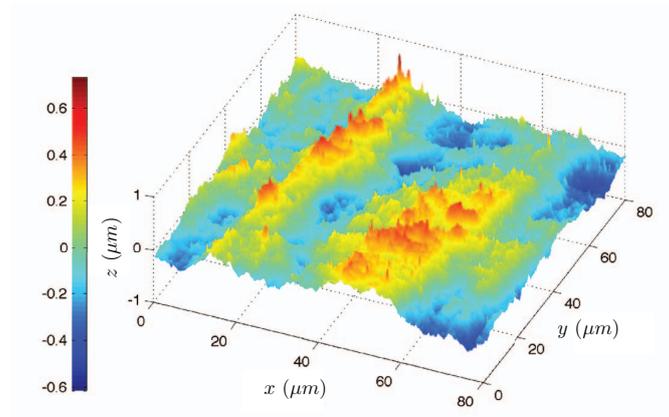


FIG. 4. (Color online) Atomic force microscopy picture of the PTFE coating (root mean squared roughness of $336 \text{ nm} \pm 20\%$).

during this experiment is provided in Fig. 7: geometrical parameters from the visible video, thermal motion from the infrared measurements, the temperature of the substrate, and the heat flow from the fluxmeter.

A. Drop shape evolution

The initial apparent contact angle is $\theta_0 = 36.9^\circ$. The evaporation begins with a constant wetting radius for about 20% of the evaporation time. During this period, the contact angle decreases linearly overtime. When the variation of the contact angle corresponds to the hysteresis of the angle, the contact line shrinks until the drop vanishes. The evaporation occurs with the recession of the triple line for the majority of the evaporation. During the receding drop evaporation phase, the shrinking dynamic is correctly fitted by $R(t) \propto (t_F - t)^y$ where exponent $y \simeq \frac{1}{2}$.²⁷ The evolution of the wetting radius is provided in Fig. 5.

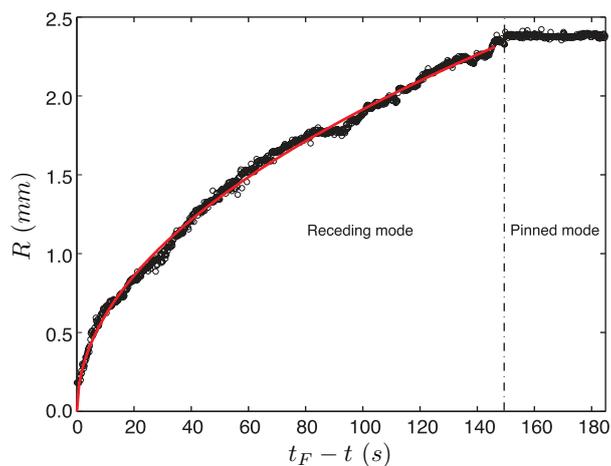


FIG. 5. (Color online) Wetting drop radius R versus time before vanishing $t_F - t$. Experimental data (\circ), fit by $R = a(t_F - t)^y$ with $a = 0.19 \text{ mm s}^{-1} \pm 0.7\%$ and $y = 0.50 \pm 0.3\%$ ($-$).

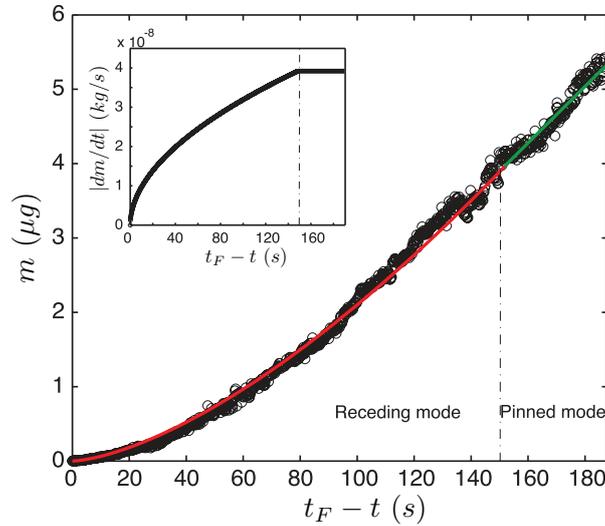


FIG. 6. (Color online) Drop mass m versus time before vanishing $t_F - t$. Experimental data (\circ), fit by $m = a(t_F - t)^y$ with $a = 1.92e^{-9} \mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ and $y = 1.52$ for the receding drop evaporation part (—) and by $m = c(t_F - t) + d$ with $c = 3.87e^{-8} \mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ and $d = -1.93e^{-6} \mu\text{g}$ for the pinned drop evaporation part (---). Inset: Evaporation rate $|dm/dt|$ deduced by derivation of these previous fits versus time before vanishing $t_F - t$.

B. Evaporative rate

The mass evolution of the drop during the vanishing time is presented in Fig. 6. The mass m is obtained by calculation from the geometrical parameters of the drop assuming a spherical cap geometry. When the triple line is pinned, the mass evolution decreases linearly overtime. Then, when the contact line recedes until the complete vanishing of the drop, the mass evolves with a power law. The evolution of the evaporation rate $|dm/dt|$ is deduced by derivation of mass fits. The evaporation rate evolves with a dynamics similar to that of the wetting radius. Indeed, the evaporation rate is constant when the triple line is pinned and decreases as soon as the triple line recedes with a power law dynamic. The exponent of the evaporation rate is equal to 0.52, a difference of 4.8% is noted compared to the exponent of the wetting radius evolution. This result generalizes in the situation of forced evaporation the fact that the evaporation is linearly related to the evolution of the wetting radius $dm/dt \propto R$.^{5,26,28} Indeed, when the contact angle is less than 40° , the dynamics of the contact angle on the dynamics of evaporation is negligible;^{6,28} thus, this configuration allows to directly observe the influence of the wetting radius.

C. Heat and fluid flows

The visualization of an evaporative droplet with an infrared camera and the monitoring of the heat flow transmitted to the drop allow us to describe the sessile drop evaporation process with four phases based on Fig. 7:

- Phase 0—Drop warming up—The start of the experiment is defined by the initial contact of the drop with the substrate. The first seconds of the experiment are characterized by the transient heating of the drop. The drop which was initially at room temperature is laid down on a warm surface under normal atmospheric conditions; the drop is first heated to almost reach the substrate temperature.
- Phase 1—Drop evaporation with thermal-convective instabilities—The heat flow reaches a maximum value. At the same time, the development of thermal oscillatory waves close to the triple line occurs as shown in Fig. 8(a). A periodic pattern in space and time is observed.

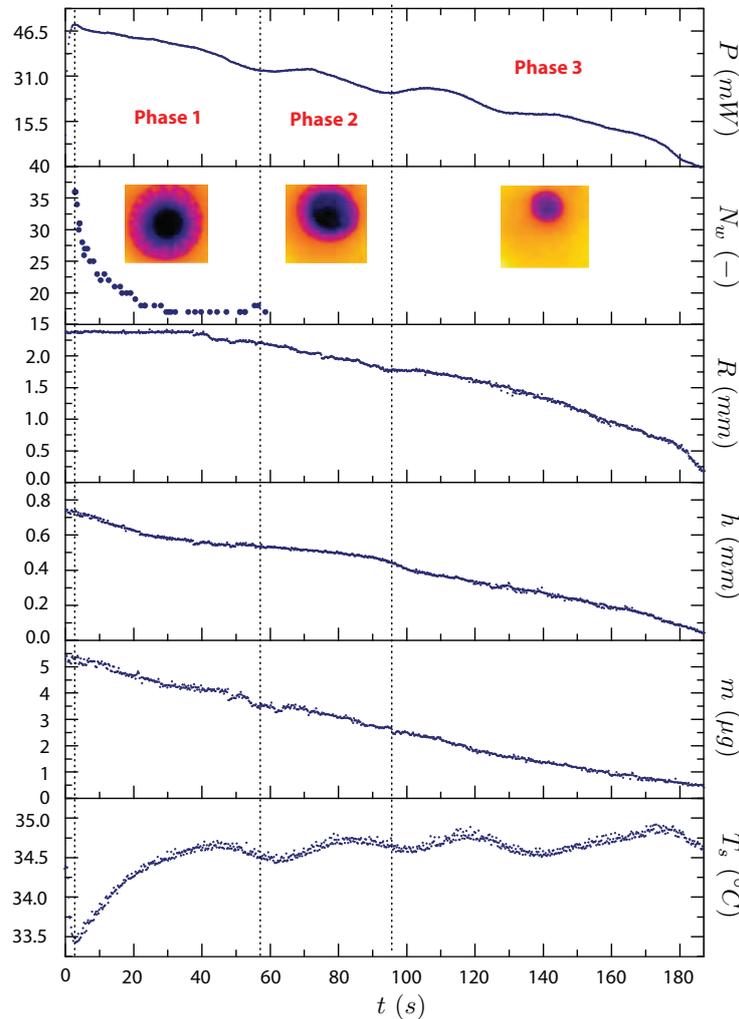


FIG. 7. (Color online) Different simultaneous datas versus the time t for an ethanol drop evaporating on a substrate at the temperature $T_s = 34.5^\circ\text{C}$. [$R_0 = 2.40$ mm, $h_0 = 0.75$ mm, $V_0 = 7$ μL , $\Delta T = 16.0^\circ\text{C}$, $t_F = 187$ s, $\theta_0 = 36.9^\circ$].

Spiral-like arms organized radially are circling at the periphery. The waves are observed in the region near the triple line where most of the evaporation occurs. The dynamic of these waves is investigated in Sec. IV B. No motion is observed at the center with the IR camera but it does not mean that there is no convective motion. If an axisymmetric flow pattern develops, no cellular structure can be detected in spite of the presence of convection.

- Phase 2—Transition—This phase begins with the destabilization of the central part of the drop flow and finishes with the complete disappearance of the waves. It is difficult to precisely follow the waves dynamic during this phase. Disturbances observed are notably due to the fast and not always perfectly axisymmetric receding of the triple line since the kinetics of evaporation is fast.
- Phase 3—Droplet evaporation—This last phase of evaporation is characterized by a complete lack of waves. The drop volume decreases until it has completely disappeared.

Figure 7 shows slight oscillations in the heat flow absorbed by the drop and on the substrate temperature. These simultaneous oscillations are inherent to the PID regulation system. They are small enough not to disturb the phenomena.

Whatever the stage in the evaporation process, as soon as the quasi-steady configuration is reached, the infrared visualization emphasizes the fact that the temperature of the drop is hotter near the triple line and colder in the center. This observation reveals the fact that the apex is the coldest point of the drop due to the larger drop thickness which leads to a larger thermal resistance. This observation is easily understandable by a simple calculation assuming that all the energy is transported by thermal conduction in the liquid layer. Results of numerical simulations^{7,8} also confirm that the apex of the drop is the coldest point considering either pure thermal conduction or thermal conduction and Marangoni convection in the liquid phase. Thus, considering the Fourier's law, the maximum temperature difference in the drop is expressed by $\Delta T = \frac{hP}{\lambda S}$ with h being the apex thickness, P being the heat flow, λ being the thermal conductivity, and S being the contact area between the drop and the substrate. In the configuration presented in Fig. 7, the temperature difference between the substrate and the apex is about 8 °C when the quasi-steady configuration is reached. Then, the temperature difference decreases until the end of the evaporation process. This temperature difference should overpredict the real temperature difference since, first, the internal convective flow motion should homogenize the temperature field and, secondly, the heat fluxmeter provides a mean measurement on the concerned surface. Thus, the calculation assumes a homogeneity of the heat-flux density at the solid-liquid interface which is not true since the heat-flux density is more important at the triple line.

The disturbances observed at the liquid-gas interface during drop evaporation are interpreted in terms of hydrothermal waves as presented in Sec. IV. Indeed, the condensation of water vapor at the surface or the absorption of water molecules from humid air into ethanol liquid can be excluded of the interpretation. The whole of experiments were performed with an ambient temperature $T_a = 19 \pm 1$ °C and a humidity of $45 \pm 3\%$. Thus, the dew point corresponds to a wet temperature about 7 °C. Calculations performed considering thermal conduction in the liquid drop show that, in the worst configuration which corresponds to the case of an imposed temperature of 25 °C, the lowest temperature of the drop is 18 °C. Thus, the minimum apex temperature is far from the temperature of condensation. Considering the possible absorption of water from humid air, the diffusion coefficient of vapor water into liquid ethanol is calculated using the formula from Perry's Chemical Engineer's Handbook²⁹ and compared to the diffusion coefficient of vapor ethanol into air in order to compare absorption and evaporation mechanisms. The ratio of these two quantities reveals that the absorption of water from humid air in pure liquid ethanol is negligible in the problem since $\frac{D_{\text{H}_2\text{O}(g)} - C_2\text{H}_6\text{O}(l)}}{D_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}(g)} - \text{air}} \approx 2 \times 10^{-4}$. Consequently, the disturbances observed are not resulting from absorption or condensation mechanisms.

IV. THERMOCAPILLARY FLOW ANALYSIS

A. Origin

An estimation of relevant dimensionless numbers of the problem is provided in Table II in order to have a better understanding about the mechanisms involved in our problem. Thus, Prandtl, static Bond, Rayleigh, Marangoni, and dynamic Bond numbers, given by Pr , Bo , Ra , Ma , and Bd , are defined in Table II. T denotes the temperature; R and h are the wetting radius and the height of the drop; ρ , ν , and α are the density, kinematic viscosity, and thermal diffusivity, respectively; g is the gravitational acceleration; σ is the surface tension; β is the coefficient of thermal expansion; and $\gamma = -(\partial\sigma/\partial T)$ is the coefficient of surface tension. The dynamic Bond number Bd defined as the ratio of thermogravity forces to thermocapillary forces reveals that thermocapillary forces dominate those

TABLE II. Estimation of characteristic dimensionless numbers of the problem for the evaporating drop presented in Fig. 7.

Number	Pr	Bo	Ra	Ma	Bd
Formula	$\frac{\nu}{\alpha}$	$\frac{\rho g h^2}{\sigma}$	$\frac{\beta g \Delta T h^4}{\nu \alpha R}$	$\frac{-\frac{d\sigma}{dT} \Delta T h^2}{\mu \alpha R}$	$\frac{Ra}{Ma}$
Value	22.4	0.19	184	3318	0.056

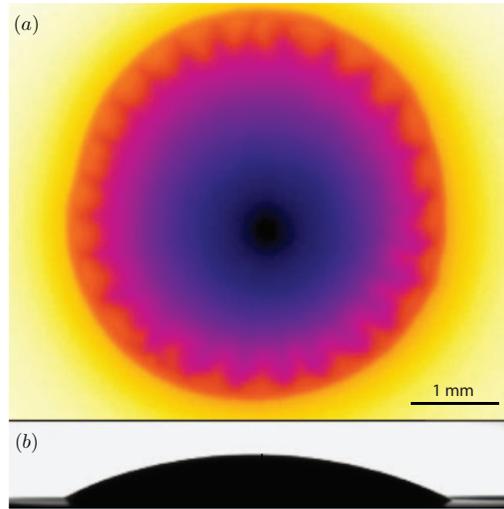


FIG. 8. (Color online) Simultaneous visualizations of an ethanol drop evaporating on a substrate at the temperature $T_s = 60^\circ\text{C}$, with an initial wetting radius $R_0 = 2.15$ mm. (a) HTWs observed with an infrared camera by top view. (b) Drop side picture with visible camera. Picture extracted from the movie provided online (enhanced online) [URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3692267.1>].

related to buoyancy. The evaporation should be accompanied by the formation of thermocapillary-driven patterns. Indeed, a temperature gradient appears at the free interface of the drop due to evaporation and the influence of buoyancy is very small since the initial thickness of the drop is always below the capillary length. Considering the work of Garnier¹⁴ about thermocapillary-driven patterns in 2D annular configurations subject to a horizontal temperature gradient, the observations shown in Fig. 8 are consistent with thermally induced waves called HTWs. Different kinds of HTWs according to their conditions have been observed by Garnier and summarized in Fig. 1. The two characteristic lengths separating the different instability regimes can be calculated in our example for ethanol: the capillary length $L_c = 1.69$ mm and the thermal length $L_{th} = L_c \sqrt{\gamma/(\sigma\beta)} = 3.30$ mm. According to this analysis, our problem is placed in the capillary flow part since $h < L_c$. However, even if an analogy is possible, some differences have to be noticed since the drop configuration is more complex. The drop evaporation problem is a three-dimensional configuration with a curved free surface and a motion of the interface. Besides, the temperature gradient exists along the interface and it is not only on a horizontal direction due to the geometry of the drop. This temperature gradient evolves during the evaporation and the gradient by length unit ($\Delta T/l$) stays elsewhere more important on the vertical direction.

B. Dynamic of HTWs

In the first phase of evaporation, the spontaneous development of HTWs is observed. The arm-like patterns are organized radially and spaced with a quasi-constant angle according to the axisymmetry of the triple line. The HTWs circle around the apex in the region where most of the evaporation occurs. The orthoradial traveling has no principal direction of propagation; the motion can be clockwise or anti-clockwise. Elsewhere, a pattern can be composed of right and left propagating waves from a source to a sink location. This last regime is presented in Fig. 9. One can note that the waves observed in our configuration seem to be similar to what Garnier presented as HTW1. However, our problem is placed in the diagram in capillary flow where HTW2 occurs. This difference can be explained by the difference of configurations.

During the evaporation, the number of wave decreases with time. Figure 10 illustrates the evolution of the number of wave N_w versus a normalized time t/t_F . The evolution follows a power law $N_w(t) = a(t/t_F)^b$. This trend is confirmed by the linearity of the data presented in a log-log

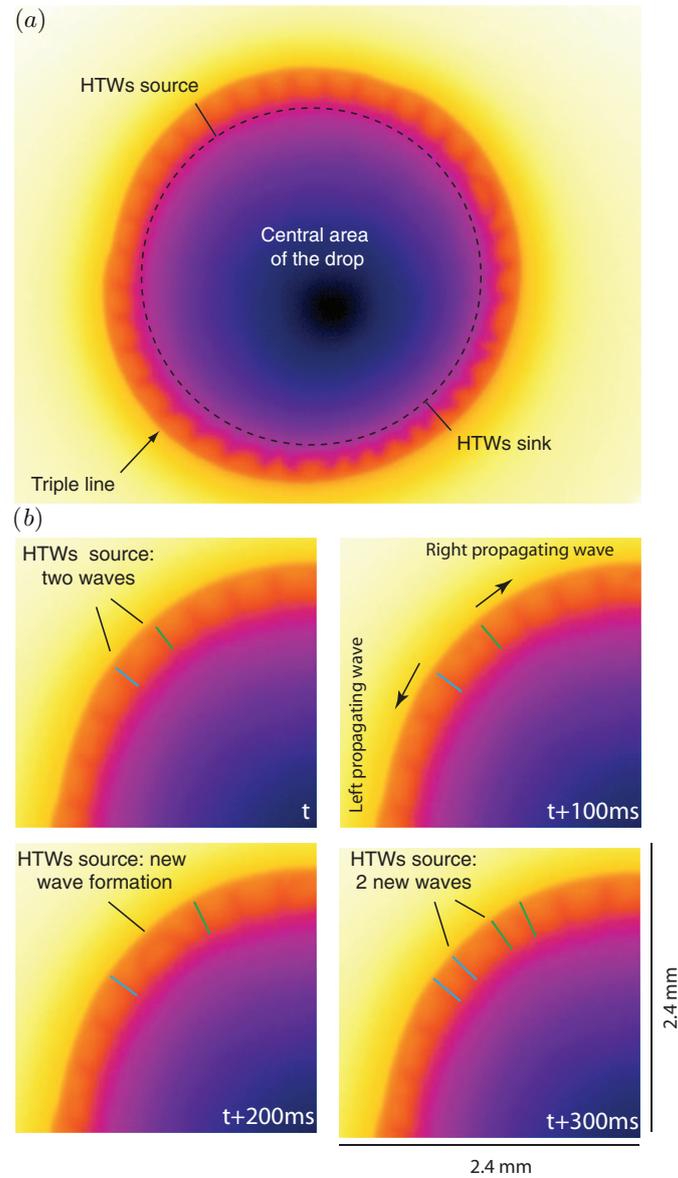


FIG. 9. (Color online) (a) Infrared pictures of an evaporating drop of ethanol with the presence HTWs [$T_s = 60^\circ\text{C}$ and $R_0 = 2.16\text{ mm}$]. (b) Zoom on the source location with the visualization of the motion of HTWs in time.

scale. The error bars signify uncertainties in the visual observation of the number of waves. The decrease of the number of waves overtime is consistent with driving mechanism of HTWs. Indeed, the evaporation of a sessile drop is accompanied by a decrease of the drop thickness as well as a decrease of the temperature gradient along the free surface³⁰ which lead to a decrease of the driving force.

In the second phase of evaporation, the decrease of the drop volume and the recession of the triple line cause the destabilization of the drop. At this stage, it appears difficult to follow the waves. At a point, the driving force has to be too low for the development of traveling wave trains and the drop continues to evaporate without the presence of HTWs.

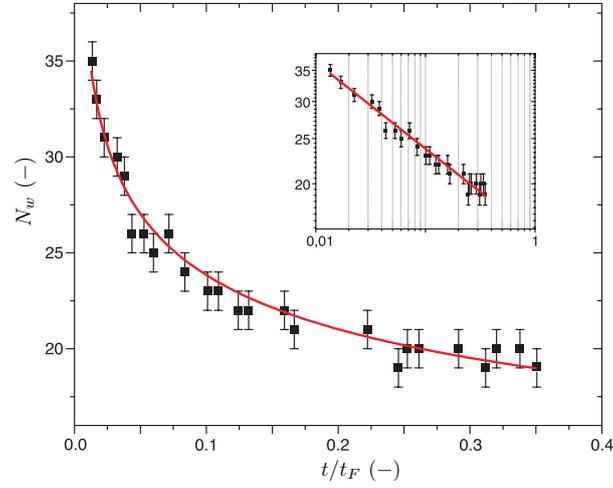


FIG. 10. (Color online) Number of HTWs N_w versus the normalized time t/t_F for the evaporation of an ethanol drop with an initial radius $R_0 = 2.34$ mm, posed on a substrate at the temperature $T_s = 39.6^\circ\text{C}$. Experimental data (■), fit by $N_w = a(t/t_F)^b$ with $a = 13.4$ and $b = -0.185$ (—). Inset : data plot in log-log scale.

Sefiane *et al.*¹² obtained for ethanol and methanol a linear decrease in the number of wave overtime for pinned drops. Explanations of the difference between these evolutions can be found in the difference of experimental conditions: in the thermal resistances of the substrates or in the triple-line dynamics (pinned or receding).

C. Geometrical and thermal influence

The influence of both geometrical and thermal parameters on the evaporation mechanisms has been investigated varying the initial wetting diameter and the substrate temperature. Figure 11(a) presents the evolution of the number of waves in log-log scale over one decade in the ordinate. The number of waves evolves with a power law for all cases. One can notice that the evolution of the number of waves is affected by these two parameters which are directly related to the driving force of these thermocapillary instabilities:

- At a fixed imposed substrate temperature, the number of waves increases with the drop size.
- At a fixed drop size, the number of waves increases with the increase of the substrate temperature.

Figure 11 (b) reveals that all data collapse using the following scaling:

$$N_w = a \left(\frac{d_0}{L_c} \right) \left(\frac{\Delta T}{T_s} \right) \left(\frac{t}{t_F} \right)^b. \quad (3)$$

The two coefficients obtained are $a = 101.7 \pm 2.9\%$ and $b = -0.196 \pm 5.8\%$ and are not a function of the wetting drop diameter and the temperature difference between the substrate and the atmosphere. This scaling law presented over one decade must be validated for other experimental conditions: different working fluids, experimental room conditions, substrate thermal properties. The temperature difference used in this scaling is global and maximizes the real temperature gradient along the liquid-vapor interface. Presently, this last difference is only qualitative since several improvements are under development on the infrared treatment to obtain this local data. With this real temperature difference, a better scaling of the data should be obtained in the future.

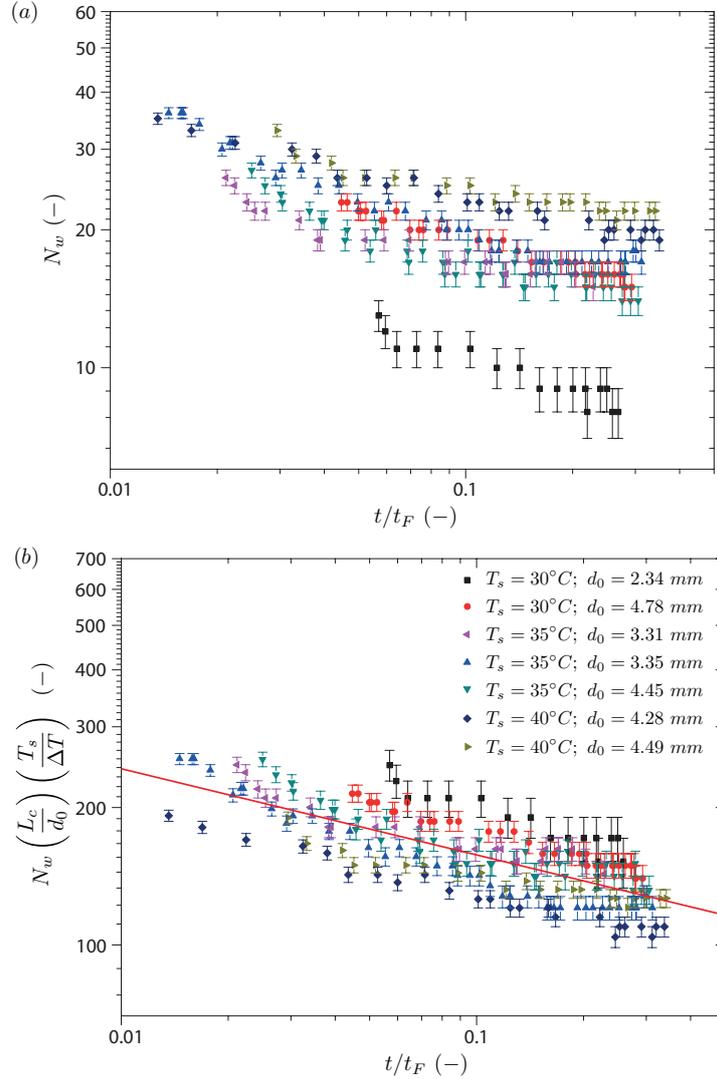


FIG. 11. (Color online) (a) Number of HTWs N_w versus the normalized time t/t_F for various initial wetting diameters and substrate temperatures in log-log scale. (b) Scaled number of waves evolution in log-log scale. Experimental data (different shade symbols (color online)), fit by $N_w = a(d_0/L_c)(\Delta T/T_s)(t/t_F)^b$ with $a = 101.7 \pm 2.9\%$ and $b = -0.196 \pm 5.8\%$ (-).

V. ENERGY TRANSPORT ANALYSIS

Figure 12(a) presents the evolution of the heat flow absorbed by the drop from the substrate P for various sizes of drop and substrate temperature. The different curves collapse using the Nusselt number N_u which compares the convection and the conduction effect on the energy transport. The wetting drop radius $R(t)$ is defined as the characteristic length scale of the problem. The Nusselt number of the drop N_u is defined below:

$$N_u(t) = \frac{H(t) \cdot R(t)}{\lambda} = \frac{Q(t) R(t)}{\Delta T \lambda} = \frac{2P(t)}{\pi d(t) \Delta T \lambda}, \quad (4)$$

where H is the heat transfer convection coefficient and λ is the heat conductivity. The drop evaporation is characterized by an almost constant Nusselt number of an average value of 1.7. The effect of PID

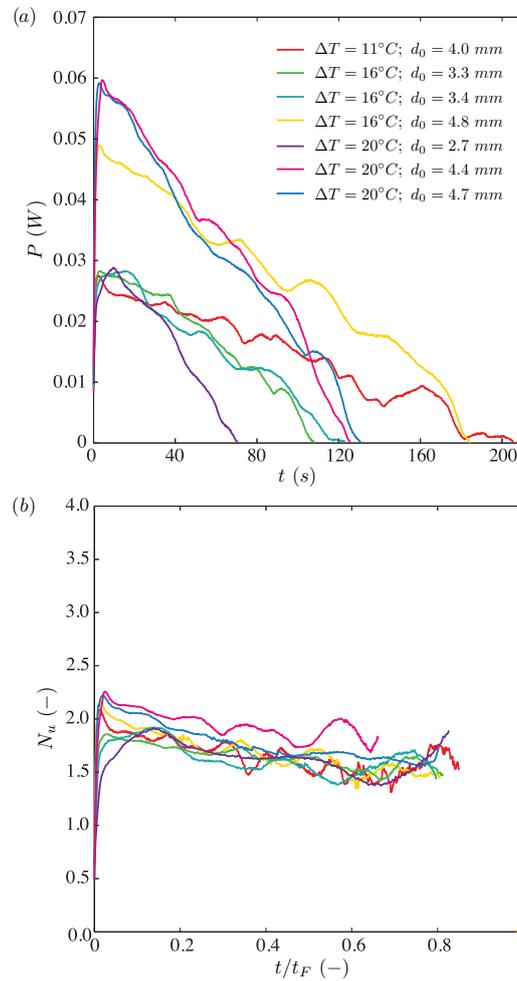


FIG. 12. (Color online) (a) Heat flow P versus the normalized time t/t_F for various temperature differences and initial wetting diameters (color online). (b) Nusselt number Nu versus the normalized time t/t_F .

regulation combined to a geometrical parameters extraction from one side where a non-uniform stick-slip behavior is observed induces a diffusion of the curves. However, the result highlights both importance of conduction and convection on the energy transport in an evaporating drop. Recently, Ghasemi and Ward²⁴ also revealed that thermal conduction and thermocapillary convection are active during water drop evaporation (buoyancy-driven convection was eliminated). However, from a local analysis, the dominant mode varies along the interface. Thus, the energy transport by thermocapillary convection is by far the larger mode of energy transport near the triple line; the region where most of the drop evaporation occurs.

VI. CONCLUSIONS

We developed an experimental setup in order to perform simultaneous thermal and fluid motion observations in an evaporating sessile drop. Using infrared and visible videos, a heat fluxmeter placed below the drop, the evaporation process was completely described based on a reference experiment. The existence of four main phases was observed, with in particular the spontaneous appearance of thermal traveling waves analyzed as hydrothermal waves at the first step of the evaporation. These

surface-tension-driven instabilities are due to the temperature gradient which develops at the free surface of the drop. During the drop evaporation, the number of waves decreases since the geometry and the free interface temperature gradient evolve. The internal wave dynamic and the number of waves evolution were studied and are influenced by geometrical parameters as well as the substrate temperature. The number of waves appears to follow a power law overtime. A scaling law on the number of these waves evolution was provided, completed with another scaling law on the energy transport. Indeed, based on our experimental observation, the evaporation of a drop is characterized by an almost constant drop Nusselt number of a value of 1.7 which highlights both the importance of conduction and convection in the energy transport in an evaporating drop.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank P. Cervetti, P. Lantoine, S. Martinez, and S. Noel for their technical support during the design of the experimental setup; L. Voglimacci for preliminary experiments; and F. Rigollet for fruitful discussions. Fundings from Agence Nationale de la Recherche (Project NanoSurf ANR-09-BLAN-0093-03) and Centre National d'Etudes Spatiales (grant "Sessile Drop Evaporation") are gratefully acknowledged.

- ¹J. C. Maxwell, *Diffusion Collected Scientific Paper* (Encyclopedia Britannica, Cambridge, 1877).
- ²I. Langmuir, "The evaporation of small sphere," *Phy. Rev.* **12**, 368 (1918).
- ³H. Y. Erbil, "Evaporation of pure liquid sessile and spherical suspended drops: A review," *Adv. Colloid Interface Sci.* **170**, 67 (2012).
- ⁴R. G. Picknett and R. Bexon, "The evaporation of sessile or pendant drops in still air," *J. Colloid Interface Sci.* **61**(2), 336 (1977).
- ⁵R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. A. Witten, "Contact line deposits in an evaporating drop," *Phy. Rev. E* **62**(1), 756 (2000).
- ⁶H. Hu and R. G. Larson, "Evaporation of a sessile droplet on a substrate," *J. Phy. Chem. B* **6**(106), 1334 (2002).
- ⁷H. Hu and R. G. Larson, "Analysis of the effects of Marangoni stresses on the microflow in an evaporating sessile droplet," *Langmuir* **21**, 3972 (2005).
- ⁸F. Girard, M. Antoni, and K. Sefiane, "On the effect of Marangoni flow on evaporation rates of heated water drops," *Langmuir* **24**, 9207 (2008).
- ⁹W. D. Ristenpart, P. G. Kim, C. Domingues, J. Wan, and H. A. Stone, "Influence of substrate conductivity on circulation reversal in evaporating drops," *Phy. Rev. Lett.* **99**, 234502 (2007).
- ¹⁰L. Y. Barash, T. P. Bigioni, V. M. Vinokur, and L. N. Shchur, "Evaporation and fluid dynamics of a sessile drop of capillary size," *Phys. Rev. E* **79**, 046301 (2009).
- ¹¹V. X. Nguyen and K. J. Stebe, "Patterning of small particles by a surfactant-enhanced Marangoni-Bénard instability," *Phy. Rev. Lett.* **88**, 164501 (2002).
- ¹²K. Sefiane, J. R. Moffat, O. K. Matar, and R. V. Craster, "Self-excited hydrothermal waves in evaporating sessile drops," *Appl. Phy. Lett.* **93**, 074103 (2008).
- ¹³M. K. Smith and S. H. Davis, "Instabilities of dynamic thermocapillary liquid layers," *J. Fluid Mech.* **132**, 119 (1983).
- ¹⁴N. Garnier, "Ondes non-linéaires à une et deux dimensions dans une mince couche de fluide," Ph.D. dissertation (Thèse de l'Université Denis Diderot, Paris 7, 2000).
- ¹⁵P. Kavehpour, B. Ovrnyn, and G. H. McKinley, "Evaporatively-driven Marangoni instabilities of volatile liquid films spreading on thermally conductive substrate," *Colloids Surf. A* **206**, 409 (2002).
- ¹⁶J. J. Hegseth, N. Rashidnia, and A. Chai, "Natural convection in droplet evaporation," *Phy. Rev. E* **54**(2), 1640 (1996).
- ¹⁷N. Zhang and D. F. Chao, "A new laser shadowgraphy method for measurements of dynamic contact angle and simultaneous flow visualization in a sessile drop," *Opt. Laser Technol.* **34**(3), 243 (2002).
- ¹⁸R. Savino and S. Fico, "Transient Marangoni convection in hanging evaporating drops," *Phys. Fluids* **16**(10), 3738 (2004).
- ¹⁹L. Tarozzi, A. Muscio, and P. Tartarini, "Experimental tests of dropwise cooling in infrared-transparent media," *Exp. Therm. Fluid Sci.* **31**, 857 (2007).
- ²⁰P. Tartarini, M. A. Corticelli, and L. Tarozzi, "Dropwise cooling: Experimental tests by infrared thermography," *Appl. Therm. Eng.* **29**(7), 1391 (2009).
- ²¹F. Girard, M. Antoni, and K. Sefiane, "Infrared thermography investigation of an evaporating sessile water droplet on heated substrates," *Langmuir* **26**(7), 4576 (2010).
- ²²D. Brutin, B. Sobac, F. Rigolet, and C. Le Niliot, "Infrared visualization of thermal motion inside a sessile drop deposited onto a heated surface," *Exp. Therm. Fluid Sci.* **35**(3), 521 (2011).
- ²³X. Xu, J. Luo, and D. Guo, "Criterion for reversal of thermal Marangoni flow in drying drops," *Langmuir* **26**, 1918 (2009).
- ²⁴H. Ghasemi and C. A. Ward, "Energy transport by thermocapillary convection during sessile water droplet evaporation," *Phys. Rev. Lett.* **105**, 136102 (2010).
- ²⁵K. Sefiane, A. Steichen, and R. Moffat, "On hydrothermal waves observed during evaporation of sessile droplets," *Colloids Surf. A* **365**, 95 (2010).
- ²⁶L. Grandas, C. Reynard, R. Santini, and L. Tadriss, "Experimental study of the evaporation of a sessile drop on a heat wall. Wetting influence," *Int. J. Therm. Sci.* **44**, 137 (2005).

- ²⁷N. Shahidzadeh-Bonn, S. Rafai, A. Azouni, and D. Bonn, "Evaporating droplets," *J. Fluid Mech.* **549**, 307 (2006).
- ²⁸B. Sobac and D. Brutin, "Triple-line behavior and wettability controlled by nanocoated substrates: Influence on sessile drop evaporation," *Langmuir* **27**, 14999 (2011).
- ²⁹R. H. Perry, D. W. Green, and J. O. Maloney, *Perrys Chemical Engineers' Handbook*, 7th ed. (McGraw-Hill, New York, 1999), Chap. 2, p. 370.
- ³⁰F. Girard, M. Antoni, S. Faure, and A. Stainchen, "Evaporation and marangoni driven convection in small heated water droplets," *Langmuir* **22**, 11085 (2006).

Annexe E

Pattern formation in drying drops of blood

David Brutin, Benjamin Sobac, Boris Loquet & José Sampol

Journal of fluid mechanics **667**, 85–95 (2011).

Pattern formation in drying drops of blood

D. BRUTIN¹†, B. SOBAC¹
B. LOQUET² AND J. SAMPOL³

¹Université de Provence, IUSTI UMR 6595 CNRS, 13453 Marseille, France

²Laboratoire d'Analyses Médicales Bio 13, 13013 Marseille, France

³UMR U608 INSERM, Faculté de Pharmacie, 13385 Marseille, France

(Received 5 August 2010; revised 24 September 2010; accepted 24 September 2010;
first published online 16 December 2010)

The drying of a drop of human blood exhibits coupled physical mechanisms, such as Marangoni flow, evaporation and wettability. The final stage of a whole blood drop evaporation reveals regular patterns with a good reproducibility for a healthy person. Other experiments on anaemic and hyperlipidaemic people were performed, and different patterns were revealed. The flow motion inside the blood drop is observed and analysed with the use of a digital camera: the influence of the red blood cells motion is revealed at the drop periphery as well as its consequences on the final stage of drying. The mechanisms which lead to the final pattern of the dried blood drops are presented and explained on the basis of fluid mechanics in conjunction with the principles of haematology. The blood drop evaporation process is evidenced to be driven only by Marangoni flow. The same axisymmetric pattern formation is observed, and can be forecast for different blood drop diameters. The evaporation mass flux can be predicted with a good agreement, assuming only the knowledge of the colloids mass concentration.

Key words: bioconvection, blood flow, colloids

1. Introduction

Several patterns can be observed in dried drops of a different nature. Coffee drops have been widely studied in the past by demonstrating the influence of colloids in the final pattern observed (Deegan *et al.* 1997). Regarding human blood serum (the clear portion of any liquid separated from its more solid elements), the dried drop of blood serum presents different patterns depending on the individual's health condition. The specific regular pattern characteristics of a healthy individual do not appear in a dried drop of the blood serum from a person with blood disease (Martusevich, Zimin & Bochkareva 2007; Shabalin & Shatokhina 2007).

Experimental observations of dried drops of biological fluids (except whole human blood) have been performed and published in medical journals. The drying process is not analysed in the literature; they only focus on the final pattern in order to differentiate healthy people from patients with diseases. The drying technique has been used to store samples in locations, where appropriate storage conditions are not available: field studies, third world countries, deserts, etc. (Zhuang *et al.* 1982). The method was used to detect hepatitis B infection in serum dried on filter paper. Also,

† Email address for correspondence: david.brutin@polytech.univ-mrs.fr

experimental observations of dried drops of serum have been performed (Yakhno 2008). The author identified the origin of the patterns observed in dried drops of serum from the phase transition (gellification) of proteins. A strong attachment of the dried serum due to a biological reaction of the protein with the glass plate of the microscope and salt crystallization were found in the dried drop, these phenomena have been explained.

Whole blood is a complex colloidal suspension which behaves like a non-Newtonian fluid. Since the colloids of blood have complicated shapes, the individual colloid behaviour is hardly predictable. Pozrikidis (2006) demonstrate the existence of a molecular adhesion component to explain the flipping behaviour of a platelet over a plane wall. Besides the flow around these colloids, the biochemistry is also present, the red blood cells (RBCs) evidence repulsive behaviour near a wall as they do in the human body to avoid the vessel obstruction. When drops of blood evaporate, all the colloids are carried by the flow motion inside the drop and interact. These interactions are governed by fluid mechanics, biology and chemistry. Any modification in the drop evaporation process can reveal a given disease, either an RBC-related disease for whole blood drop evaporation or another disease for serum drop evaporation.

Similar to those phenomena which we observe with whole blood are presented in the case of the desiccation of a colloidal suspension (Pauchard, Parisse & Alain 1999). Crack patterns formed by desiccation of a colloidal suspension in a sessile drop placed on a glass surface have been observed. Pauchard *et al.* (1999) demonstrate that the crack formation is related to the salinity of the suspension and interpreted the pattern obtained for large drops as buckling instability. The experimental observations with mica colloids in deionized water (Deegan 2000) were theoretical confirmed by Popov (2005).

The biological suspension used in this study is real human whole blood from which the coagulation protein (fibrinogen) has been removed. RBCs are observed thanks to the relative transparency of a thin layer of blood (less than 500 μm). In this paper, we will mainly present the dynamic of the process of evaporation using a top view visualization and the drop mass evolution during the drying process.

2. Materials and methods

2.1. Experimental set-up

An experimental set-up was designed to provide a complete geometric characterization of a posed drop of blood during its evaporation on a substrate. The drops were deposited on Bioblock glass plates. Environmental conditions (temperature, pressure, humidity) were recorded using a meteorological station. Evaporation took place in a parallelepipedic box measuring $100 \times 100 \times 150 \text{ mm}^3$ which remains covered during the whole duration of the experiment to avoid external flow perturbations. The box volume is not sufficient enough to saturate due to the generation of drop vapour phase. The image analysis was made by means of a Canon EOS 7d digital camera coupled with a $\times 1$ to $\times 5$ macro lens. This camera enabled us to obtain 5184×3456 pixels on an area of $22.3 \times 14.9 \text{ mm}^2$. With an enlargement of $\times 1$, the resolution was $4.30 \mu\text{m}$, and with the greatest enlargement of $\times 5$ the resolution was $0.86 \mu\text{m}$. For films with 30 images s^{-1} , spatial resolution had to be reduced to 1920 by 1080 pixels (full HD) with a pixel size of $2.30 \mu\text{m}$. This optical diagnosis allowed a visualization of the drop from above in enough detail for further analysis of specific areas. Drop evaporation was performed using a cold cathode back light at $5000 \pm 270 \text{ K}$ without any surrounding light to avoid reflection on the blood drop interface. The effect of the

density of light on the drying process was studied to avoid any biological or chemical disturbance of the phenomenon. To follow the drying process, the experiment is performed on a digital accurate weighting balance with a resolution of 10 μg up to 81 g (Mettler Toledo XS 205). The drop is deposited on a microscope glass substrate (5 g) and then the total mass of the set-up is recorded on a computer at 1 Hz.

2.2. Blood: biological and physical properties

Blood samples were taken in a nearby medical laboratory and stored in their original 10 μl sterile tubes (BD Vacutainer 9NC 0.109M) in a refrigerator at $+4^\circ\text{C}$, so that several experiments could be carried out at different times. Experiments were performed at any time from 1 h to 6 days after the sample was drawn, results for the same person remained almost the same showing that these storage conditions do not influence the main drying process. The blood used in this paper was taken from volunteers of whom some were in good health and others had a disease: anaemia (reduction below normal of the number of RBCs, quantity of haemoglobin or the volume of packed RBCs in the blood) or hyperlipidaemia (elevated blood lipids, particularly triglycerides, after carbohydrate ingestion). The biological fluid properties have been determined in order to correctly analyse the flow behaviour observed and the pattern formation. The whole blood and the serum have been analysed in terms of fluid viscosity using a Physica MCR 501 'Anton Paar' and the surface tension has been determined using the pendant drop method. At the same time, a full haematology and biochemistry analysis of the blood has been performed to obtain the blood characteristics in terms of composition (haematocrit, lipidaemic balance). The blood density varies slightly for different people in between 1020 and 1060 kg m^{-3} depending on the blood composition. Considering this small variation in density (less than 4%), one assumes a constant whole blood density of 1040 kg m^{-3} in this study. The blood rheology is obtained in the range of shear stresses from 0.1 to 100 s^{-1} and is given in (2.1) as

$$\tau = k\dot{\gamma}^n, \quad (2.1)$$

with n equal to 0.82 ± 0.01 and k is a constant. This is in agreement with typical results obtained, indicating that whole blood viscosity is driven by the RBCs concentration (the haematocrit) (Thieret 2008). For the blood serum, we obtain $n = 1.01 \pm 0.01$, which is more consistent with a Newtonian fluid. The blood serum does not contain micrometre-sized colloids, such as RBCs or WBCs, but only ions and proteins. Of the whole blood drop, 43.9% volume is RBCs based on haematological analysis. Mass-wise, 23.9% of whole blood is composed of colloids which will remain on the glass substrate at the end of the drying process. The main blood colloid distribution is as follows.

- (i) Erythrocytes (red blood cells) with 4.9×10^6 units mm^{-3} and a typical size of 8 μm represent 97% of the volume of colloids,
- (ii) Leukocytes (white blood cells) with 4.3×10^3 units mm^{-3} and a typical size of 15 μm represent 2% of the volume of colloids,
- (iii) Platelets with 2.4×10^5 units mm^{-3} and a typical size of 3 μm represent 1% of the volume of colloids.

For our analysis in §3, we will assume that the fluid is mainly composed of 8 μm diameter colloids at high concentration (about 45%). Whole blood also contains ions and proteins which represent 11.6% by mass of the final dried deposit (statistical values obtained for all experiments were performed using the same blood sample).

Substrate	θ_{blood}	θ_{serum}	θ_{water}
Glass without coating	$14.8^\circ \pm 16.2\%$	$9.5^\circ \pm 21.1\%$	–
Glass with PTFE coating	$140.0^\circ \pm 2.6\%$	$128.5^\circ \pm 2.9\%$	$143.6^\circ \pm 3.4\%$
Glass with epoxy coating	$84.9^\circ \pm 2.4\%$	$74.0^\circ \pm 2.7\%$	$88.1^\circ \pm 1.7\%$

TABLE 1. Drops of blood and serum contact angles (water contact angle on glass substrate are not measurable with sufficient accuracy).

The blood surface tension was measured using the pendant drop method with a capillary tube of 1 mm diameter. The exact capillary tube diameter was measured to an accuracy of 0.02 mm and blood drop mass was determined to be 10 μg using an electronic balance. This method gives a statistical value of $69.8 \text{ mN m}^{-1} \pm 4.6\%$ over 72 drops for the full blood and $58.8 \text{ mN m}^{-1} \pm 4.9\%$ over 24 drops for the serum. These values agree with the theoretical values found in the literature, and they indicate that full blood surface tension is very close to the value obtained for water, while serum surface tension is of a much lower value. Contact angles were determined using the sessile drop method where whole blood, serum and water were dropped onto three substrates: a microscope glass plate without any coating or with PTFE or epoxy coating, to confirm the surface tension measurements. The values obtained were close to the value obtained with pure ultra-filtered water as presented in table 1. Based on physical properties, the full blood used in this study is very close to water except for the fluid viscosity, which demonstrates non-Newtonian behaviour (thixotropic fluid).

3. Experiments

3.1. The pattern formation for healthy people

The different stages of blood drop evaporation are shown in figure 1. The initial drop diameter is 5.9 mm and the enlargement used is $\times 4.8$ to allow visualization of RBCs. The images for the film did not undergo any processing except for cropping as the original size of each picture was 5184 pixel \times 3456 pixel. However, due to the experimental protocol, the digital camera started taking pictures up to 3 min after the drop was placed on the plaque. Nevertheless, this delayed starting time was compensated and is $t = 0$ min. We present a film of the whole evaporation process online with a playing time which is seven times the real duration, the external drop diameter is 6.5 mm (supplementary movies available at journals.cambridge.org/film).

The evaporation/desiccation process can be divided into five stages which are detailed below. During the evaporation process, the drop is always pinned on the substrate. The total evaporation time for the case presented is 36 min and the durations of the stages are presented as a percentage of the total time of evaporation.

(i) Stage 1 (from 0–20 %): the RBCs move out from the centre of the drop to the desiccation line which recedes. A red deposit is observed at the edge of the drop. The measured receding speed of the desiccation line is $0.7 \mu\text{m s}^{-1}$.

(ii) Stage 2 (from 20 to 50 %): crystallization appears at the edge of the drop and propagates inwards. At the same time, the desiccation process continues from the edge towards the inside of the drop. A dark red torus is observed which demonstrates a different fluid composition. This torus contains a high concentration of RBCs. These cells are now clearly observed moving from the centre to the edge of the drop.

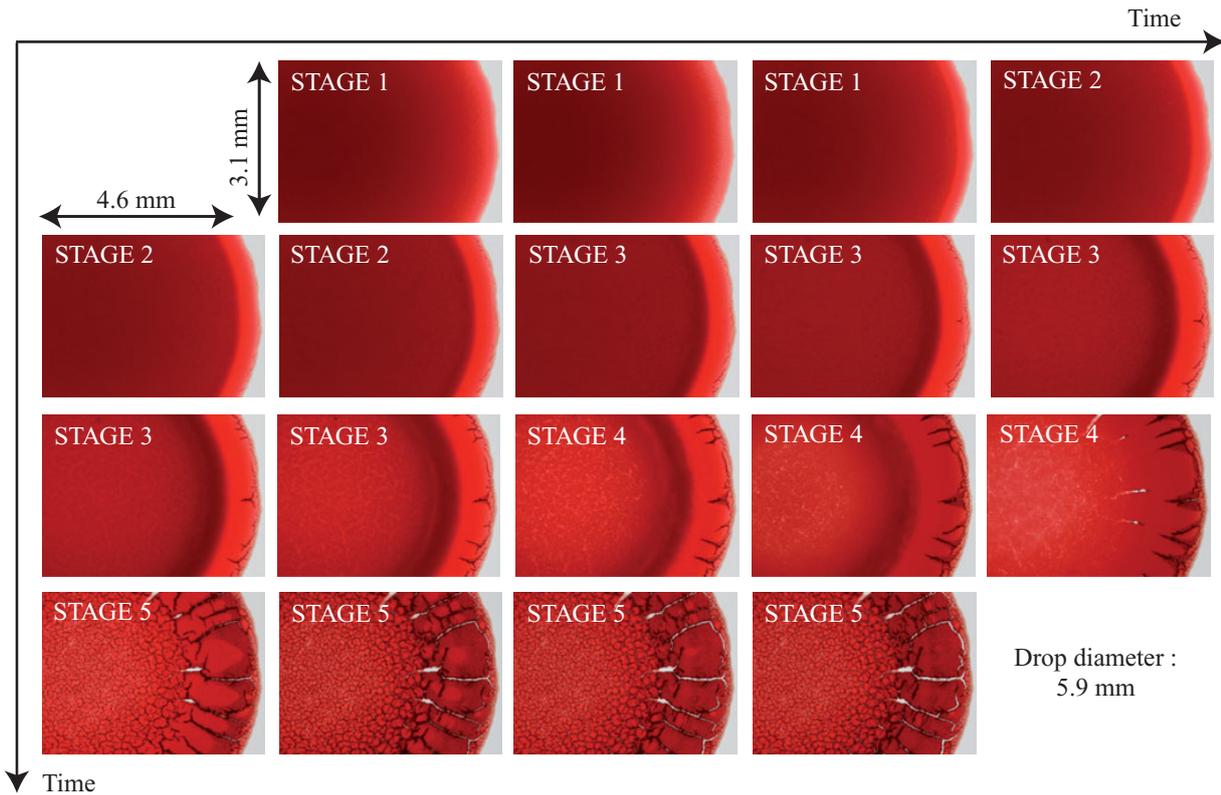


FIGURE 1. Mechanisms involved in a drying drop of blood from a healthy person (drop diameter, 5.9 mm; room temperature, 22°C; microscope glass substrate; 100 s between frames). A movie is provided online with a playing speed increased by 60. See figure 4 for a schematic cut view of the drop.

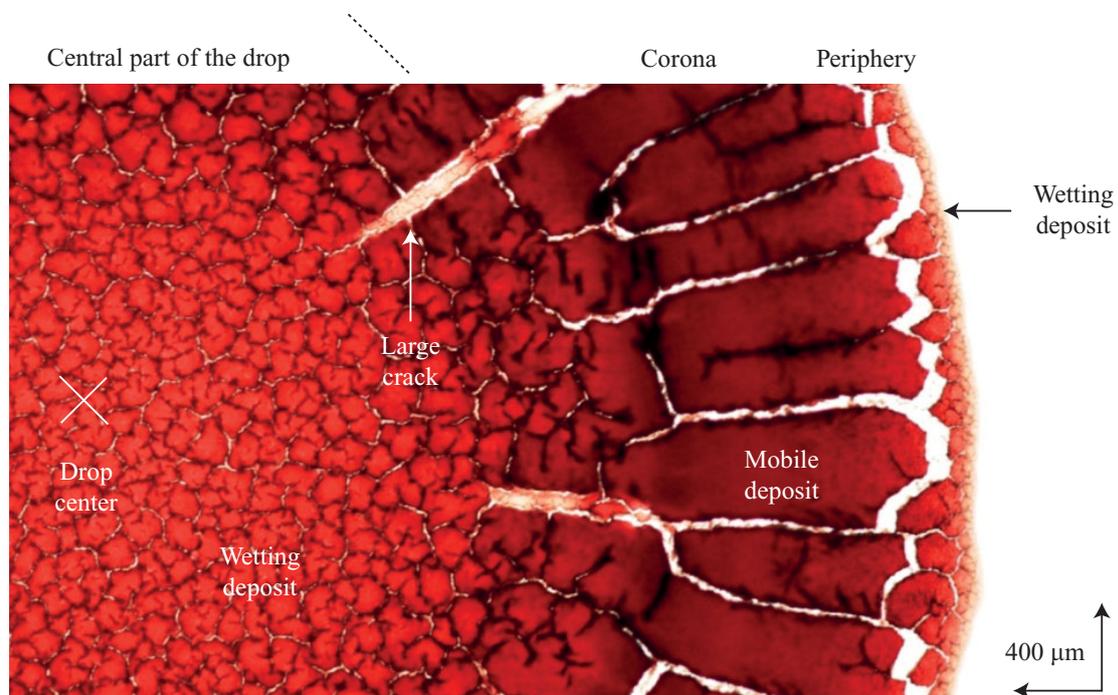


FIGURE 2. Closer view of patterns: different characteristic pattern sizes exist (drop diameter 5.9 mm; room temperature, 22°C; microscope glass substrate; field of view, 4.6 mm × 3.1 mm).

(iii) Stage 3 (from 50 to 70 %): the dark red torus desiccates rapidly and simultaneously the colour of the central part of the drop changes to an increasingly lighter red. The drop is almost totally desiccated and the first crack appears around the drop between the future corona and central part of the drop.

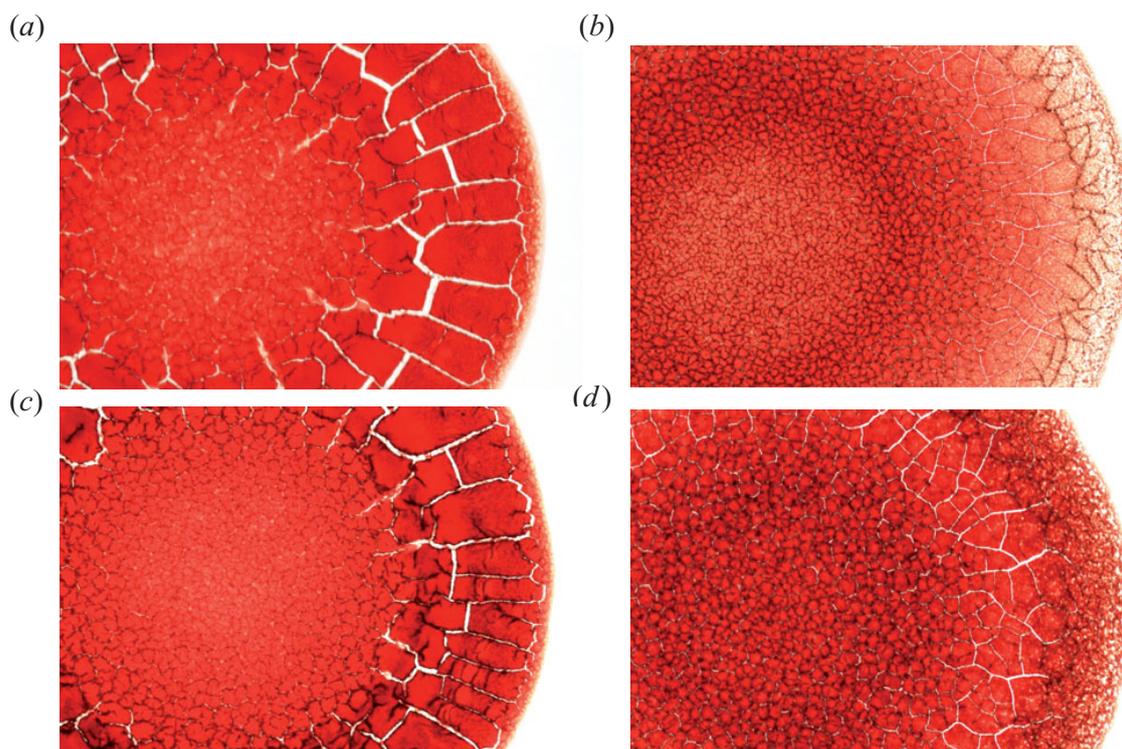


FIGURE 3. Four drops of blood: (a) sample from a 27-year-old woman in good health, (b) person with anaemia, (c) sample from a 31-year-old man in good health and (d) person with hyperlipidaemia.

(iv) Stage 4 (from 70 to 85 %): the central part of the drop desiccates producing much smaller plaques. Desiccation of the corona finishes and circular drying spots are observed around the corona.

(v) Stage 5 (from 85 to 100 %): the large plaques of the corona move slightly as soon as they are totally desiccated. This concludes the desiccation of the drop and no further changes are observed.

All patterns observed with dried drops of blood present similar characteristics: the central part of the drop, the wide mobile plaques of the corona with wide white cracks, and the fine periphery (figure 2). Whereas the central part of the drop and the fine periphery stick onto the glass plate due to the absence of RBCs, the corona is where mobile deposits form and these do not adhere to the substrate. The explanation of this wetting phenomenon lies in the proteins which exist on the RBCs (glycoproteins). The function of these proteins is to avoid wettability with a wall and, in particular, the internal wall of organs, veins.

At the beginning of drop evaporation, the fluid is homogeneous in colloids, this is why a thin periphery can dry on the glass plate. However, since Marangoni convection is occurring, the RBCs (and other heavy colloids) accumulate at the drop triple line, which is receding. The RBCs accumulate by Marangoni convection to form a solid deposit which will be called hereafter 'the corona'. The remaining fluid, which consists mainly of serum without heavy colloids, leads to typical small-sized patterns adhering to the glass substrate after its evaporation.

3.2. Repeatability and reliability about whole blood experiments

The pattern formation observed in drying drops of blood is totally different for individuals in good health and for those who have a disease. However, for healthy people, the patterns observed are quite similar and are presented in figure 3. They are as follows.

(i) Cases (a) and (c): case (a) is a 27-year-old woman and case (c) is a 31-year-old man, neither smokes or consumes alcohol on a regular basis. The results of drying drops of blood for these two cases reveal the same patterns which will be detailed in §4.

(ii) Case (b): the person is anaemic. The external part of the drop corona is very light-coloured compared to the central part; furthermore, the formation of dark lines is observed in this area and then the appearance of white lines in a central torus which corresponds to a non-wetting situation of the blood on the glass substrate. There are small-sized plaques on the central part of the drop.

(iii) Case (d): the person is hyperlipidaemic. The external part of the drop corona is thick and ‘greasy’. This external zone is followed by the formation of intermediate plaques with white lines which also demonstrate a non-wetting situation on the glass substrate. There are small-sized plaques on the central part of the drop.

4. Discussion

4.1. Physical mechanisms involved

Based on the biological and physical properties of blood obtained in the previous section, we can estimate the dominating forces. RBC speed can be measured using flow visualization and is determined to be $\sim 8 \mu\text{m s}^{-1}$. With the blood viscosity and density, we obtain a Reynolds number for the internal drop flow of $Re = \rho UD/\mu \approx 3 \times 10^{-3}$, where ρ is the whole blood density, U is the average speed estimated using a RBC displacement, D is the drop radius and μ is the blood viscosity. The capillary number which compares the viscous and the capillary forces is: $Ca = U\mu/\sigma \approx 1.1 \times 10^{-6}$, where σ is the blood surface tension. The Rouse number which compares the sedimentation fall velocity and the shear velocity is: $Ro = U_s/(k * \sqrt{\tau/\rho}) \approx 8.2 \times 10^{-5}$, where U_s is the sedimentation fall velocity (1 mm h^{-1} during the first hour) and k is the Von Kármán constant. Consequently, the flow inside the blood drop is driven only by Marangoni convection.

To confirm the different mechanisms involved in the drying process, we compared the evaporation mass flux of three drops: blood, serum and pure water on a glass substrate. The stages of the drops evaporation are all reported in figure 4, where it appears that the drying process is mainly driven by the Marangoni flow, since the blood and serum curves are in agreement with the pure water curve. The colloidal suspension curves (blood and serum) are corrected by dividing the evaporation mass flux by the real fluid mass concentration (which is 76.1 % for blood and 88.1 % for serum, water fluid mass concentration is 100 %, since we use pure distilled ultra-filtered water). Since the evaporation process is related to the fluid phase transition to vapour phase, the solid phase of the suspension is not of concern. One notices that when the blood drop is deposited on the glass substrate, the evaporation mass flux is slightly more important compared with the pure water case. Then this enhancement tends to disappear with time while the colloid concentration changes.

At the beginning of the experiment, the blood drop is deposited and its shape is hemispherical. The RBCs are homogeneously dispersed inside the drop which is about 0.5 mm in thickness and 6 mm in diameter. Marangoni flow is acting (see the supplementary movie), the RBCs movement from the inner of the drop to the periphery is clearly observed. The blood drop desiccates since the water contained in it is evaporating. At the same time due to Marangoni flow, the RBCs are accumulating at the drop periphery creating a layer of biological deposit (cellular components). From 50 % of evaporation time, the drop shape is no more classical with a central

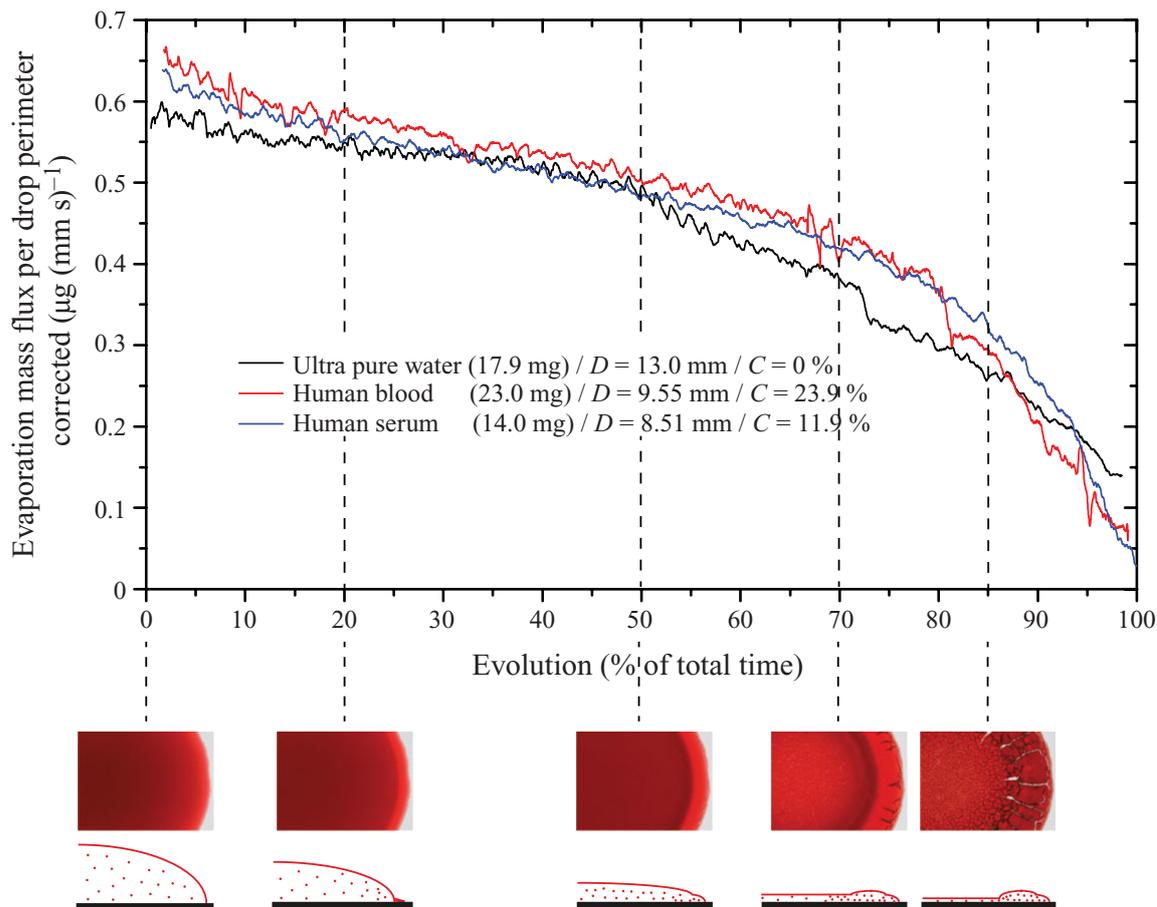


FIGURE 4. Evolution of the evaporation mass flux per drop perimeter: a correction for the solid mass fraction (C) is applied for blood and serum taking into account the real fluid mass under evaporation (room temperature, 29°C ; microscope glass substrate).

flat area. Marangoni flow is no longer possible and the remaining RBCs are trapped into the central area of the drop, while most of the cellular components have been deposited in the drop corona area. At 70 % of the total evaporation time, the central area of the drop starts to completely desiccate and evidences small-sized pattern formation. This last stage of the process is characterized by a sharp decrease of the evaporation mass flux, since the remaining water is that which is inside the RBCs. Finally, after 85 % of the total evaporation time, the RBCs which are just shells containing the haemoglobin, crack and free the remaining liquid which can evaporate. This leads to a typical cross-section deposit which can also be called a 'donut' shape.

The drying process behaviour based on the evaporation mass flow rate is not modified by the drop diameter as presented in figure 5. After this, the evaporation mass flux sharply decreases. This second dynamic is clearly related to the absence of convection, since the drop is now mainly a solid with a small amount of liquid remaining inside the red blood cells. The last stage of the drop evaporation consists of the red blood cells shell cracking, which releases the haemoglobin. This last stage of evaporation takes more time since the fluid has to migrate through the solid deposit, which does not wet the glass microscope plate.

As evidenced in figures 4 and 5, the evaporation dynamics can be scaled assuming that the blood is a colloidal suspension composed of pure water and 23.9 % by mass RBCs $8 \mu\text{m}$ in diameter and the serum as a colloidal suspension of pure water

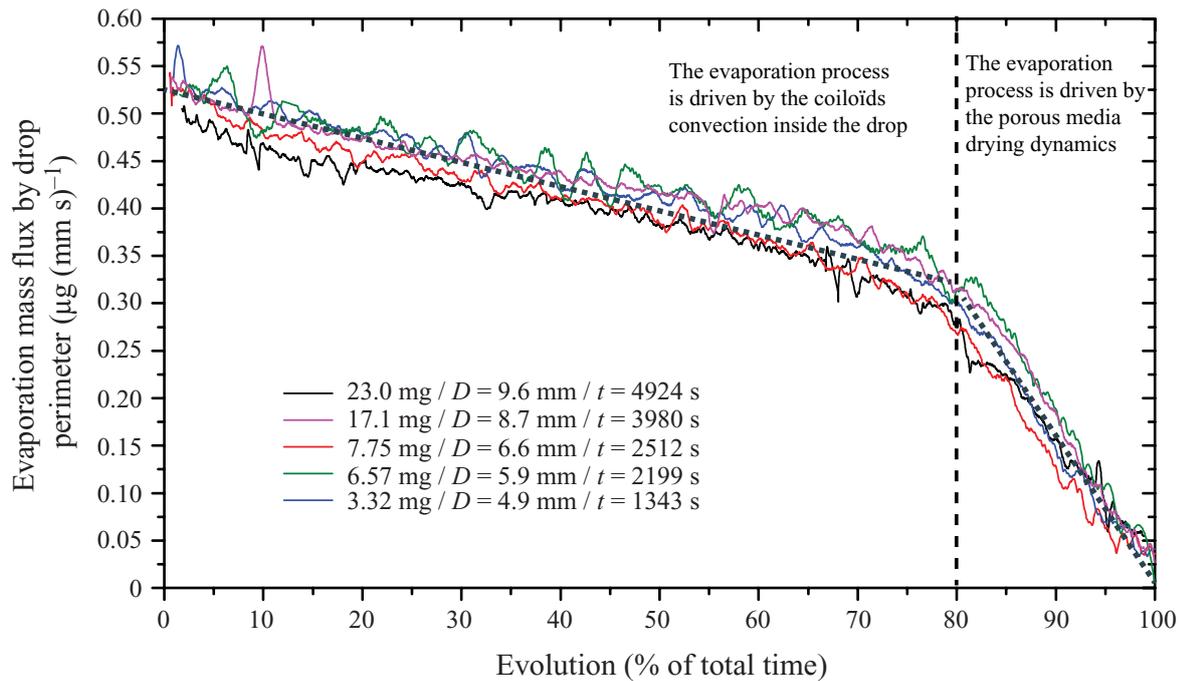


FIGURE 5. Evolution of the evaporation mass flux per drop perimeter for five blood drops. The blood comes from the same tube, thus the initial colloid concentration for each drop is identical (room temperature, 29°C ; microscope glass substrate; colloid mass concentration, $C = 23.9\%$).

and 11.9% by mass proteins $1\ \mu\text{m}$ in diameter. For several drop diameters of blood investigated, the same evaporation dynamics is observed like for pure water. Thus, the total evaporation time can be predicted based on the blood haematologic composition by comparison with pure water.

4.2. Axisymmetric pattern formation

Depending on the diameter, cracks can be observed as shown in figure 6, where we present drops with different diameters formed simultaneously from the same blood with the same experimental conditions. The drop with a diameter of $3.8\ \text{mm}$ shows no wide axisymmetric cracks, whereas the drop which is $5.4\ \text{mm}$ in diameter clearly shows periodic cracks around the corona. This cracking phenomenon is only observed above a critical diameter which for this case is $4.2\ \text{mm}$. The mechanical stresses inside the solid deposit desiccating can be advanced as the origin of this cracking. The formation of wide cracks is similar to the desiccation of drops of nanoparticles on glass plates studied by Pauchard, Abou & Sekimoto (2009) to which the RBCs in the present case may easily be compared. Pauchard *et al.* (2009) observed cracking which depended on the initial concentration and deformability of nanoparticles. In our study, the concentration and shape of RBCs can lead to the same consequences on the final patterns observed. The corona of the drop is mainly composed of RBCs which have been deposited by internal drop convection. Thus, the central part of the remaining blood is less and less rich in RBCs. After stage 4, the liquid remaining in the central area of the drop contains mainly proteins, white blood cells, blood platelets and a few amount of RBCs. All these elements present hydrophilic behaviour with glass and wet the substrate.

For small drops below a critical value, drop evaporation which is related to the volume to be dried, is much faster. For large drops with a diameter of more than $4.2\ \text{mm}$, evaporation takes place over 30 min and Marangoni convection observed

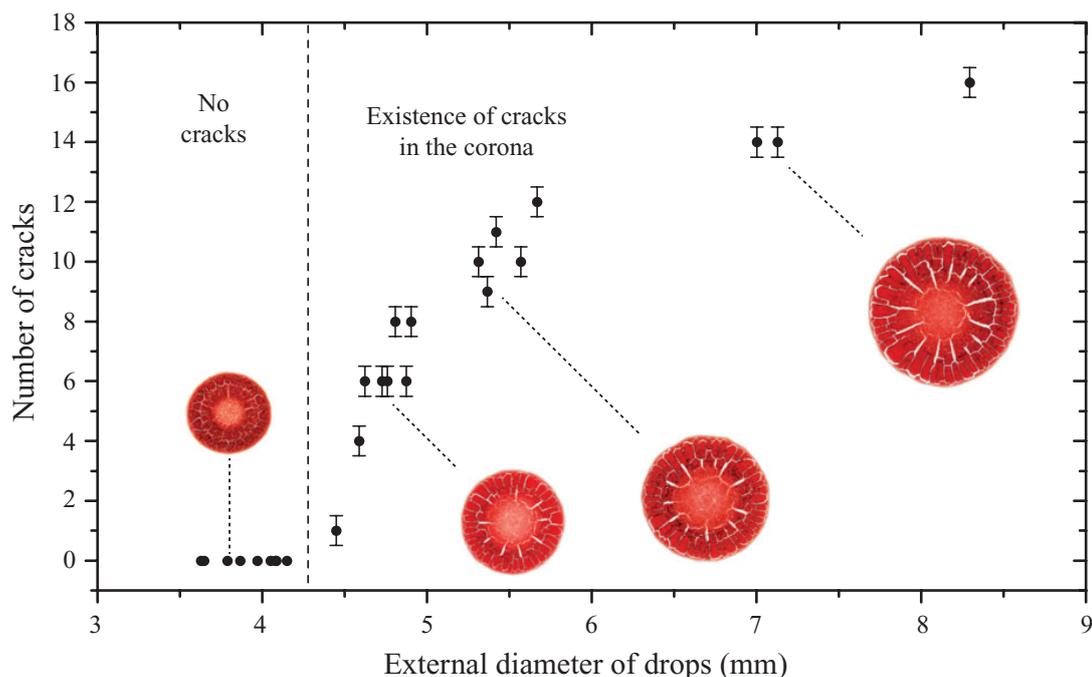


FIGURE 6. Dependency of the number of cracks in the corona on the external diameter of the drop (blood coming from the same tube taken from a healthy subject; microscope glass substrate; room temperature, 22°C; humidity, 47%).

through RBC motion is noticeable. RBCs accumulate at the edge of the drop. When the desiccation phenomenon occurs on the glass substrate, a decrease in volume is observed due to the large amount of water required. During the desiccation process, stress inside the solid deposit of desiccated blood built up and induced surface cracks periodically releasing the stress. Furthermore, the RBCs present at their surface proteins induce a hydrophobic behaviour with all materials. This is observed with glass. The dried RBCs at this position in the drop do not wet the substrate and reveal an hydrophobic behaviour. This enables a cracking phenomenon linked with the diameter of the drop, and consequently with the perimeter of the corona. For small drop perimeters, the stress inside the RBCs solid deposit is small compared with large drop diameters.

5. Concluding remarks

Observations of the Marangoni flow motion inside a drop of blood using a digital camera at a good resolution (about 2.3 μm) enable us to show that the motion of RBCs at the edge of the drop is the main mechanism of blood drop evaporation and deposition. The mechanisms involved in the blood drop evaporation are confirmed through the evaporation mass flux which is measured to be in agreement with a pure water drop evaporation. Other biological elements (white blood cells, proteins) are transported to the edge of the drop with the RBCs and contribute to the pattern formation through the deposit wettability with the substrate and mechanical properties. The blood evaporation dynamic can be predicted by a comparison with the pure fluid evaporation case corrected by the mass concentration in colloids. Totally different patterns are formed according to whether the person is healthy or suffers from anaemia or hyperlipidaemia. This is leading our research to correlate the pattern formation with blood diseases. An analysis of the corona of the drop reveals the presence of large solid plaques measuring several hundred micrometres which are

clearly visible for a normal individual, but are absent for someone with a disease. This simple, reliable and inexpensive indicator could be used for the diagnosis of blood diseases. The fluid mechanics involved in this real colloid suspension include convection of the main colloids (cellular components), but also evidences hydrophobic behaviour between the RBCs and the substrate, which modify the pattern observed after the drop has desiccated. An explanation for nonlinear evolution of the number of cracks with increasing diameter is currently being prepared, in conjunction with elements of solid mechanics.

The authors gratefully acknowledge the help with blood viscosity measurements and the fruitful discussions raised with F. Boyer.

Supplementary movies are available at journals.cambridge.org/flm.

REFERENCES

- DEEGAN, R. D. 2000 Pattern formation in drying drops. *Phys. Rev. E* **61**, 475–485.
- DEEGAN, R. D., BAKAJIN, O., DUPONT, T. F., HUBER, G., NAGEL, S. R. & WITTEN, T. A. 1997 Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature* **389**, 827–829.
- MARTUSEVICH, A. K., ZIMIN, Y. & BOCHKAREVA, A. 2007 Morphology of dried blood serum specimens of viral hepatitis. *Hepatitis Mon.* **7**, 207–210.
- PAUCHARD, L., ABOU, B. & SEKIMOTO, K. 2009 Influence of mechanical properties of nanoparticles on macrocrack formation. *Langmuir* **25**, 6672–6677.
- PAUCHARD, L., PARISSÉ, F. & ALAIN, C. 1999 Influence of salt content on crack patterns formed through colloidal suspension desiccation. *Phys. Rev. E* **59**, 3737–3740.
- POPOV, Y. O. 2005 Evaporative deposition patterns: spatial dimensions of the deposit. *Phys. Rev. E* **71**, 036313.
- POZRIKIDIS, C. 2006 Flipping of an adherent blood platelet over a substrate. *J. Fluid Mech.* **568**, 161–172.
- SHABALIN, V. N. & SHATOKHINA, S. N. 2007 Diagnostic markers in the structures of human biological liquids. *Singap. Med. J.* **48**, 440–446.
- THIERET, M. 2008 *Biology and Mechanics of Blood Flows – Part II: Mechanics and Medical Aspects*. Springer.
- YAKHNO, T. 2008 Salt-induced protein phase transitions in drying drops. *J. Colloid Interface Sci.* **318**, 225–230.
- ZHUANG, H., COULEPIS, A. G., LOCARNINI, S. A. & GUST, I. D. 1982 Detection of markers of hepatitis B infection in serum dried on to filter-paper: an application to field studies. *Bull. World Health Organ.* **60**, 783–787.

Annexe F

Structural and evaporative evolutions in desiccating sessile drops of blood

Benjamin Sobac & David Brutin

Physical Review E **84**, 011603 (2011).

Structural and evaporative evolutions in desiccating sessile drops of blood

B. Sobac* and D. Brutin

IUSTI, Aix-Marseille Université, UMR 6595 CNRS, Technopôle de Château-Gombert, 5 rue Enrico Fermi, 13453 Marseille, France

(Received 9 February 2011; revised manuscript received 23 May 2011; published 6 July 2011)

We report an experimental investigation of the drying of a deposited drop of whole blood. Flow motion, adhesion, gelation, and fracturation all occur during the evaporation of this complex matter, leading to a final typical pattern. Two distinct regimes of evaporation are highlighted: the first is driven by convection, diffusion, and gelation in a liquid phase, whereas the second, with a much slower rate of evaporation, is characterized by the mass transport of the liquid left over in the gellified biocomponent matter. A diffusion model of the drying process allows a prediction of the transition between these two regimes of evaporation. Moreover, the formation of cracks and other events occurring during the drying are examined and shown to be driven by critical solid mass concentrations.

DOI: [10.1103/PhysRevE.84.011603](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.84.011603)

PACS number(s): 68.03.-g, 82.70.Dd, 64.70.fm, 82.70.Gg

I. INTRODUCTION

The evaporation of a colloidal suspension is a very interesting system, allowing the formation of patterns. Early investigations conducted by Deegan *et al.* [1] revealed the formation of a ringlike pattern of the deposit along the triple line. They pointed out that an outward flow induced by the evaporation of the solvent transports the solute to the self-pinned edge, creating the so-called “coffee stain.” Since this work, several studies [2–5] have investigated fundamental mechanisms influencing deposition phenomena, such as the kinetics of evaporation, internal flow motions, or the triple line dynamic, in order to find a means to control the final pattern. For industrial applications, this is of capital importance in evaporative self-assembly techniques [6,7] or in printing and coating technologies [8,9].

However, when the concentration of solute near the surface reaches a critical value, a skin is formed which is considered a gel phase [10,11]. A sol-gel transition then occurs during the desiccation. This process, also called gelation, is characterized by a change of the rheological behavior with the appearance of a yield stress. The competition between the adhesion of the gel onto the substrate and the increasing internal stresses caused by evaporation leads to the formation of a different final pattern made up of cracks in order to release the excess of stored elastic energy [12,13]. Concentration, ionic strength, the presence of surfactant, the thickness of the system, deformability, and the size of particles are many parameters influencing this nonequilibrium pattern formation. The formation of cracks has mainly been studied in physical systems (polymeric and colloidal suspensions) but this mechanism has also been observed during the drying of biological fluids [14,15]. A regularly radial fracture structure is observed during the drying of bovine serum. A similar pattern has recently been observed for the first time with whole blood [16]. The flow motion induced by the evaporative solvent has been investigated. A capillary flow segregates and transports the cellular matter to the edge leading to a final half-doughnut shape.

In this article, we focus on the dynamics of evaporation and crack formation. Two main types of kinetics of evaporation

are reported due to the competition between evaporation and gelation. The transition of the evaporative kinetics is well predicted using a diffusion model. Finally, by observing the concentration of solid mass in the drop during the evaporative process, we demonstrate that crack nucleation is driven by a critical mass concentration of solid.

II. MATERIALS AND METHODS

An experimental setup was designed to provide a characterization of both the mass and geometry of a drop of whole blood deposited onto a microscope glass substrate during its evaporation. Environmental conditions (temperature, pressure, humidity) were recorded using a weather station. Evaporation took place in a parallelepipedic box measuring $100 \times 100 \times 150 \text{ mm}^3$ designed to avoid external flow perturbations. The volume was sufficient to preclude saturation of the atmosphere with the vapor generated. To monitor the drying process, the mass of the drop $m(t)$ was recorded using a digital high-precision balance with a resolution of $10 \mu\text{g}$ at 10 Hz (Mettler Toledo XS 205). Moreover, a simultaneous visualization from above was performed using a Canon EOS 7D digital camera fitted with a macro lens in order to follow the morphological evolution of the drop. The blood used in this study was human blood and came from the same donor. The fibrinogen protein was neutralized to avoid coagulation during the process. Blood is a complex fluid made up of a liquid phase (plasma) and of the cellular matter (red blood cells, white blood cells, platelets). The whole of these biocolloids are described in Table I in terms of quantities, sizes, and volumes. These components account for 43.9% of the drop volume based on a hematology analysis and 23.9% of the mass according to the mass of the deposit on the substrate at the end of the drying process. Physical properties of blood such as viscosity and surface tension had been determined previously [16]. A full cell numeration and biochemistry characterization were performed. Experiments for the set of drops presented here were performed within a period of 48 hours. The solid mass fraction $\phi_S(t)$ was deduced from the measurement of the mass using a biphasic constituent model. At a given time t , the total sample mass $m(t)$ is the sum of the solid m_S and the water m_w masses: $m(t) = m_S + m_w(t)$. The solid mass concentration is thus the ratio between the final dried mass m_S and the

*benjamin.sobac@polytech.univ-mrs.fr

TABLE I. Distribution of biocolloids inside the cellular component of blood [17].

Biocolloids	Typical quantity (units/mm ³)	Typical size (μm)	Volumic % of colloids
Red blood cells	4.9×10^6	8	97
White blood cells	4.3×10^3	15	2
Platelets	2.4×10^5	3	1

mass at a given time $m(t)$: $\phi_S(t) = m_S/m(t)$. The volumetric concentration cannot be used in the case of blood since blood cells are shells containing water which will be released during the drying.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The morphological evolution of a drying drop of blood is provided in Fig. 1. The drop was deposited onto the substrate and the edge was pinned throughout the drying process as shown by the constant wetting diameter. Indeed, in the case of biological fluids, proteins are adsorbed on the substrate leading to an anchoring of the triple line [18]. The evolutions of the drop mass and drying rate are presented in Fig. 2. An analysis of the kinetics of the drying rate reveals three different regimes, which are linked to physical processes. During the first regime, an outward flow induced by solvent evaporation is observed, which displaces biocolloids toward the edge of the drop [16]. This leads to a typical cross section of the deposit in the shape of a half-doughnut. Simultaneously, a gel-like skin phase forms at the edge and a gelation front moves inwards (see Fig. 1 at time τ_{C1}). This mechanism is clearly shown both in Fig. 2, with the nonlinear decrease of the mass indicating that another process (gelation) disturbs the pure evaporation of the liquid phase (see the dashed line, which refers to the drying time of a pinned drop of pure liquid τ_D), and in Fig. 1 at time τ_{C1} with the color contrast between the solid ring-like area (light red) and the fluid area (dark red). Considering the time for a red blood cell to radially move to the edge t_f and the time to sediment across the thickness t_s , the sedimentation process is negligible in this problem since $t_f/t_s \approx 0.2$ [16]. At the end of this first regime, the central area of the drop is still liquid while the drop edge is gellified. Then a transition regime is observed which is characterized by a sharp decrease in the drying rate and a rapid gelation of the center as shown by the shrinking of the fluid part between the τ_{C2} and τ_G images of Fig. 1. Similar transition behavior is usually observed during phase change transitions such as solidification. The last regime of drying is characterized by a very slow drying rate, which is explained by the evaporation of the remaining liquid in the gellified cellular matter.

The typical drying rates extracted from Fig. 2 are, respectively, $5.2 \mu\text{g/s}$ (12.3 mg in 2300 sec) for the first regime of evaporation and $0.092 \mu\text{g/s}$ (0.25 mg in 2700 sec) for the last regime of drying. The kinetics of evaporation of the last regime is about 56 times slower than the first, indicating a process that is only related to the evaporation of the liquid phase diffusing through the gellified porous media. Indeed, during the drying process, these biocolloids accumulate and are compacted, which traps liquid inside the solid matrix. Similar kinetics of evaporation has been revealed in suspension

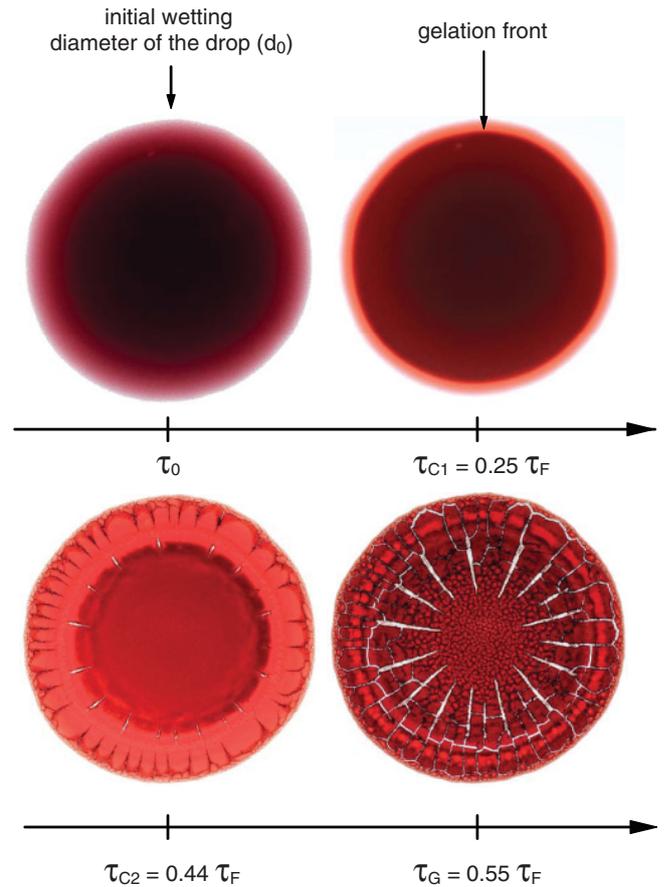


FIG. 1. (Color online) Structural evolution of the drop of blood: pictures taken simultaneously with the drop mass signal presented in Fig. 2 and showing the different stages of the drying of the drop of blood (initial drop mass m_0 : 17.30 mg, final dried drop mass m_S : 3.51 mg, wetting diameter d_0 : 8.60 mm, room temperature: 22.0 °C, humidity: 42%). The different times presented are defined, respectively, as follows: τ_0 deposit time, τ_{C1} first time of nucleation of radial cracks at the periphery, τ_{C2} time of nucleation of radial cracks at the center, τ_G gelation time, and τ_F total drying time.

films [13]. Our process clearly reveals a competition between evaporation and gelation. Considering the characteristic times of the problem, one can notice that the desiccation time τ_D is the same order of magnitude as the gelation time τ_G since the ratio $\tau_G/\tau_D \approx 1.25$. This is in agreement with the fact that a gelled foot builds up near the drop edge while the central part stays fluid at first and then recedes [2]. In the work of Pauchard *et al.* [2], with the same ratio of τ_G/τ_D , the authors evidence a buckling instability, as in their case the buckling time is shorter than the gelation time. For our situation, gelation continues in the central area of the drop, avoiding the development of buckling instability. The gelation time τ_G has been taken as the time at the end of the sol-gel transition. The desiccation time τ_D can be evaluated using the mean water flux evaporated per surface unit $w_E = -\frac{1}{S} \frac{dV}{dt}$, where S and V , respectively, are the free surface and the volume of the drop at a time t . In the situation where the wetting radius remains constant during the drying and considering a

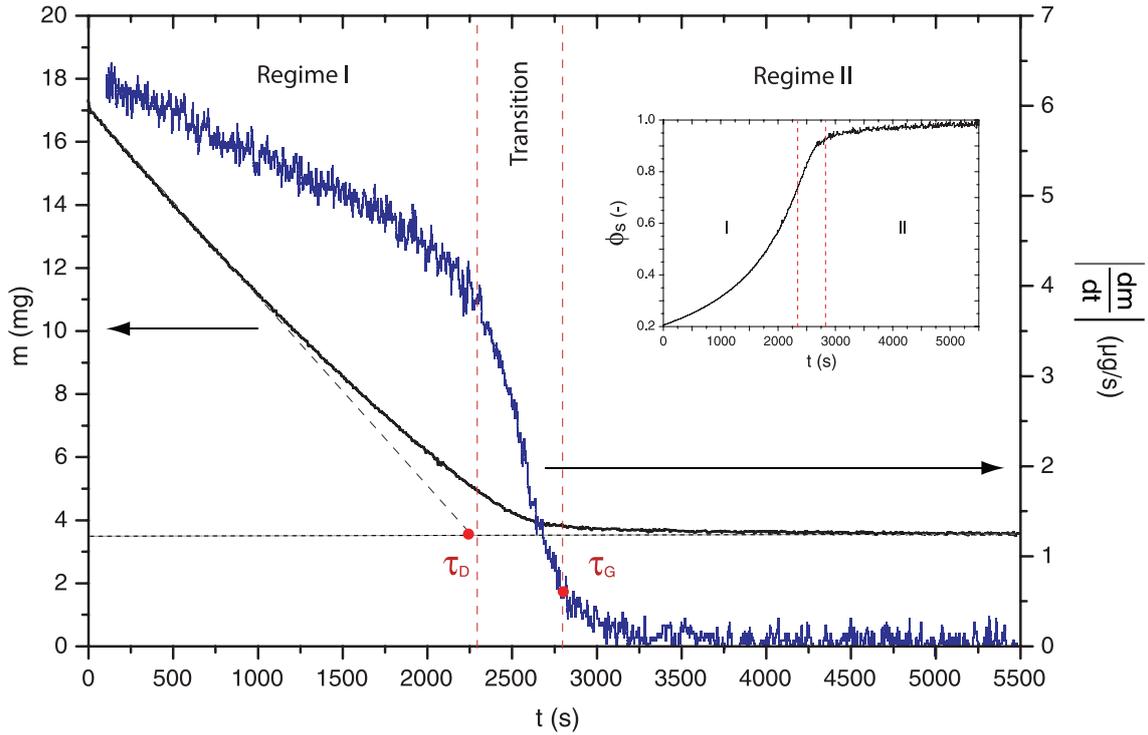


FIG. 2. (Color online) Evolution of mass m , drying rate $|dm/dt|$, and solid mass concentration ϕ_s (inset) for an drying drop of blood (same conditions as Fig. 1). Regime I: drying regime driven by convection, diffusion, and gelation. Regime II: drying regime only driven by diffusion.

spherical cap shape, the desiccation time is expressed: $\tau_D = \frac{V_0}{S_0} \frac{1}{w_E} = \frac{1}{6} \frac{(1-\cos\theta_0)(2+\cos\theta_0) R_0}{\sin\theta_0} \frac{R_0}{w_E}$, where the subscript 0 specifies that parameters are considered at the initial time. With the approximation of weak contact angles ($\theta_0 \approx 14.8^\circ$ [16]), the expression of the desiccation time can be simplified $\tau_D \approx \frac{\theta_0}{4} \frac{R_0}{w_E}$ and finally written

$$\tau_D \approx \frac{\theta_0}{4} \frac{\rho R_0 S_0}{\left(\frac{dm}{dt}\right)_{t=0}} \quad (1)$$

with ρ the density of the fluid. The obtained numerical value $\tau_D = 2.5 \times 10^3$ s fits with the experimental value extracted from Fig. 2 where $\tau_D = 2.3 \times 10^3$ s. As for the total time of evaporation τ_F , it is defined by a constant signal of the mass along with a null mean signal of the drying rate.

The influence of the drop mass on the evaporation process was investigated. Figure 3 provides dimensionless evolutions of the liquid mass evaporated $[m_0 - m(t)]/[m_0 - m_S]$ as a function of the dimensionless time t/τ_F for different initial drop masses. The proportion of the second regime of drying becomes bigger at the expense of the first regime with the increase of the drop mass. This can be explained by the increase of the gel deposit thickness, the wetting diameter evolving with the drop mass to the power of $1/3$ [see Eq. (2)]. Consequently, more water is trapped in the gellified cellular matter and the diffusion time through this porous media becomes longer.

In our experimental situations using a low-volatility fluid drying under natural conditions without heating, evaporation is limited by diffusion of water into air. Thus, a diffusion model was used to predict the time of drying transition, which also

corresponds to the gelation time τ_G . For blood as a working fluid and for the range of drop diameters, the contact angle is assumed to be constant at $\theta = 14.8^\circ$ [16]. Using the spherical cap shape assumption, it is thus possible theoretically to relate the drop diameter to the drop mass by

$$d_0 = K(\theta) m_0^{1/3} \quad (2)$$

with $K(\theta) = \left(\frac{24}{\rho\pi} \frac{\sin^3\theta}{(1-\cos\theta)^2(2+\cos\theta)}\right)^{1/3} = 0.331 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ kg}^{-1/3}$ (the fit of experimental data gives $0.323 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ kg}^{-1/3} \pm 0.75\%$). From the simplified version of Stefan's law, the total time of

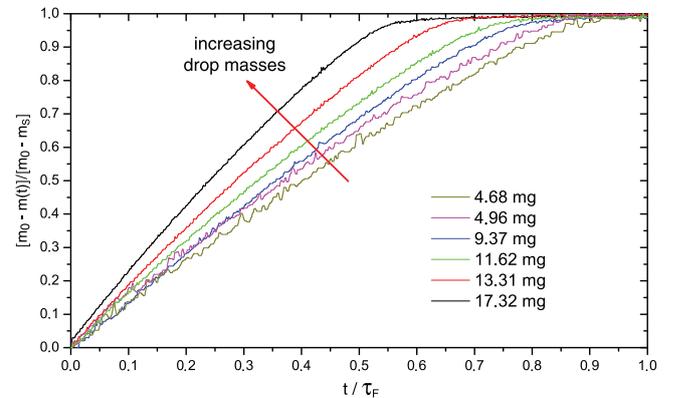


FIG. 3. (Color online) Evolution of the dimensionless liquid mass evaporated $[m_0 - m(t)]/[m_0 - m_S]$ for a range of drop masses: an indication of the proportion of each of the two evaporation regimes in the drying time.

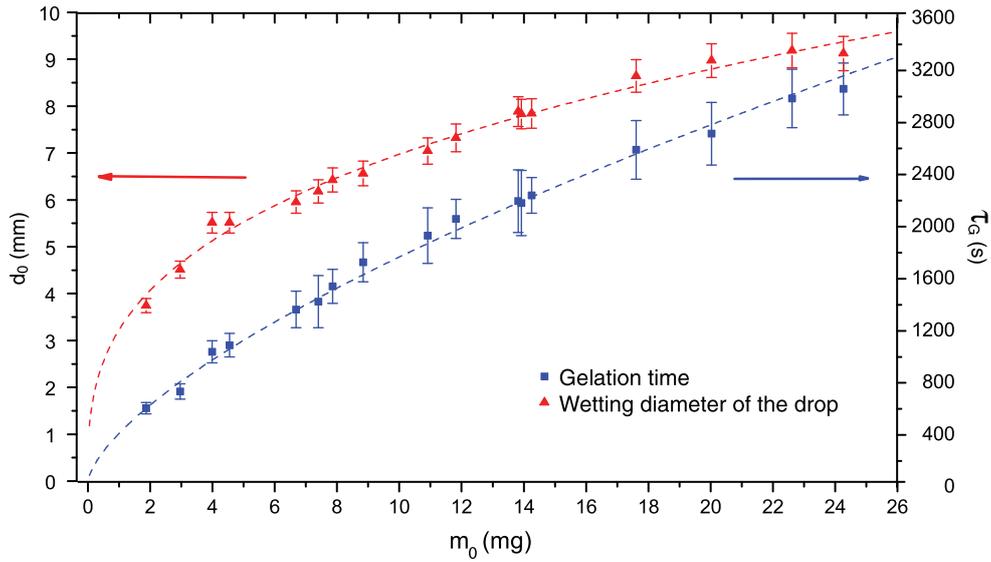


FIG. 4. (Color online) Variation of the gelation time τ_G and the wetting diameter of the drop of blood d_0 as a function of the initial blood drop mass m_0 : experimental results (points) and theoretical models (dashed lines) (room temperature = $23.1^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$, humidity varying between 7.0% and 26.5%).

evaporation (in seconds) based on the first regime driven by a convection, diffusion, and gelation mode is expressed by

$$\tau \approx \frac{4RT}{\pi \Delta P d_0} \frac{m_0}{D} \approx \frac{4RT}{\pi \Delta P K(\theta)} \frac{m_0^{2/3}}{D} \approx \left(\frac{2.036}{D} \right) m_0^{2/3} \quad (3)$$

with D the coefficient of diffusion, T the air temperature, R the gas constant, and ΔP the difference between the saturated pressure and the air pressure. The solute phase diffuses into the air during the first regime of evaporation with a diffusion coefficient that is extracted from our experimental results with the previous relation: $D_{C1} = 5.5 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$. This is in agreement with the two extreme cases: pure water diffusion into air ($D_{wa} = 2.19 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$) and diffusion through a colloidal gel made of stacked spheres ($D_{cg} = 5.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ [19]). Figure 4 summarizes both these experimental results and models. A good agreement is found with the experimental observations made for whole blood, which was shown to behave like a colloidal suspension. The last drying regime previously described can be clearly observed for heavy drops. However, for small drops this stage of evaporation is not easily noticeable although it does exist. Water diffuses through the desiccated cellular components at an evaporation rate that is 56 times slower during the second regime than during the first regime. Consequently, the diffusion coefficient for the second regime is $D_{C2} = D_{C1}/56 = 9.8 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. This second regime diffusion coefficient is in good agreement with the values obtained in the situation of colloidal gel diffusion into air [19] where the value is between 10^{-9} and $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

The structural evolution of a drying drop of blood is shown in Fig. 1 with a set of pictures. Several stages are observed and are described here for the case presented. As previously described, a gelled part builds up at the edge and extends inwards while the central fluid part shrinks progressively. Because of the competition between the ad-

hesion of the deposit onto the substrate, which limits the reorganization of the solid phase, and the evaporation of solvent, the internal stresses increase inside the matter. At a certain moment, this internal stress is too great and regularly spaced radial fractures appear so as to release mechanical energy. The first cracks form at the gel periphery after 25% of the total time of evaporation τ_{C1} . Then, secondary radial cracks appears at the center at 44% of the evaporation time τ_{C2} . During the drying, cracks propagate toward the center and become wider. At the time τ_G , the drop is almost dried. This pattern is explained by the presence of orthoradial stress, which is a consequence of the adhering ring of gelled blood around the fluid central area [2].

Considering the solid mass fraction during desiccation, experiments reveal that crack formation, as other steps, appears at a critical mass concentration of solid whatever the initial drop mass. The results are summarized in Table II. The first mechanical crack of the dried cellular matter at the periphery is observed at 29.6%, while the other central radial cracks nucleate at 65.4%. These cracks propagate inward as stretch by the motion of the gelation front. The transition to the last regime of evaporation occurs at a critical concentration of 88.3%. At this time, almost all the liquid has been evaporated. The remaining 11.7% is trapped inside the cellular components

TABLE II. Solid mass concentration threshold ϕ_S^* observed for different events for the same blood (17 drops studied ranging from 1.9 to 24.3 mg).

Event	t	ϕ_S^*	$\Delta\phi_S^*$
Appearance of 1st radial cracks (periphery)	τ_{C1}	29.6%	3.4%
Appearance of central radial cracks	τ_{C2}	65.4%	5.0%
Drying regime transition	τ_G	88.3%	4.8%

gellified onto the substrate and dries slowly until the end of the evaporation.

IV. CONCLUSION

Two regimes of evaporation are clearly evidenced during the drying of drops of blood. After a first stage mainly driven by convection, diffusion, and gelation, a transition phase occurs with the complete gelation of the system. Then, a second regime appears, which is only diffusive. The transition is correctly predicted by means of a model of diffusion through

the liquid evaporating into the air. Finally, during the drying, cracks nucleate and propagate, leading to the formation of a typical regularly spaced radial pattern. By observing the concentration of solid mass in the drop during drying, we observe that fractures' formation occurs at a critical mass concentration of solid.

ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank F. Boyer, B. Loquet, and J. Sampil for useful discussions.

-
- [1] R. D. Deegan, *Nature* **389**, 827 (1997).
 - [2] L. Pauchard, F. Parisse, and C. Allain, *Phys. Rev. E* **59**, 3737 (1999).
 - [3] V. X. Nguyen and K. J. Stebe, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 164501 (2002).
 - [4] L. V. Govor, G. Reiter, J. Parisi, and G. H. Bauer, *Phys. Rev. E* **69**, 061609 (2004).
 - [5] Y. O. Popov, *Phys. Rev. E* **71**, 036313 (2005).
 - [6] T. P. Bigioni, X.-M. Lin, T. T. Nguyen, E. I. Corwin, T. A. Witten, and H. M. Jaeger, *Nat. Mater.* **5**, 265 (2006).
 - [7] V. H. Chhasatia, A. S. Joshi, and Y. Sun, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 231909 (2010).
 - [8] A. S. Joshi and Y. Sun, *IEEE Journal of Display Technology* **6**, 579 (2010).
 - [9] S. Biswas, S. Gawande, V. Bromberg, and Y. Sun, *J. Solar Energy Engineering* **132**, 021010 (2010).
 - [10] T. Okuzono, K. Ozawa, and M. Doi, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 136103 (2006).
 - [11] T. Okuzono and M. Kobayashi, and M. Doi, *Phys. Rev. E* **80**, 021603 (2009).
 - [12] C. Allain and L. Limat, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2981 (1995).
 - [13] L. Pauchard, B. Abou, and K. Sekimoto, *Langmuir* **25**, 6672 (2009).
 - [14] T. Yakhno, *J. Colloid Interface Sci.* **318**, 225 (2008).
 - [15] C.C. Annarelli, J. Fornazero, J. Bert, and J. Colombani, *Eur. Phys. J. E* **5**, 599 (2001).
 - [16] D. Brutin, B. Sobac, B. Loquet, and J. Sampil, *J. Fluid Mech.* **667**, 85 (2011).
 - [17] M. Thieret, *Biology and Mechanics of Blood Flows—Part II: Mechanics and Medical Aspects* (Springer, New York, 2008).
 - [18] Y. Y. Tarasevich and D. M. Pravoslavnova, *Eur. Phys. J. E* **22**, 311 (2007).
 - [19] L. Pauchard and C. Allain, *Phys. Rev. E* **68**, 052801 (2003).

Annexe G

Influence of substrate nature on the evaporation of a sessile drop of blood

David Brutin, Benjamin Sobac & Céline Nicloux

Journal of Heat Transfer **134**, 061101 (2012).

Influence of Substrate Nature on the Evaporation of a Sessile Drop of Blood

David Brutin¹

e-mail: david.brutin@polytech.univ-mrs.fr

Benjamin Sobac

Aix-Marseille University,
IUSTI UMR 7343 CNRS,
Marseilles 13013, France

Céline Nicloux

Institut de Recherche Criminelle
de la Gendarmerie Nationale,
IRCGN-DCIH-DATO,
Rosny sous Bois 93110, France

We fully characterize the natural evaporation of human drops of blood from substrates and substrate-dependent behavior. The heat flux adsorbed by the drops for evaporation is measured by means of a heat flux meter. A side-view measurement enables access to the drop contact angle, wetting diameter, and initial height. A top-view camera allows for the monitoring of the drying regime (deposition, gelation, and fracturation). This directly measured heat flux is related to the evaporative mass flux obtained from the mass of the drop, and the two show good agreement. Both types of measurements indicate that regardless of the substrate type, there is first a linearly decreasing regime of evaporation when the drop is mostly liquid and a second regime characterized by a sharp decrease. We show that the evaporation dynamics are influenced by the substrate's wettability but not by the substrate's thermal diffusivity. The different regimes of evaporation exhibited by glass and metallic substrates are explained in terms of evaporation fluxes at the drop surface. In the case of wetting drops (below 40 deg), the evaporation flux is very important along the drop periphery and decreases across the interface, whereas in the case of nonwetting drops (about 90 deg), the evaporation flux is almost uniform across the droplet's surface. We show that these different evaporation fluxes strongly influence the drying behavior. In the case of metallic substrates, this enables the formation of a uniform "glassy skin" around the droplet surface and, in the case of glass substrates, the formation a skin along the drop periphery with an inward gelation front. This behavior is analyzed in terms of the competition between the drying time and the gel formation time. Unstable drop surfaces were observed at high initial contact angles and are very similar to those of polymer drops. [DOI: 10.1115/1.4006033]

Keywords: bloodstain, wettability, phase change, forensic investigations

1 Introduction

Sessile drop evaporation is currently a widely researched field in the scientific community. The numerous applications for cooling, combustion, fire safety, paintings, coatings, printings, microelectronics, DNA analysis, disease diagnosis, and even forensic investigation are well documented. The scientific community has naturally divided the subject into several topics depending on the target fluid's nature—pure fluid, nanofluid, complex fluid or biological fluid, or the type of evaporation exhibited by the fluid—natural or forced. For colloidal drops, pattern formation after evaporation is also of great interest. Depending on a colloid's particle size (microparticles or nanoparticles), the observations and the droplet evaporation dynamics are different.

There are only a few papers in the literature that address the evaporation of sessile drops of biological fluids. See Table 1 for papers about colloidal sessile drop evaporation. Whole blood has rarely been studied as the target fluid for sessile drop evaporation, though drops of serum have generated several publications [1]. The studies on drops of serum mainly focus on pattern formation rather than heat transfer. The literature reveals that drops of biological fluids can be understood within the framework of natural evaporation. Few authors record the ambient temperature and moisture level during evaporation. These two parameters are fundamental in studying biological fluids because the fluid phase that evaporates is water. Experiments performed under ambient hu-

midity levels of 10% or 40% will completely change the rate of evaporation. With a room temperature of 23°C and atmospheric pressure of 1013.25 hPa, Stefan's law can be simplified and indicates that the rate of evaporation by diffusion is proportional to the difference between the associated saturation and vapor pressures. At 10% humidity, the evaporation rate is 50% higher than that at 40% humidity. Consequently, the time of evaporation will decrease sharply, and the flow motion inside the drop will certainly be modified as well. This is a critical point that needs to be addressed by researchers in the future to allow for quantitative comparisons.

To understand the evaporation of drops of biological fluids, studying drops of colloids composed of either microparticles or nanoparticles is a good way to begin distinguishing the role of biology from the roles of other physical mechanisms that are potentially involved, such as fluid mechanics, solid mechanics, and chemistry. The pattern formation observed for drops of blood is very similar to that observed by Pauchard et al. [2] for colloidal drop evaporation, regardless of the fracturation of cracks or evaporation dynamics. The authors studied the crack patterns formed by the desiccation of a colloidal suspension in a sessile drop placed on a glass surface. They show that crack formation is related to the salt concentration of the suspension and explain that for large drops, the patterns can be attributed to buckling instability. The experimental observations of mica-colloids in deionized water made by Deegan in 2000 [3] were theoretically confirmed by Popov in 2005 [4].

The drying mechanics of drops of whole blood are of interest for forensic investigation. Several substrates are encountered, and gravitational droplets induce different wettabilities depending on the nature and roughness of a given substrate. Figure 1 shows

¹Corresponding author.

Contributed by the Heat Transfer Division of ASME for publication in the JOURNAL OF HEAT TRANSFER. Manuscript received March 21, 2011; final manuscript received December 6, 2011; published online May 8, 2012. Assoc. Editor: Franz-Josef Kahlen.

Table 1 Literature concerning the evaporation of drops of blood and drops of colloids

References	Fluid used	Substrate	Comment
Zhuang et al. [11]	Blood serum	Filter paper	Use of dried serum on paper substrates
Pauchard et al. [2]	Silica sols of 15 nm	–	Influence of salt content on crack patterns
Deegan [3]	Mica-colloids in water	Glass	Colloid accumulation at the edge of the droplet
Popov [4]	0.1 to 1 μm colloids	–	Model to create controlled deposition patterns
Pauchard [12]	Colloidal gel	Glass	Adhering region circular for thick gel layers
Yakhno [13]	Blood serum	Glass	Salt crystallization and protein glass transition
Tarasevich and Pravoslavnova [14]	Biological fluids	–	Modeling with diffusion and convection
Pauchard et al. [15]	Nanolatex spheres of 30 nm	Glass	Evaporation of gel layers evidence three regimes
Brutin et al. [1]	Whole blood	Glass	Pattern formation in drying drops of blood

examples of drops of blood deposited on different substrates, demonstrating the different possible droplet shapes encountered. Of course, forensics is mostly concerned with drop impact rather than deposition; however, the wettability issues associated with the two are the same. Even in the case of drop impact, a hydrophobic or super-hydrophobic substrate will modify the drop shape and thus the final dried pattern. From a general forensics point of view, this work can help to determine several parameters that are presently unknown in crime scenes. It may also enable us to obtain more precise results in investigating a bloody scene featuring drying drops or layers of blood, given the ambient temperature and humidity.

The transfer of heat from a substrate to a biological or colloidal drop has never been studied. The evaporation of a drop requires energy for the phase change, which is pumped into the substrate or into the surrounding air. Depending on the substrate's thermal properties, the evaporation dynamics could be different. This is the main topic of this study. We want to investigate this point and establish the difference between the role of drop wettability on the substrate and the role of the thermal diffusivity of the substrate. To this end, we will use different substrate types and perform a full geometric and thermal characterization of drops during evaporation.

2 Materials and Methods

2.1 Mass Evolution Measurements. An experimental setup was designed to provide the complete geometric characterization of a drop of blood during its evaporation. Drops were deposited on Bioblock glass substrates. The environmental conditions (temperature, pressure, and humidity) were recorded using a meteorological station. Evaporation took place in a parallelepiped box measuring $100 \times 100 \times 150 \text{ mm}^3$, which remained covered during the experiment to avoid external flow perturbation. The evaporation box was partially opened on the top and the sides were not hermetically sealed to allow the humidity to equilibrate between the inside and outside of the box. This configuration protected the drying drop from surrounding convection.

Visual monitoring was performed using a Canon EOS 7D digital camera coupled with a $1 \times -5 \times$ macrolens. This camera enabled us to obtain images measuring 5184×3456 pixels on a chip area measuring $22.3 \times 14.9 \text{ mm}^2$. At a magnification of $1 \times$, the resolution was $4.30 \mu\text{m}$, and with the greatest magnification of $5 \times$, the resolution was $0.86 \mu\text{m}$. To film at 30 images per second,

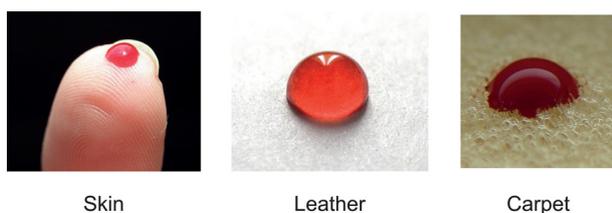


Fig. 1 Drops of blood on different substrate types

the spatial resolution had to be reduced to 1920×1080 pixels (full high definition) with a pixel size of $2.30 \mu\text{m}$ (at $1 \times$). This allowed for the visualization of drops from above with sufficient detail for further analysis of specific areas.

Drops were illuminated by a cold cathode backlight at $5000 \text{ K} \pm 270 \text{ K}$ (StockerYale ML-0405) without any surrounding light to avoid reflection at the blood drop surface. The cold light provided homogeneous illumination without heating the drop and was placed 100 mm from the drop. The effect of the light intensity on the drying process was studied to avoid any biological or chemical disturbance of the phenomenon. To follow the drying process, the experiment was performed on a digital weighing balance with a resolution ranging from $10 \mu\text{g}$ to 81 g (Mettler Toledo XS 205). Drops were deposited on a microscope glass substrate (5 g); then, the total mass of the setup was recorded on a computer at 1 Hz. The detailed explanations of all data/characteristics which can be obtained doing the experiments (drop base diameter, drop wet diameter over time, drop mass evolution, drop initial and final mass, drop diffusing drying time, etc.), are fully detailed in recent publications [1].

2.2 Heat Flux Measurements. The entire experimental setup is presented in Fig. 2. It includes a heating control support where the drop was placed. The entire device was placed in an experimental test cell to avoid perturbation from natural convection. The test cell contained instrumentation dedicated to thermal measurements (temperature and heat flux). For all experiments presented in the manuscript, evaporation occurred under atmospheric conditions ($P = 1005 \text{ hPa} \pm 3 \text{ hPa}$, $T = 24.5^\circ\text{C} \pm 1.2^\circ\text{C}$ and $26\% \pm 2\%$), and the drops were observed using digital cameras. The environmental conditions (temperature, pressure, and humidity) were recorded.

The uncertainty on the heat flux due to the voltage measurement and the calibration method is 0.5 mW. The calibration of the heat flux measurement is done by studying the evaporation of an ethanol droplet on a rough substrate to pin the triple line. Thus, the drop diameter is constant, the height decreases linearly, and consequently the mass decreases linearly too. The mass flow rate is the slope of the mass evolution. By multiplying the mass flow rate by the phase-change enthalpy, we find the power pumped by the drop. This method is used as a calibration of the heat flux meter [5]. Since all drops of blood evaporate at ambient conditions, the diffusion is the limit phenomena driving the evaporation [6].

The substrate was a complex sandwich composed mainly of a cylindrical block of aluminum 10 mm in diameter by 8 mm in length. A heat flux meter located above the aluminum cylinder allowed us to determine the power absorbed by the drops from the substrate during evaporation. The latter was covered with a sheet of glass, aluminum, or gold nanocoated glass. More details about the heat flux meter can be obtained in Brutin et al. [7].

2.3 Blood Biological and Physical Properties. Blood samples were taken in a nearby medical laboratory and stored in their original $10\text{-}\mu\text{l}$ sterile tubes (BD Vacutainer 9NC 0.109M) in a refrigerator at $+4^\circ\text{C}$ so that several experiments could be

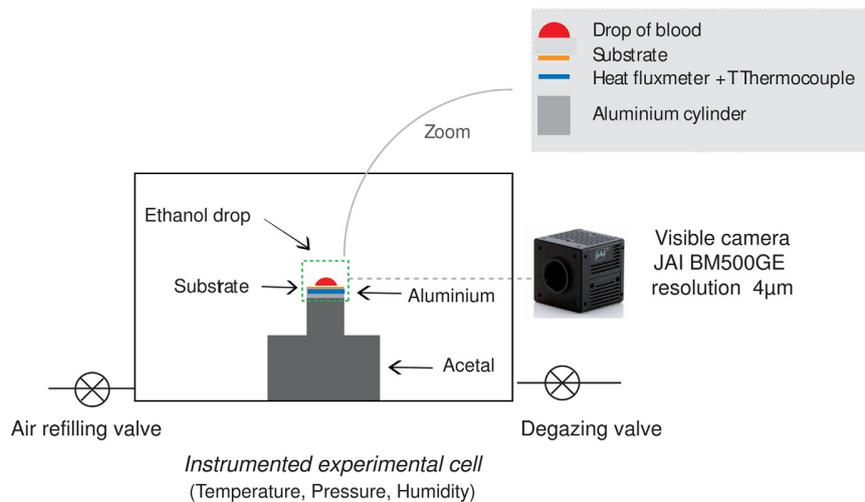


Fig. 2 Schematic of the experimental setup used for heat transfer measurements

conducted at different times. Experiments were performed for 1 h to 6 days after the samples were taken and show the same results for the same person. Thus, the storage conditions did not influence the main drying process. The blood used in this paper was taken from a volunteer in good health (33 years old, male, blood type AB+). The experiments have been repeated at least ten times. The curves are presented for one single droplet, since the averaging of the heat flux measurements or evaporation mass flux is not possible.

The biological fluid properties were determined to correctly analyze the flow behavior and the patterns observed. The whole blood was analyzed in terms of fluid viscosity using a Rheometer Physica MCR 501 “Anton Paar,” and the surface tension was determined using the pendant drop method. At the same time, a full haematological and biochemical analyses of the blood were performed to determine the blood characteristics in terms of composition (haematocrit, lipidemic balance, and so on). In this study, the whole blood density was assumed to be 1040 kg m^{-3} .

The blood rheology for a shear stress range of $1\text{--}100 \text{ s}^{-1}$ revealed nonlinear behavior ($\tau = k\dot{\gamma}^n$) between the stress and the strain with a coefficient n equal to 0.822 ± 0.001 , with k being constant. This is in agreement with typical results obtained, indicating that the whole blood viscosity is driven by the RBC concentration (the haematocrit) [8] and that the blood behaves as a non-Newtonian fluid. The whole blood drops were initially composed of 43.9% cellular components by volume based on haematological analysis. By mass, it was composed of 23.9% colloids, which remained on the glass substrate at the end of the drying process. The blood’s main colloid distribution is given in Table 2.

For our analysis, we assumed that the fluid was mainly composed of a high concentration of $8 \text{ }\mu\text{m}$ -diameter colloidal particles. The whole blood also contained ions and proteins, which represented 11.6% of the final dried deposit by mass (statistical value obtained for all experiments performed with the same blood sample).

The blood surface tension measurements using the pendant drop method were performed using a capillary tube of 1 mm in di-

ameter. The exact capillary tube diameter was measured to an accuracy of $\pm 0.02 \text{ mm}$, and the blood drop mass was weighed using an electronic balance with an error of $\pm 10 \text{ }\mu\text{g}$. The results for the surface tension of over 72 drops gave a statistical value of $69.8 \text{ mN/m} \pm 4.6\%$ for the full blood. This is in accordance with the theoretical value found in the literature and indicates that the surface tension of full blood is very close to that of water [8].

3 Experiments

The evaporation of whole blood drops on glass has been previously reported from a fluid mechanics point of view [1]. The authors presented the different stages leading to the final pattern observed and analyzed the competition between gelation and evaporation [9]. Several physical mechanisms involved were pointed out, including Marangoni convection, crack formation, gelation, and adhesion. Heat and mass transfer were investigated in this paper with respect to wettability aspects.

Three different types of substrates were chosen to investigate the influence of wettability and substrate diffusivity. The drop of blood placed on the metallic substrate exhibited almost the same contact angle as that placed on glass, though the roughnesses of the two substrates are different (a few nanometers for gold and a few micrometers for aluminum). Indeed, as summarized in Table 3, the glass and gold-coated glass substrates have the same thermal properties but different surface energies. In contrast, the aluminum and gold-coated glass substrates have very similar surface energies, but their thermal properties are different. For all experiments, the conduction time was calculated for a Fourier number of 1, which indicated a conductive time of 1.5 s, while the typical drying time was 1080 s on glass and 3600 s on gold. Thus, the heat flux measured by the heat flux meter is the representative of quasi-static heat flux.

3.1 Blood Drop Evaporation on Glass. Blood drop evaporation on a glass microscope plate has been previously studied [1]. The pattern formed at the end of the drying phase has been

Table 2 Distribution of biocolloids inside the cellular component of whole blood [8]

Colloid	Quantity (units/mm ³)	Size (μm)	Volumetric %
Erythrocytes (RBCs)	4.9×10^6	8	97
Leukocytes (WBCs)	4.3×10^3	15	2
Platelets	2.4×10^5	3	1

Table 3 Substrates’ thermal properties

Substrate	E mm	$\kappa \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$R_{th} \text{ W}^{-1} \text{ m}^2 \text{ K}$	$t_{\text{cond}} (F_o = 1) \text{ s}$
Glass	1	6.6×10^{-5}	8.3×10^{-4}	1.5
Gold-coated	1	6.6×10^{-5}	8.3×10^{-4}	1.5
Aluminum	0.5	9.5×10^{-5}	2.2×10^{-6}	0.003

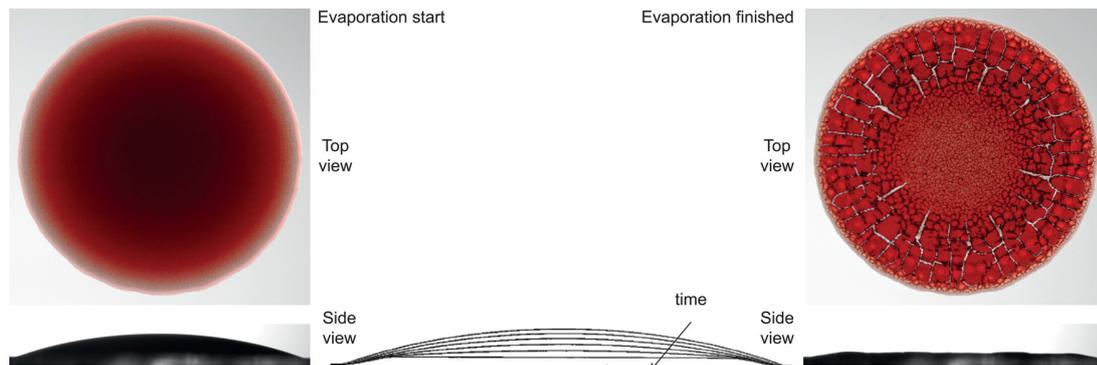


Fig. 3 Initial and final drop shapes on glass (initial drop mass: 5.67 mg, initial drop diameter: 4.79 mm, initial drop height: 0.41 mm, initial drop contact angle: 20.5 deg)

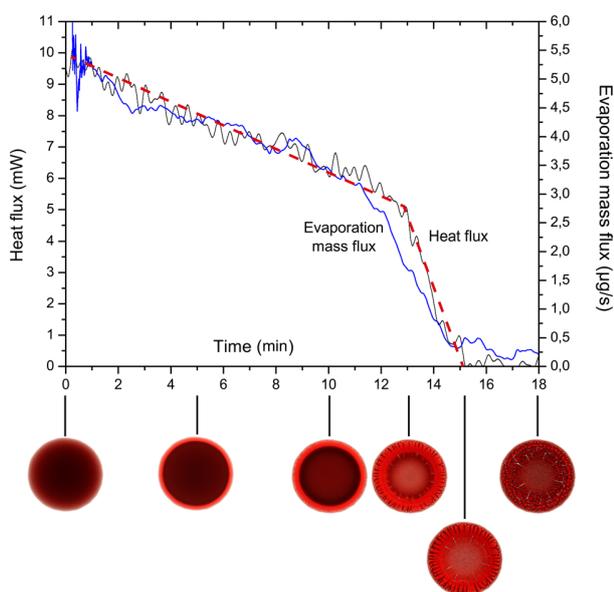


Fig. 4 Heat and mass transfer during blood drop evaporation on glass: heat flux, evaporative mass flow rate, and image at specific time steps (initial drop mass: 5.67 mg, initial drop diameter: 4.79 mm, initial drop height: 0.41 mm, initial drop contact angle: 20.5 deg, drop interface sequence from 0 to 12 min in steps of 2 min)

explained, but the heat flux removed by the drop has not been investigated. Due to the very low roughness and wettability of the glass substrate, the drops wet the surface with an initial contact angle of 20.5 deg (angle is measured from the inside of the drop). The initial and final drop images are presented in Fig. 3. The final average drop thickness was less than 50 μm , which is very small compared to the initial drop thickness of 410 μm . The side view of this situation is difficult to use for quantitative measurements, and thus, the average thickness was determined by weight.

The total heat transfer required by a blood drop on the 1-mm-thick glass microscope plate is plotted in Fig. 4. The total heat transfer decreases linearly during the first step of drop evaporation, which is mainly driven by internal drop convection and the diffusion of water into the air [1]. The linear decrease is consistent with the receding gelation front observed at the bottom of the figure. Because the evaporation diameter decreases, the heat flux coming from the substrate also decreases. This is in agreement with the observation of pure fluids' evaporation flux for natural evaporation with a decreasing triple-line perimeter.

In the second stage, the heat flux sharply decreases when most of the water has been evaporated. After a time step of 13 min, the drop is almost completely dried, and the changes observed are those of the fracturation and color. The remaining water is trapped between the red blood cells deposited on the substrate. This sharp decrease is consistent with a slow heat transfer rate due to a slower evaporation rate of water through gelified matter.

The mass was recorded using an electronic balance; the mass was used to obtain the evaporative mass flux plotted in Fig. 4. The behavior of two curves is consistent with a linearly decreasing trend followed by a sharp decrease. The good agreement between the two curves confirms that the total heat transfer withdrawn from the substrate is used for heat transfer associated with phase transformation. The phase-change enthalpy is not taken from the surrounding air. The heat flux withdrawn is thus the product of the phase-change enthalpy and the evaporative mass flux. Because the mass must be calculated to determine the evaporative mass flux, the use of the heat flux provided by the heat flux sensor provides a real-time measurement that is related to the evaporative mass flux through a proportionality coefficient. The total time required to evaporate 4.31 mg of fluid (76.1% of the initial drop mass of 5.67 mg) was 15 min; thus, the average evaporative mass flux was 4.80 $\mu\text{g/s}$. This value will be compared to the values of the other two cases.

3.2 Blood Drop Evaporation on Gold. Coating the substrate with gold can change the wettability of a 1-mm-thick glass substrate. Thus, only the blood drop wettability and not the thermal properties of the substrate is altered. The initial and final drop images are presented in Fig. 5. The initial contact angle on gold was 91.9 deg. The drop shape was hemispherical with a radius of 1.72 mm and a height of 1.53 mm.

At the end of the evaporation, the drop dewets the substrate and develops a hole at its center. The change in the color of the gold substrate along the edges is due to the chemical reaction between blood proteins and gold, which is called "proteinization" (see Fig. 5). The final deposit appears to be thicker compared to the gelified deposit on glass because the area of the deposit has been reduced by a factor 2.

Some characteristic aspects of the pattern are not observed in this case, even though a few axisymmetric cracks are observed around the drop. The main difference between the initial and final drop is the formation of a central hole during drying. This point will require more investigation from a soft matter and shell mechanics point of view. The total time of evaporation is 60 min.

Figure 6 shows the heat transfer required by a blood drop on a 1-mm-thick glass microscope plate covered with a nanolayer of 14-k gold and the rate of fluid mass evaporated. Again, both curves show good agreement. However, the variation in the heat flux provides a better reflection of the heat transfer, which is indicated using a red dashed line, compared to the mass derivative,

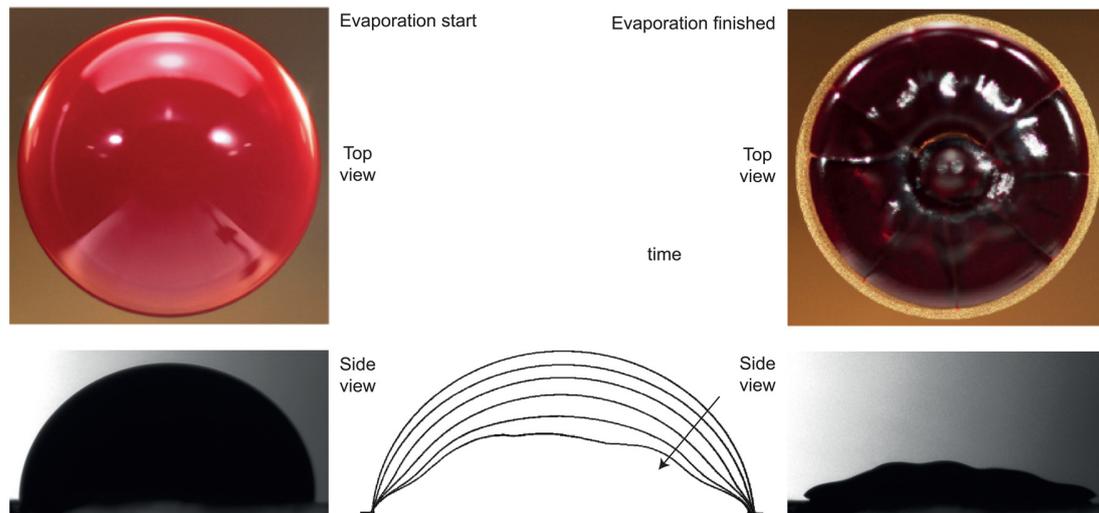


Fig. 5 Initial and final drop shapes on gold (initial drop mass: 9.53 mg, initial drop diameter: 3.45 mm, initial drop height: 1.53 mm, initial drop contact angle: 91.9 deg, drop interface sequence from 0 to 36 min in steps of 6 min)

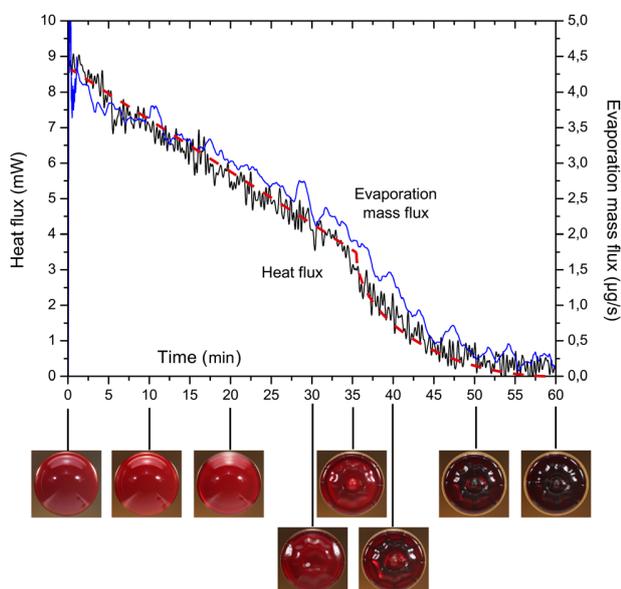


Fig. 6 Heat and mass transfer during the blood drop evaporation on gold: heat flux, evaporative mass flow rate, and image at specific time steps (initial drop mass: 9.53 mg, initial drop diameter: 3.45 mm, initial drop height: 1.53 mm, initial drop contact angle: 91.9 deg)

which is noisy. The total time required to evaporate 7.25 mg of fluid (76.1% of the initial drop mass 9.53 mg) was 55 min. Thus, average evaporative flux is 2.20 $\mu\text{g/s}$.

During the first half of the evaporation process, the evaporative mass flux decreases linearly, which corresponds to the stage during which the main part of the drop is still liquid and no receding of the triple line is observed. The decrease in the heat flux is thus related to a parameter other than the diameter, which is fixed. Because no gelation front is clearly visible, the same analysis as that for the glass case cannot be performed here. However, the side view of the drop clearly indicates a continuous decrease in the drop volume (see Fig. 5).

The transition period was documented by taking three images at times of 30, 35, and 40 min. The drop of blood, which was initially a clear red and almost transparent, becomes darker due to gelation. The wetting diameter clearly decreases and fracturation

appears; nine cracks can be observed around the drop periphery starting at 30 min. The 3D shape of the drop is clearly much more complex and will require 3D visualization using dedicated equipment (i.e., numerical microscope).

During the second half of the drop evaporation process, the heat flux suddenly decreases. This corresponds to the end of the main evaporation phase. The drop's liquid phase is almost evaporated, as evidenced by the change in drop color in the last few images. Also, some area of the drop in contact with the substrate dewets. The contact area with the substrate, and thus, the heat transferred is reduced. The dewetting process is enhanced, while the heat flux decreases. At the end of the drying period, the drop is almost completely dewetted from the substrate. Experimental observations indicate that the dried drop does not adhere to the substrate at all.

3.3 Blood Drop Evaporation on Aluminum. With the same substrate thermal properties, different heat transfer behavior during the second stage of evaporation has been observed. We switched the substrate to aluminum, which does not change the drop wettability but only the substrate's thermal properties. The drop's initial contact angle on aluminum was 95.7 deg. As in the case of the gold substrate, the drop was hemispherical in shape with a radius of 1.69 mm and a height of 1.66 mm. The initial and final drop images are presented in Fig. 7. Under drying stresses, the droplet clearly dewets from the aluminum substrate and recedes, as indicated by the fact that the final perimeter is smaller than the initial one. On the gold substrate, the dried matter does not stick at all.

The transfer of heat to the blood drop from the 0.5-mm-thick aluminum disk as well as the evaporative mass flux are provided in Fig. 8. Again, the heat flux is a better indicator of heat transfer compared to the mass flux, which clearly shows fluctuations. Despite the high thermal diffusivity of the aluminum substrate, the drop required the same drying time as the drop on the gold substrate (57 min to dry 7.24 mg (76% of the initial drop mass 9.51 mg); A drying rate of 2.12 $\mu\text{g/s}$). Even with a high thermal conductivity, the evaporation time is not reduced. The evaporation dynamics are also nearly identical to those of the previous cases, exhibiting two distinct stages.

The first stage of evaporation shows a drop that is almost completely liquid with a constant wetting diameter. The change in evaporation dynamics is characterized by a sudden change in the blood color from clear to dark red. The same transition can be traced along the heat transfer profile due to dewetting during the

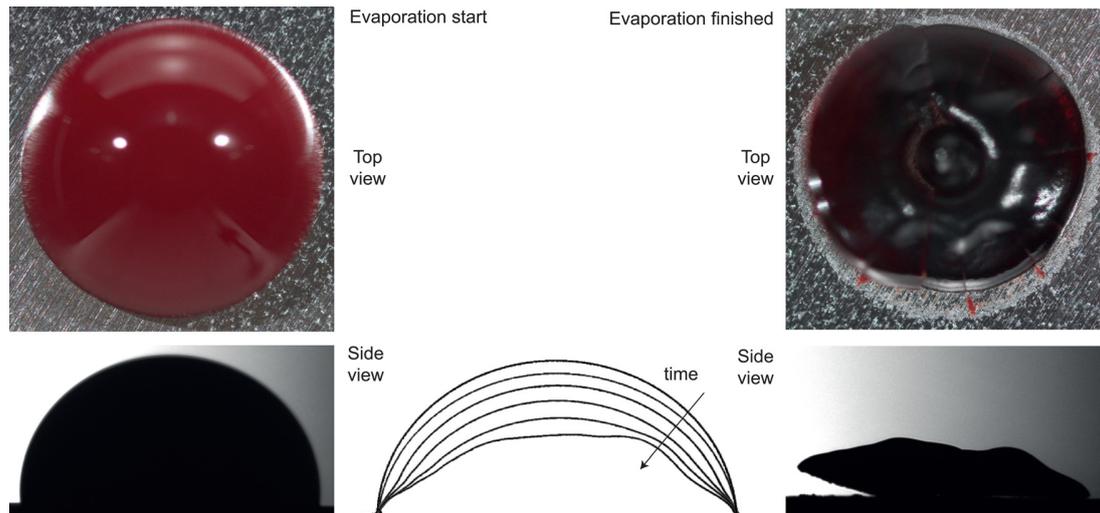


Fig. 7 Initial and final drop shapes on aluminum (initial drop mass: 9.51 mg, initial drop diameter: 3.39 mm, initial drop height: 1.66 mm, initial drop contact angle: 95.7 deg, drop interface sequence from 0 to 36 min in steps of 6 min)

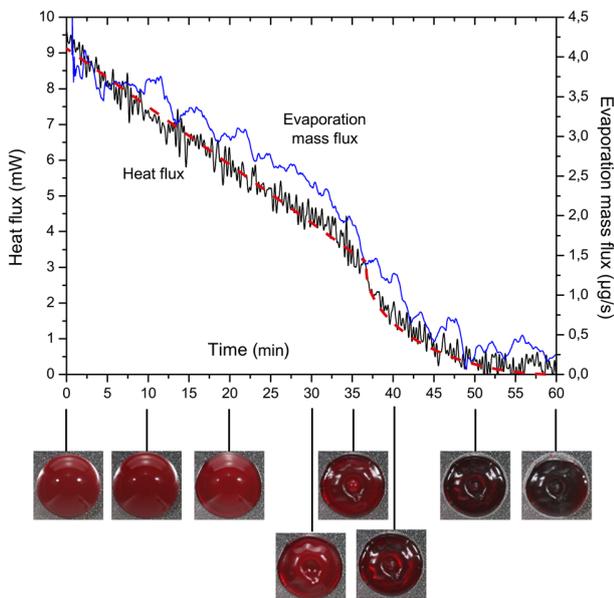


Fig. 8 Heat and mass transfer during blood drop evaporation on aluminum: heat flux, evaporative mass flow rate and image at specific time steps (initial drop mass: 9.51 mg, initial drop diameter: 3.39 mm, initial drop height: 1.66 mm, initial drop contact angle: 95.7 deg)

second stage of the drying process. Again, the gelified deposit did not wet the substrate at the end of the drying process, and only the receding of the drop was observed during this second stage. Hole formation was also observed during the transition.

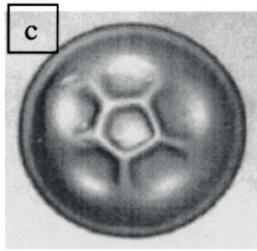
3.4 Discussion. To compare the three cases, we have summarized the heat transfer parameters in Table 4. The initial contact area with the substrate (S) and the initial interface area with the surround air (A) have been added. For the three cases, the drop evaporated with almost the same dynamics. In the first stage, there is a linear decrease in the heat flux released by the drop that is associated with internal flow motion. The second stage shows a sharp decrease associated with the end of gelation for all cases and partial dewetting for the metallic cases.

Table 4 Summary of the three drops' evaporation parameters

Substrate	m_0 mg	m_f mg	θ deg	t_{evap} min	\dot{m}_{evap} $\mu\text{g/s}$	d mm	h mm	S mm^2	A mm^2
Glass	5.67	4.31	20.5	15	5.65	5.51	0.41	18.0	18.5
Gold	9.53	7.25	91.9	55	2.65	3.45	1.53	9.3	16.6
Aluminum	9.51	7.24	95.7	57	2.64	3.39	1.66	9.0	17.7

For all three cases, the evaporation dynamics should have been the same because the limiting factor is the solvent vapor's diffusion to the surrounding air. However, we observed different dynamics depending on the wettability. When the initial contact angle was low, we observed the formation of a skin with an inward motion of the gelation front. When the contact angle was high, we observed the formation of a glassy skin at the drop/air interface. Because the drop was still evaporating, this elastic shell was deforming and led to the observed patterns. Assuming the gelation was due to particle accumulation, we attribute these observations to the evaporation flux at the drop/air interface as a function of the initial contact angle. Indeed, according to Hu and Larson, 2002 [6], for a contact angle of about 90 deg, the evaporation flux is uniform (see page 1340), while that for a sessile drop with a low contact angle (below 40 deg) is nonuniform with a diverging flux at the drop's periphery. For drops on the glass substrate, the initial contact angle was far below 40 deg. Thus, evaporation occurred mainly along the drop's periphery. The particles were transported by outward flow along the drop's periphery. We confirmed this with the visualization of the receding gelation front. For drops on gold or aluminum, the initial contact angle was approximately 90 deg; thus, the evaporation was almost homogeneous around the drops' interface. This is also in agreement with our observation of gelation at the drop/air interface during the first stage of evaporation with the formation of a glassy skin.

Regarding the final patterns obtained for nonwetting situations (such as those for drops on a gold substrate), similar patterns were obtained by Pauchard and Allain in 2003 [10]. The authors investigated the surface evolution of drying drops of polymer solution. They showed that the two parameters used to predict the surface stability are the initial drop contact angle and the room humidity. In our study, the room humidity was held constant. However, a change in humidity would affect the competition between the evaporation time and the gelation time. The experimental results provided by the authors were compared to a model that was based



Pauchard et Allain, 2003, Fig. 3

Complex fluid: solutions of hydrosoluble polysaccharide dextran.

Initial contact angle of 70°
Humidity : 30%



Present study

Complex fluid: whole blood

Initial contact angle: 92°
Humidity : 26%

Fig. 9 Comparison with experiments by Pauchard and Allain [10] performed using a polymer drop; the two dried drops had almost the same contact angle and evaporated at the same room humidity. The initial diameter was also almost the same.

on the competition between the drying process and the formation of a glassy skin. They observed different shapes depending on the two parameters. We compare one of their unstable surfaces to a dried drop of whole blood on gold in Fig. 9. The two images were obtained for similar drop diameters, room humidity levels, and initial contact angles.

In the polymer drop solution observed at a humidity level of 30% and an initial contact angle of 70 deg, Pauchard and Allain reported that "a complex pattern progressively builds up involving a cascade of buckling, and in the final state the drop axisymmetry is broken." In our experiments, we studied whole blood; the polymerization of the polymer solution in Pauchard and Allen's study is analogous to the gelation in our experiments. The surface stability of blood drops can thus be explained by the competition between the uniform drying around the drop surface and the formation of a glassy skin. A more precise model must be developed, and more experimental situations need to be realized to compare our stability map to that for polymer solutions.

4 Conclusion and On-Going Work

The drying of a drop of whole blood under room conditions is influenced by substrate wettability and not at all by the substrate's thermal diffusivity. The surrounding air temperature and humidity are important because the diffusion of vapor to the surrounding air is driven by the difference between the saturation pressure and the vapor pressure. Because the limiting process is diffusion, the evaporation time is relatively long compared to the time required for conduction or thermal diffusion through the substrate. The change in substrate thermal diffusivity does not influence the total time of evaporation, though the substrate wettability has a direct influence on the drying process. We explain the different final patterns observed based on the substrate wettability. For a wetting drop (on glass for example), the contact angle is very small, and according to the Hu and Larson model [6], the evaporative flux occurs mainly at the drop's periphery; however, for a drop with a contact angle of 90 deg (on gold or aluminum), the evaporative flux occurs uniformly around the drop's surface. This explains the initial inward motion of the gelation front that is then followed by fracturation. For a drop on a metal substrate, the formation of a uniform glassy skin was observed and is in agreement with a uniform evaporative flux at the drop's interface. This situation also shows the formation of unstable surfaces that were very similar to

those observed by Pauchard and Allain [10] for drying polymer drops. The polymerization observed by Pauchard and Allain is the equivalent of the gelation observed in our experiments.

Nomenclature

Roman Letters

- A = initial drop interface area with air (mm²)
- C = colloids mass concentration (%)
- d = drop diameter (mm)
- e = substrate thickness (mm)
- Fo = Fourier number
- H = haematocrits (volumetric % of cellular component)
- h = drop height (mm)
- k = proportionality coefficient
- m₀ = initial drop mass (mg)
- \dot{m}_{evap} = evaporation mass flux (μg/s)
- R_{th} = thermal resistance (W⁻¹ m² K)
- S = initial drop contact area with the substrate (mm²)
- t_{evap} = total time of evaporation (s)
- t_{cond} = conduction time (s)
- T = room temperature (°C)

Greek Letters

- Δ = uncertainty
- κ = thermal diffusivity (m²/s)
- θ = contact angle (deg)
- τ = shear stress (Pa s⁻²)
- γ = shear rate (s⁻¹)

Acknowledgment

The authors gratefully acknowledge the help and the fruitful discussions raised with B. Loquet.

References

- [1] Brutin, D., Sobac, B., Loquet, B., and Sampil, J., 2011, "Pattern Formation in Drying Drops of Blood," *J. Fluid Mech.*, **667**, pp. 85–95.
- [2] Pauchard, L., Parisse, F., and Allain, C., 1999, "Influence of Salt Content on Crack Patterns Formed Through Colloidal Suspension Desiccation," *Phys. Rev. E*, **59**, pp. 3737–3740.
- [3] Deegan, R. D., 2000, "Pattern Formation in Drying Drops," *Phys. Rev. E*, **61**, pp. 475–485.
- [4] Popov, Y., 2005, "Evaporative Deposition Patterns: Spatial Dimensions of the Deposit," *Phys. Rev. E*, **71**, p. 036313.
- [5] Sobac, B., and Brutin, D., 2011, "Triple-Line Behavior and Wettability Controlled by Nanocoated Substrates: Influence on Sessile Drop Evaporation," *Langmuir*, **27**, pp. 14999–15007.
- [6] Hu, H., and Larson, R. G., 2002, "Evaporation of a Sessile Droplet on a Substrate," *J. Phys. Chem. B*, **106**, pp. 1334–1344.
- [7] Brutin, D., Sobac, B., Rigollet, F., and LeNiliot, C., 2011, "Infrared Visualization of Thermal Motion Inside a Sessile Drop Deposited Onto a Heated Surface," *Exp. Therm. Fluid Sci.*, **35**, pp. 521–530.
- [8] Thieret, M., 2008, *Biology and Mechanics of Blood Flows—Part II: Mechanics and Medical Aspects*, Springer, New York.
- [9] Sobac, B., and Brutin, D., 2011, "Structural and Evaporative Evolutions in Desiccating Sessile Drops of Blood," *Phys. Rev. E*, **84**, p. 011603.
- [10] Pauchard, L., and Allain, C., 2003, "Stable and Unstable Surface Evolution During the Drying of a Polymer Solution Drop," *Phys. Rev. E*, **68**, p. 052801.
- [11] Zhuang, H., Coulepis, A. G., Locarnini, S. A., and Gust, I. D., 1982, "Detection of Markers of Hepatitis B Infection in Serum Dried on to Filter-Paper: An Application to Field Studies," *Bull. World Health Organ.*, **60**, pp. 783–787.
- [12] Pauchard, L., 2006, "Patterns Caused by Buckle-Driven Delamination in Desiccated Colloidal Gels," *Europhys. Lett.*, **74**, pp. 188–194.
- [13] Yakhno, T., 2008, "Salt-Induced Protein Phase Transitions in Drying Drops," *J. Colloid Interface Sci.*, **318**, pp. 225–230.
- [14] Tarasevich, Y. Y., and Pravoslavnova, D. M., 2007, "Segregation in Desiccated Sessile Drops of Biological Fluids," *Eur. Phys. J. E*, **22**, pp. 311–314.
- [15] Pauchard, L., Abou, B., and Sekimoto, K., 2009, "Influence of Mechanical Properties of Nanoparticles on Macrocrack Formation," *Langmuir*, **25**, pp. 6672–6677.