N° d'ordre NNT : 2022ECDL0028

THÈSE de DOCTORAT DE L'ÉCOLE CENTRALE DE LYON
MEMBRE de l'UNIVERSITÉ DE LYON

École Doctorale N°34
École Doctorale des Matériaux de Lyon

Spécialité de doctorat : Matériaux

Soutenance publique le 14/12/2022, par :
Salomé Basset

Superhydrophobie durable d'une surface métallique par texturation de surface : développement de méthodes industrialisables pour des applications EDF

Devant le jury composé de :

Maude JIMENEZ	Professeure, Université de Lille	Rapporteure et Présidente
Anne-Marie KIETZIG	Professeure, Université McGill	Rapporteure
Julie MARTEAU	Maîtresse de conférences, Univ. de Technologie de Compiègne	Examinatrice
Laurent BILLON	Professeur, Université de Pau	Examinateur
Stéphane VALETTE	Professeur, École Centrale de Lyon	Directeur de thèse
Stéphane BENAYOUN	Professeur, École Centrale de Lyon	Co-directeur de thèse
Alina PASCALE-HAMRI	Docteure, Manutech-USD	Invitée – encadrante
Guillaume HEISBOURG	Docteur, Électricité De France	Invité – encadrant

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse.

Tout d'abord, je souhaite remercier les membres du jury pour leur temps, leur expertise et leur engagement envers l'évaluation de ma thèse. Je les remercie également pour leur présence à la soutenance et leurs commentaires constructifs qui ont contribué à faire de cet événement un moment enrichissant.

Je tiens également à remercier tous mes encadrants sans qui cette thèse n'aurait pas pu aboutir. Je suis particulièrement reconnaissante envers mon directeur de thèse, Stéphane Valette, et mon co-directeur de thèse, Stéphane Benayoun, pour leur encadrement inestimable, leur confiance, leur expertise précieuse et leur disponibilité. Je remercie également Alina Pascale-Hamri pour sa gentillesse, sa bienveillance et tous ses précieux conseils. Je tiens également à remercier chaleureusement mon encadrant industriel, Guillaume Heisbourg, ainsi que toutes les personnes que j'ai pu côtoyées lors de mes séjours aux Renardières pour leur disponibilité et leur gentillesse. Je remercie particulièrement Nicolas Brynaert pour sa maîtrise du MEB environnemental et sa patience lors de la réalisation des essais.
Je remercie également toutes les personnes avec qui j'ai eu le plaisir de travailler au cours de ma thèse. En particulier, je tiens à remercier les membres de l'équipe de Manutech-USD, notamment Pauline, Greg, Nicolas et Etienne pour leur bienveillance et leur professionnalisme. Je tiens également à remercier Jules Galipaud pour son expertise XPS et son aide à la réalisation de l'enceinte ainsi que Selma Barquero pour sa contribution précieuse lors de son stage.
Je tiens également à remercier toutes les personnes du laboratoire pour les bons moments passés ensemble et pour leur bonne humeur constante. En particulier, je tiens à remercier Mathilde D., Mathilde C., Yann, Alexandre et Quentin.

Enfin, je tiens à remercier ma famille et mes amis pour leur amour inconditionnel et leur soutien constant tout au long de mes études.

RÉSUMÉ

Les surfaces superhydrophobes suscitent un intérêt grandissant depuis quelques décennies. En effet, elles sont présentes dans une grande diversité d'applications comme dans le cas de la prévention de la corrosion ou de la formation de biofilm, de givre ou de buée. Afin de rendre une surface superhydrophobe, il est possible de jouer sur deux paramètres : la chimie de surface, en appliquant un revêtement hydrophobe par exemple, et la topographie de surface, par texturation (laser, lithographie…). La plupart des études rapportées dans la littérature utilisent une méthode combinant ces deux aspects en modifiant la topographie de la surface dans un premier temps, puis en l'immergeant dans une solution à base de silanes et/ou fluor permettant d'atteindre une superhydrophobie robuste et d'obtenir une surface autonettoyante.

L'objectif de ces travaux de thèse est de conférer de telles propriétés à des surfaces métalliques en considérant un contexte industriel particulier. Les applications industrielles visées étant en grande partie en milieu nucléaire, le recours à la chimie est proscrit. Il est donc choisi d'utiliser la texturation par laser femtoseconde sans post-traitement chimique. La démarche scientifique déployée commence par une approche biomimétique puisque, dans la nature, beaucoup de surfaces sont superhydrophobes. Ainsi, après observation de végétaux comme le lotus ou l'euphorbe, un motif simplifié est sélectionné pour être reproduit sur les surfaces métalliques considérées (acier 316L et aluminium). Des études portant sur l'effet de la fluence laser, l'effet de l'environnement de texturation et de stockage ainsi que l'effet du motif texturé sont menées en suivant l'évolution de la mouillabilité dans le temps et en étudiant la chimie de surface. Ces études rapportent des surfaces ayant des angles de contact supérieurs à 130° avec des hystérèses élevées et un régime de mouillage particulier dans le cas de l'acier 316L. Des surfaces superhydrophobes sont obtenues sur l'aluminium avec des angles de contact supérieurs 150° et des hystérèses proches de 20°. La complexité des mécanismes responsables de la transition du régime hydrophile à hydrophobe est mise en lumière. Enfin, les performances de ces surfaces texturées sont testées pour des applications de prévention de la contamination et d'amélioration de la condensation.

Mots clés : mouillage, superhydrophobie, biomimétisme, texturation, laser femtoseconde, surfaces métalliques, prévention contamination

ABSTRACT

Superhydrophobic surfaces have attracted attention over the past decades due to their wide range of potential applications, including in the prevention of biofilm development, corrosion, and ice formation. To give superhydrophobic properties to a surface, it is possible to play on two parameters: surface chemistry, by applying a hydrophobic coating, for example, and surface topography, by surface texturing (laser, lithography). Most of the studies reported in the literature use a method combining these two aspects by modifying the surface topography in the first step, followed by its immersion in a solution based on silanes and/or fluorine to achieve a robust superhydrophobicity and obtain a self-cleaning surface.

This thesis objective is to confer such properties to metallic surfaces in a particular industrial context. The industrial applications targeted are mainly in nuclear environments, so the use of chemistry is outlawed. Therefore, femtosecond laser texturing is chosen without chemical post-treatment. The scientific approach deployed starts with a biomimetic approach since, in nature, many surfaces are superhydrophobic. Thus, after observing plants such as lotus or euphorbia, a simplified pattern is selected to be reproduced on the metallic surfaces considered (316L stainless steel and aluminum). Studies on the effect of laser fluence, the effect of texturing environment and storage as well as the effect of the textured pattern are carried out by following the wettability evolution with time and by studying the surface chemistry.

These studies report surfaces with contact angles greater than 130° with high hysteresis and a particular wetting regime in the case of 316L stainless steel. Superhydrophobic surfaces are obtained on aluminum with contact angles greater than 150° and hysteresis close to 20°. The complexity of the mechanisms responsible for the transition from hydrophilicity to hydrophobicity is highlighted. Finally, the performance of the textured surfaces is tested for contamination prevention and condensation improvement applications.

Keywords: wetting, superhydrophobicity, biomimetics, surface texturing, femtosecond laser texturing, metallic surfaces, contamination prevention

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AFM	**M**icroscopie à **f**orce **a**tomique
BR	**B**âtiment **r**éacteur
EDX	Spectroscopie de rayons **X** à **d**ispersion d'**é**nergie
fs	**F**emto**s**econde
HSFL	**H**igh **s**patial **f**requency **L**IPSS
LIPPS	**L**aser-**i**nduced **p**eriodic **s**urface **s**tructures
LSFL	**L**ow **s**patial **f**requency **L**IPSS
MEB	**M**icroscopie **é**lectronique à **b**alayage
ODS	**O**xide **d**ispersion **s**trengthened
PDMS	**P**oly**dim**éthyl**s**iloxane
REP	**R**éacteur à **e**au **p**ressurisée
SE	**É**lectrons **s**econdaires
VSI	**V**ertical **s**canning **i**nterferometry
XPS	**S**pectrométrie **p**hotoélectronique **X**

LISTE DES SYMBOLES

Symbole	Signification	Unité
∇	Opérateur gradient à deux dimensions	
α	Angle d'inclinaison d'une surface	°
$\partial\Gamma$	Ligne triple	
d	Dimension fractale	
D	Moitié de la distance entre deux motifs	
D^*	Rapport d'espacement	
$\Delta\theta$	Hystérèse	°
$\Delta\rho$	Différence de densité entre les phases α et β	
E	Énergie par impulsion laser	J
F	Fluence laser	J/cm^2
f	Taux de répétition	Hz
f_x	Fraction surfacique x	
g	Accélération de la pesanteur	
γ	Tension superficielle	N/m
γ_{SLV}	Tension de ligne	
κ^{-1}	Longueur capillaire	mm
κ_{gs}	Courbure géodésique de la ligne triple	
l	Distance focale de la lentille de focalisation	
l_i	Fraction du périmètre de la goutte reposant sur un matériau i	
lr	Longueur de base de rugosité	
LS	Interface liquide-solide	
LV	Interface liquide-vapeur	
λ	Longueur d'onde du faisceau laser	nm
M^2	Facteur de propagation du faisceau laser	
$\hat{m}(y)$	Vecteur unitaire	
$\hat{n}$	Normale à la ligne triple	
ω_0	Diamètre du faisceau laser	m

P	Puissance laser	W
P_D	Densité de puissance	
$\bar{\phi}$	Facteur de texture de la surface	
R	Rayon de la goutte d'eau	
$R\Delta q$	Pente moyenne d'un profil de rugosité	
$Ra\ /\ Sa$	Écart moyen arithmétique d'un profil de rugosité (R) / d'une surface (S)	
$Rku\ /\ Sku$	Facteur d'aplatissement d'un profil de rugosité (R) / d'une surface (S)	
Rq	Hauteur moyenne quadratique de la surface	
$Rsk\ /\ Ssk$	Facteur d'asymétrie d'un profil de rugosité (R) / d'une surface (S)	
$\tilde{r}$	Facteur de rugosité	
ρ_L	Masse volumique du liquide	
S	Paramètre d'étalement	
Sdr	Rapport de surface interfaciale développée	
Sp	Hauteur de crête maximale d'une surface	
SV	Interface solide-liquide	
Sz	Hauteur maximale d'une surface	
$\bar{\sigma}$	Rapport de surface	
σ	Énergie libre à l'interface αβ	
$\sigma_{w\alpha}$	Énergie libre interfaciale de la phase α	
$\sigma_{w\beta}$	Énergie libre interfaciale de la phase β	
τ_1	Durée d'une impulsion laser	
θ	Angle de contact	°
θ_{app}	Angle de contact apparent	°
θ_e	Angle de contact local à l'équilibre	°
θ_A	Angle d'avancée	°
θ_R	Angle de reculée	°
W	Largeur du motif	
W_A	Travail d'adhésion	
W_C	Travail de cohésion	
W_{np}	Travail d'adhésion des groupements non polaires	
W_p	Travail d'adhésion des groupements polaires	
Z	Hauteur du substrat	

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE 1 – ÉTAT DE L'ART

1. CONTEXTE INDUSTRIEL....24
1.1. Les applications industrielles....24
1.1.1. Le parc nucléaire....24
1.1.2. Les pompes à chaleur....26
1.2. Les études précédentes....27

2. LA THÉORIE DU MOUILLAGE....29
2.1. Généralités....29
2.1.1. Tension superficielle....29
2.1.2. Régime de mouillage....31
2.1.3. Longueur capillaire....34
2.1.4. Angle de contact....35
2.1.5. Hystérèse....36
2.2. Influence de la topographie de surface sur le mouillage....37
2.2.1. Les premières études et les premiers modèles développés....38
2.2.1.1. Les premières études....38
2.2.1.2. Le modèle de Wenzel....38
2.2.1.3. Le modèle de Cassie-Baxter....39
2.2.1.4. L'expérience de Bartell et Shepard....41
2.2.1.5. L'expérience de Dettre et Johnson....41
2.2.2. Les limites des modèles classiques et leurs revisites....43
2.2.2.1. Les limites des modèles de Wenzel et Cassie-Baxter....43
2.2.2.2. Les revisites des modèles classiques....44
2.2.3. Les modèles prenant en compte l'hystérèse....50
2.2.4. Les nouveaux modèles....51
2.2.4.1. La théorie des fractales....51
2.2.4.2. Les surfaces réentrantes....53
2.2.4.3. Double échelle de rugosité....56
2.2.5. Les paramètres d'état de surface....59
2.2.5.1. Les paramètres 2D et 3D....59
2.2.5.2. Relation entre les paramètres de rugosité et le mouillage....62
2.3. Influence de la chimie de surface sur le mouillage....63

3. BIOMIMÉTISME....65

4. TEXTURATION PAR LASER FEMTOSECONDE....68

4.1. Généralités....68
4.1.1. Principe de fonctionnement du laser femtoseconde....69
4.1.2. Interaction laser-matière....70
4.1.2.1. Mécanismes en jeu lors de l'impact laser....70
4.1.2.2. Modifications induites sur le matériau....71
4.2. Les paramètres du procédé laser....75
4.2.1. Les paramètres du faisceau laser....75
4.2.1.1. Fluence, Puissance et densité de puissance....76
4.2.1.2. Profil et diamètre du faisceau laser....78
4.2.1.3. Durée d'impulsion....79
4.2.1.4. Taux de répétition ou cadence....79
4.2.1.5. Longueur d'onde et polarisation....80
4.2.2. Les paramètres du balayage....81
4.2.2.1. Mise au point....81
4.2.2.2. Angle d'incidence....82
4.2.2.3. Vitesse de balayage....82
4.2.2.4. Nombre de balayages....83
4.2.2.5. Intervalle de balayage....83
4.2.3. Les paramètres du procédé....83
4.2.3.1. Environnement et pression atmosphérique....84
4.2.3.2. Température de l'échantillon....85
4.2.3.3. Mobilité de l'échantillon....85
4.2.4. Conclusion....86

5. SYNTHÈSE DU CHAPITRE....87

CHAPITRE 2 – APPROCHE EXPÉRIMENTALE....89
1. ÉLABORATION DES SURFACES....90
1.1. Choix des matériaux et préparation avant texturation....91
1.1.1. Acier 316L....91
1.1.2. Aluminium....92
1.1.3. Préparation des matériaux avant texturation....92
1.2. Texturation par laser femtoseconde....92
1.2.1. Caractéristiques générales....93
1.2.2. Biomimétisme – Dimensions des motifs à texturer....93
1.2.3. Réseau carré....95
1.2.4. Réseau hexagonal....96
1.2.5. Surfaçage non homogène....97
1.2.6. Surfaçage homogène....99
1.3. Stockage des échantillons....99

2. CARACTÉRISATION DES SURFACES....100
2.1. Caractérisation topographique....101
2.1.1. Microscopie interférométrique....101
2.1.2. Microscopie à force atomique (AFM)....103
2.1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)....105
2.2. Caractérisation chimique....106
2.2.1. Spectrométrie photoélectronique X (XPS)....106
2.2.2. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)....109

3. EFFICACITÉ DES SURFACES....110
3.1. Mouillabilité....110
3.2. Prévention de la contamination....113
3.3. Condensation....114

4. SYNTHÈSE DU CHAPITRE....115

CHAPITRE 3 - OPTIMISATION DE LA CHIMIE DE SURFACE....117
1. LA FLUENCE LASER....119
1.1. Échantillons étudiés....119
1.2. Analyse de la topographie....120
1.2.1. Texturation d'un réseau carré de plots micrométriques....120
1.2.2. Surfaçage non homogène....124
1.2.3. Surfaçage homogène....126
1.3. Analyse de l'évolution de la mouillabilité dans le temps....129
1.3.1. Surfaçage non homogène....129
1.3.2. Surfaçage homogène....131
1.3.3. Texturation d'un réseau carré de plots micrométriques....133
1.4. Contributions chimique et physique du mouillage....137

2. L'ENVIRONNEMENT DE TEXTURATION....139
2.1. Échantillons étudiés....139
2.2. Analyse de la topographie....140
2.3. Évolution de la mouillabilité et régime de mouillage....143
2.3.1. Échantillons sans irradiation sur le sommet des plots....145
2.3.2. Échantillons avec irradiation du sommet des plots à différentes fluences....146
2.3.3. Régime de mouillage et effet des essais réguliers de mouillabilité sur les angles de contacts stabilisés et la chimie de surface....148

3. L'ENVIRONNEMENT DE STOCKAGE....154
3.1. Échantillons étudiés....155

3.2. Analyse de l'évolution de la mouillabilité dans le temps....156
3.2.1. Étude du temps de résidence en enceinte CO2 avant la première mesure de mouillabilité....156
3.2.2. Étude de l'environnement de stockage sur l'évolution de la mouillabilité....158
3.2.3. Étude de l'environnement de stockage sur la mouillabilité finale....161
3.3. Étude de la chimie de surface....163

4. SYNTHÈSE DU CHAPITRE....165

CHAPITRE 4 - OPTIMISATION DE LA TOPOGRAPHIE....167
1. ACIER 316L....169
1.1. Texturation de plots en réseau hexagonal....169
1.1.1. Échantillons étudiés....169
1.1.2. Analyse de la topographie....169
1.1.3. Analyse de la mouillabilité....172
1.1.4. Comparaison avec le réseau carré....174
1.1.5. Influence du volume de la goutte pour les essais de mouillabilité....175
1.2. Inspiration de la feuille de lotus – Étude de la largeur des rainures sur les propriétés de mouillabilité....177
1.2.1. Échantillons étudiés....177
1.2.2. Analyse de la topographie....179
1.2.3. Analyse de la mouillabilité....181

2. ALUMINIUM....183
2.1. Échantillons étudiés....183
2.2. Texturation de plots en réseau carré....183
2.2.1. Analyse de la topographie....183
2.2.2. Analyse de la mouillabilité....185
2.3. Texturation de plots en réseau hexagonal....186
2.3.1. Analyse de la topographie....186
2.3.2. Analyse de la mouillabilité....188
2.4. Comparaison avec l'acier 316L....189

3. SYNTHÈSE DU CHAPITRE....191

CHAPITRE 5 – EFFICACITÉ DES SURFACES TEXTURÉES....193
1. CONTAMINATION À L'ARGENT COLLOÏDAL....195
1.1. Échantillons étudiés....195
1.2. Acier 316L....195
1.2.1. Effet de la fluence laser....195

1.2.2. Effet de l'environnement de texturation....198
1.2.3. Effet du suivi régulier du mouillage....199
1.2.4. Réseau carré *vs* réseau hexagonal....201
1.3. Aluminium....202
1.3.1. Réseau carré de plots texturé à l'air ambiant....203
1.3.2. Réseau hexagonal de plots texturé sous un flux de CO2....204
1.4. Conclusion sur la prévention de la contamination....205

2. CONDENSATION....206
2.1. Échantillons étudiés et mise en place du protocole....206
2.1.1. Échantillons étudiés....206
2.1.2. Mise en place du protocole....207
2.2. Effet de la fluence laser....208
2.2.1. Surfaçage homogène....208
2.2.2. Texturation de plots carrés en réseau carré....210
2.3. Effet de l'environnement de texturation....212
2.4. Effet du régime de mouillage....213
2.5. Conclusion sur la condensation....215

3. SYNTHÈSE DU CHAPITRE....216

CONCLUSION GÉNÉRALE....219

Références....225

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Une surface superhydrophobe est une surface extrêmement difficile à mouiller avec de l'eau. De telles surfaces suscitent un intérêt grandissant depuis quelques décennies dans le monde de la recherche au vu de leurs potentielles applications industrielles comme la prévention de la corrosion, du givre ou du développement de biofilm. L'entreprise EDF recherche notamment cette propriété dans plusieurs domaines. Pour ne citer que quelques exemples, la superhydrophobie leur est intéressante pour prévenir le dépôt de contamination radioactive lors de la manutention du combustible dans les centrales nucléaires, améliorer la condensation des condenseurs du circuit secondaire des centrales nucléaires et prévenir la formation de givre dans les pompes à chaleur dans le but d'améliorer leurs performances.

Traditionnellement, la superhydrophobie est rendue possible par application d'un revêtement hydrophobe. Bien que ces revêtements soient performants du point de vue de l'hydrophobie, leur durabilité n'est pas optimale et ils sont synthétisés en utilisant une chimie, souvent à base de composés fluorés, de plus en plus controversée. Afin de limiter l'impact de la chimie sur l'Homme et l'environnement tout en continuant d'innover dans ce domaine, le développement du biomimétisme à la fin du 20ème siècle a ouvert de nouvelles pistes d'étude. Le biomimétisme est une approche transversale qui consiste à tenter de comprendre les mécanismes existants dans la nature pour pouvoir s'en inspirer. En effet, la nature regorge de ressources extraordinaires résultant de près de 3,8 milliards d'années d'évolution et constituant ainsi une source considérable d'inspiration. En particulier, la superhydrophobie est largement représentée que ce soit dans le règne végétal ou animal. Les morphologies multi-échelles particulières ainsi que la chimie spécifique des surfaces présentes dans la nature permettent d'atteindre une superhydrophobie robuste. Par exemple, grâce à cette propriété, l'hydratation des scarabées du désert est assurée, le Gerris peut se déplacer aisément sur l'eau, les oiseaux aquatiques peuvent voler sans être alourdis par de l'eau qui resterait sur leurs plumes et les plantes peuvent s'autonettoyer.

Les revêtements utilisés tiennent uniquement compte de l'aspect chimique de la superhydrophobie mais l'aspect physique représenté par la topographie des surfaces est également à considérer. La clé peut donc être de reproduire, sur les surfaces métalliques, les motifs présents dans la nature. Pour cela, différentes méthodes sont possibles comme la lithographie, le micro-moletage, ou la texturation laser par exemple. Dans ces travaux de thèse,

la texturation en régime femtoseconde est choisie du fait de son développement récent et de son impact négligeable sur l'environnement puisque qu'il est possible d'atteindre l'hydrophobie sans aucun post-traitement chimique. Ce procédé a également la particularité de limiter la zone affectée par la chaleur du laser évitant ainsi l'apparition de microfissures, et zones fondues, ce qui le rend particulièrement intéressant dans les applications industrielles et notamment en milieu nucléaire puisque les propriétés intrinsèques du matériau sont peu modifiées.

Pour explorer les possibilités de texturation en régime femtoseconde permettant d'obtenir des surfaces métalliques superhydrophobes sans post-traitement chimique, ce manuscrit s'organise en cinq chapitres.

Le premier chapitre présente l'état de l'art en commençant par les différentes applications industrielles visées par EDF. La théorie du mouillage est ensuite présentée ainsi que l'influence de la chimie et de la topographie sur le mouillage. Le biomimétisme est également abordé puis la texturation en régime femtoseconde en décrivant brièvement les différents paramètres pouvant impacter cette texturation.

Le deuxième chapitre est consacré à l'approche expérimentale et détaille les matériaux et essais utilisés ainsi que les différents protocoles de texturation. Le choix du motif à texturer et ses dimensions sont également expliqués après avoir observé la morphologie de différentes plantes connues pour être hydrophobes comme l'Euphorbe et le Lotus.

Le troisième chapitre présente une étude de l'optimisation de la chimie des surfaces d'acier 316L qui peut être faite en jouant sur des paramètres laser comme la fluence mais aussi sur l'environnement de texturation et de stockage des échantillons texturés. En effet, juste après texturation, les surfaces métalliques deviennent superhydrophiles avant d'évoluer progressivement vers l'hydrophobie. L'objectif est donc d'accélérer cette transition vers le régime hydrophobe consécutivement à la texturation laser. En parallèle, une étude sur l'effet des mesures régulières de mouillabilité au cours du temps lorsque la surface n'est pas chimiquement stable ainsi qu'une étude préliminaire sur la séparation des contributions physiques et chimiques du mouillage sont effectuées.

Le quatrième chapitre se concentre sur l'optimisation de la topographie permettant d'atteindre une superhydrophobie robuste avec des angles de contact proches de 150° et des hystérèses inférieures à 10°. De nouveaux motifs sont donc texturés sur l'acier 316L et l'aluminium.

Le cinquième chapitre permet de vérifier l'efficacité des surfaces texturées vis-à-vis des applications industrielles visées. Des essais de contamination à l'argent colloïdal ainsi que des essais de condensation par microscopie électronique à balayage environnemental sont réalisés.

CHAPITRE 1
ÉTAT DE L'ART

Ces travaux de thèse portent sur la superhydrophobie d'une surface métallique par texturation laser en s'inspirant de la nature. Cette superhydrophobie est intéressante dans de nombreux domaines et des applications particulières sont visées par EDF pour répondre à un besoin spécifique de l'industrie. Ce chapitre est divisé en quatre parties. Dans un premier temps, le contexte industriel est donné et fait état des différentes études déjà menées sur ce sujet. La deuxième partie se concentre sur la théorie du mouillage afin d'appréhender la définition de la superhydrophobie et ses limites. L'influence de la composition chimique de la surface sur le mouillage est abordée et celle de la rugosité de surface est également largement traitée en détaillant les différents modèles existants pour décrire le comportement d'une goutte sur une surface texturée. Les paramètres de rugosité d'une surface, notamment ceux pertinents dans le cadre de cette étude, sont définis.

Dans le cadre de ces travaux, une démarche biomimétique est choisie. La nature regorgeant de surfaces superhydrophobes, grâce à leur morphologie notamment, il est possible de s'en inspirer pour ensuite tenter de reproduire ces motifs sur des surfaces métalliques. Un état de l'art du biomimétisme est donc donné dans une troisième partie et permet de mieux appréhender la complexité des surfaces présentes dans la nature.

Enfin, la dernière partie est consacrée à la texturation en régime femtoseconde. Son principe de fonctionnement ainsi que l'interaction laser-matière et les différents paramètres pouvant être modulés sont étudiés.

SOMMAIRE DU CHAPITRE 1

1. CONTEXTE INDUSTRIEL....24
1.1. Les applications industrielles....24
1.1.1. Le parc nucléaire....24
1.1.2. Les pompes à chaleur....26
1.2. Les études précédentes....27

2. LA THÉORIE DU MOUILLAGE....29
2.1. Généralités....29
2.1.1. Tension superficielle....29
2.1.2. Régime de mouillage....31
2.1.3. Longueur capillaire....34
2.1.4. Angle de contact....35
2.1.5. Hystérèse....36
2.2. Influence de la topographie de surface sur le mouillage....37
2.2.1. Les premières études et les premiers modèles développés....38
2.2.1.1. Les premières études....38
2.2.1.2. Le modèle de Wenzel....38
2.2.1.3. Le modèle de Cassie-Baxter....39
2.2.1.4. L'expérience de Bartell et Shepard....41
2.2.1.5. L'expérience de Dettre et Johnson....41
2.2.2. Les limites des modèles classiques et leurs revisites....43
2.2.2.1. Les limites des modèles de Wenzel et Cassie-Baxter....43
2.2.2.2. Les revisites des modèles classiques....44
2.2.3. Les modèles prenant en compte l'hystérèse....50
2.2.4. Les nouveaux modèles....51
2.2.4.1. La théorie des fractales....51
2.2.4.2. Les surfaces réentrantes....53
2.2.4.3. Double échelle de rugosité....56
2.2.5. Les paramètres d'état de surface....59
2.2.5.1. Les paramètres 2D et 3D....59
2.2.5.2. Relation entre les paramètres de rugosité et le mouillage....62
2.3. Influence de la chimie de surface sur le mouillage....63

3. BIOMIMÉTISME....65

4. TEXTURATION PAR LASER FEMTOSECONDE....68
4.1. Généralités....68
4.1.1. Principe de fonctionnement du laser femtoseconde....69

4.1.2. Interaction laser-matière....70
4.1.2.1. Mécanismes en jeu lors de l'impact laser....70
4.1.2.2. Modifications induites sur le matériau....71
4.2. Les paramètres du procédé laser....75
4.2.1. Les paramètres du faisceau laser....75
4.2.1.1. Fluence, Puissance et densité de puissance....76
4.2.1.2. Profil et diamètre du faisceau laser....78
4.2.1.3. Durée d'impulsion....79
4.2.1.4. Taux de répétition ou cadence....79
4.2.1.5. Longueur d'onde et polarisation....80
4.2.2. Les paramètres du balayage....81
4.2.2.1. Mise au point....81
4.2.2.2. Angle d'incidence....82
4.2.2.3. Vitesse de balayage....82
4.2.2.4. Nombre de balayages....83
4.2.2.5. Intervalle de balayage....83
4.2.3. Les paramètres du procédé....83
4.2.3.1. Environnement et pression atmosphérique....84
4.2.3.2. Température de l'échantillon....85
4.2.3.3. Mobilité de l'échantillon....85
4.2.4. Conclusion....86
5. SYNTHÈSE DU CHAPITRE....87

1. CONTEXTE INDUSTRIEL

Ces travaux de thèse ont été réalisés dans le cadre d'une collaboration avec l'entreprise EDF où l'hydrophobie des surfaces métalliques est intéressante pour plusieurs applications spécifiques. Elles sont détaillées dans cette partie, ainsi que les précédentes études menées.

1.1. LES APPLICATIONS INDUSTRIELLES

1.1.1. LE PARC NUCLÉAIRE

Les premières applications trouvent leurs intérêts dans le parc nucléaire d'EDF. Une centrale nucléaire a un fonctionnement qui peut être expliqué simplement : la fission des atomes d'uranium présents dans le combustible produit de la chaleur, cette chaleur transforme de l'eau en vapeur grâce à un générateur de vapeur et met en mouvement une turbine reliée à un alternateur qui produit de l'électricité. Une fois que la vapeur a atteint la turbine, elle est recondensée grâce au condenseur. Ce processus est illustré dans la **Figure 1.1** [1].

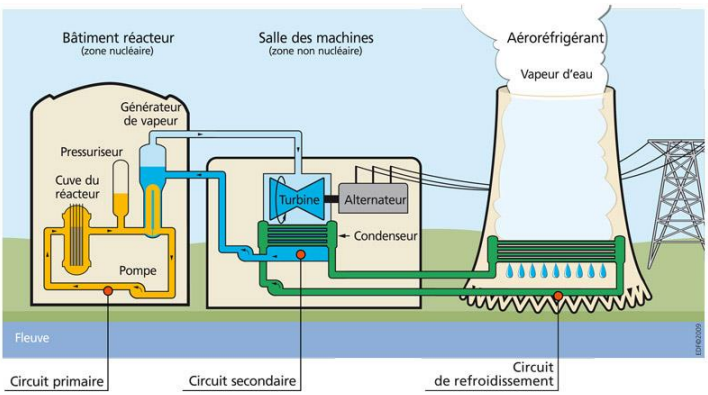


***Figure 1.1** Illustration simplifiée du fonctionnement d'une centrale nucléaire REP (Réacteur à Eau Pressurisée). Illustration issue de la médiathèque de l'IRSN [1].*

La première application envisagée concerne ce condenseur et l'eau du circuit secondaire. En rendant la surface des tubes du condenseur superhydrophobe, la vapeur d'eau, une fois condensée, serait évacuée plus rapidement au lieu de former un film autour des tubes puisqu'une condensation sous forme de gouttes et non pas de film aurait lieu (**Figure 1.2**). Cela permet d'avoir un échange thermique plus important [2]. Ainsi, le rendement est amélioré par un renouvellement plus rapide des gouttes condensées tout en évitant la perte d'efficacité au cours du temps, notamment due au film d'eau qui limite les transferts de chaleur. Ces condenseurs sont en acier duplex pour les centrales nucléaires en bord de rivière et en titane pour celles en bord de mer.

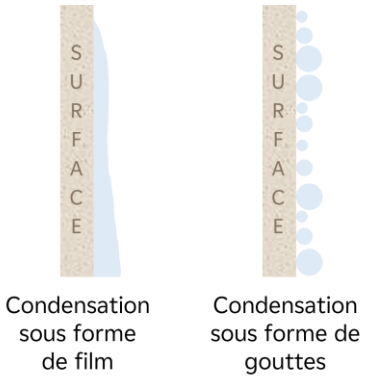


Figure 1.2 *Illustration d'une condensation sous forme de film ou de gouttes, issue de la publication de P. Panday [2].*

La deuxième application implique le circuit primaire d'une centrale nucléaire. À l'intérieur du bâtiment réacteur (BR) d'une centrale nucléaire se trouve, entre autres, le combustible ainsi qu'une piscine, appelée piscine BR. Lors des opérations de maintenance que ce soit pour un « arrêt simple rechargement » ou lors des visites décennales permettant de vérifier la viabilité de la centrale, cette piscine est nécessaire à la manutention du combustible usé qui ne peut se faire que sous eau car il dispose d'une très forte puissance thermique résiduelle (**Figure 1.3**). Ce transport sous eau permet donc de dissiper cette chaleur et d'éviter que le combustible ne fonde. La piscine BR est donc remplie d'eau pour pouvoir décharger le combustible usé et le recharger en neuf par tiers ou quart de cœur. Ces opérations entraînent l'arrêt de la tranche concernée, de 35 à 100 jours selon le type d'arrêt, impactant fortement la productivité de la centrale. Afin de limiter le temps d'arrêt d'une tranche, certaines étapes pourraient être optimisées.

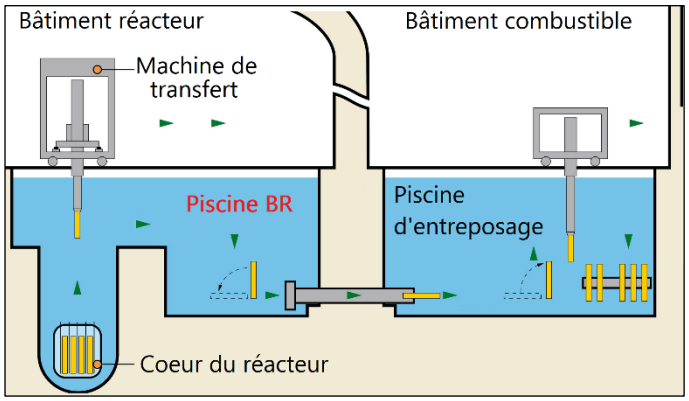


Figure 1.3 *Schéma illustrant le processus de déplacement du combustible depuis la cuve où se situe le cœur du réacteur dans le bâtiment réacteur jusqu'à la piscine d'entreposage du bâtiment combustible lors des arrêts de tranche. Crédits image : EDF.*

La piscine BR est ensuite vidée mais ces parois sont contaminées par la radioactivité du combustible qui y a séjourné. Il est donc nécessaire de décontaminer ces parois afin de pouvoir inspecter la cuve où se trouvait le combustible et procéder aux opérations de maintenance. Le processus inverse est répété en fin de maintenance (**Figure 1.4**).

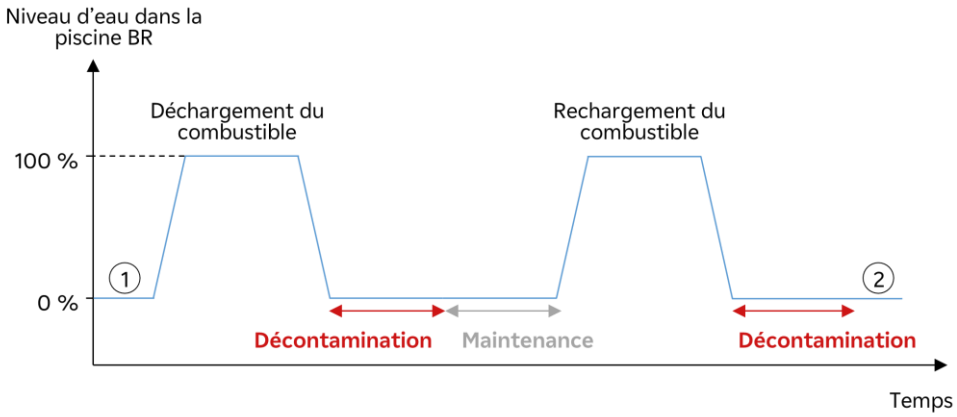


Figure 1.4 *Schéma illustrant le niveau d'eau de la piscine BR au cours des différentes étapes lors d'un arrêt de tranche. Le numéro 1 correspond à l'arrêt du réacteur et le numéro 2 correspond à sa remise en marche.*

Ainsi, deux étapes de décontamination de la surface de la piscine BR ont lieu et c'est sur ce point-là que l'optimisation peut être faite en rendant les parois de ces piscines superhydrophobes. En effet, si les parois de la piscine BR sont superhydrophobes, la radioactivité présente dans l'eau ne s'accumulerait pas ou moins sur les parois une fois l'eau retirée, permettant de pouvoir se passer de l'étape de décontamination ou du moins de l'écourter. Dans le même esprit, rendre superhydrophobe l'outillage et les robots servant à la manutention dans des espaces où il y a présence d'eau radioactive, permettrait de ne pas avoir besoin de décontaminer ou recycler ces objets après chaque utilisation.
Pour cette deuxième application, le matériau à étudier est l'acier 316L car les piscines BR sont revêtues d'une peau métallique en acier 316L inoxydable, tout comme les principaux outillages à prendre en compte.

1.1.2. LES POMPES À CHALEUR

La dernière application concerne les pompes à chaleur. Le fonctionnement de la pompe à chaleur est illustré dans la **Figure 1.5**. Dans ce cas-ci, la surface à rendre superhydrophobe est celle de l'évaporateur car, à cet endroit, la vapeur d'eau provenant de l'air extérieur peut se condenser puis givrer car il s'agit d'une zone très froide. Afin d'éliminer ce givre, la pompe à

chaleur doit alors faire une inversion de cycle pour amener de la chaleur au niveau de l'évaporateur. Ce cycle de dégivrage consomme de l'énergie au lieu d'en produire, le rendement en est alors altéré. Rendre cette surface superhydrophobe permettrait, comme dans le cas du condenseur de la centrale nucléaire, d'éliminer rapidement les potentielles gouttes d'eau qui se formeraient, voire d'empêcher cette formation et ainsi éviter à la pompe à chaleur d'entrer en cycle de dégivrage. L'évaporateur est composé d'ailettes en aluminium, c'est ce matériau qui sera pris en considération dans cette étude.

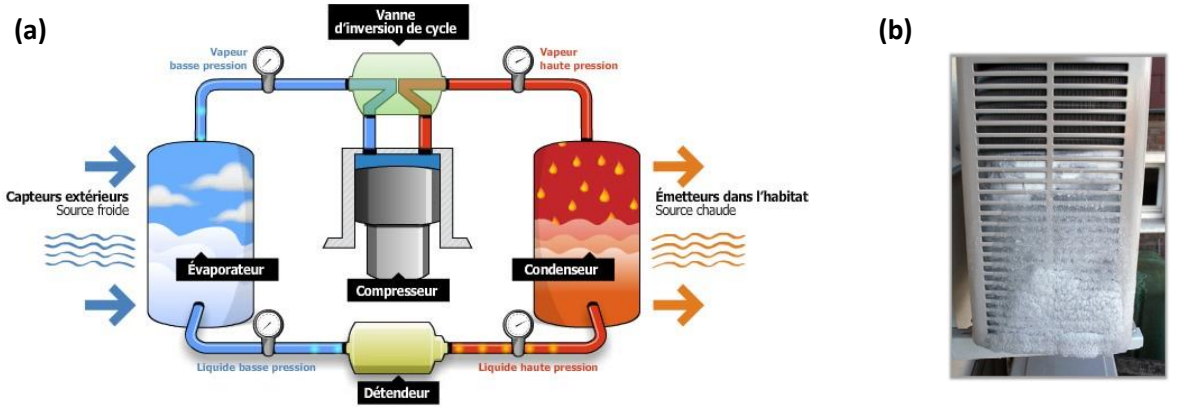


Figure 1.5 (a) Illustration simplifiée du fonctionnement d'une pompe à chaleur ; (b) Givre visible sur la partie externe d'une pompe à chaleur.

Cette prévention de la formation du givre concerne d'autres équipements présents dans les activités d'EDF comme les éoliennes et les lignes à haute tension puisque le givre engendre une perte de rendement, un risque accru de casse et des nuisances sonores dans le cas des lignes à haute tension. Cependant, les matériaux de ces équipements ne sont pas étudiés dans ces travaux de thèse.

D'autres applications sont également intéressantes pour EDF bien que non abordées par la suite. Parmi celles-ci, il y a la prévention du développement de microorganismes et de la formation de biofilms ainsi que la prévention de l'entartrage des aéroréfrigérants dans les circuits tertiaires des centrales nucléaires.

1.2. LES ÉTUDES PRÉCÉDENTES

Les applications mentionnées, à savoir l'amélioration de l'efficacité de condensation au niveau du circuit secondaire, la prévention de la contamination radioactive et l'amélioration de l'efficacité des pompes à chaleur, ont déjà été étudiées précédemment en interne au sein du

groupe EDF [3]. La plupart du temps, des revêtements chimiques ont été utilisés mais les résultats n'ont pas été concluants notamment à cause de leur durée de vie limitée engendrant le relargage d'espèces chimiques indésirables dans les installations et nécessitant un renouvellement fréquent. Dans le cas de la prévention de la contamination radioactive, un film de polyéthylène téréphtalate nanostructuré et une solution de fluoropolymère chargée en nanosilice ont été utilisés. L'application de ces revêtements nécessite de la colle or, en cas d'altération du revêtement, la colle se retrouve à nue provoquant le regroupement de particules radioactives créant un point chaud.
Dans le cas des condenseurs, un revêtement composé de PDMS et de nanoparticules de SiO_2 a été considéré mais il s'est révélé être facilement dégradable ce qui entraîne des problèmes d'innocuité à cause du relargage de silicium dans le circuit secondaire. De plus, la probabilité de décollement d'une partie conséquente du revêtement n'est pas négligeable et entraînerait des risques en aval. Enfin, la pose de ce revêtement isole les surfaces métalliques ce qui altère les échanges thermiques et dégrade donc l'efficacité de condensation.
Pour l'échangeur des pompes à chaleur, des particules fluorées implantées dans un support polyorganosiloxane ont été choisies. Ce revêtement réduit l'espacement entre les ailettes de l'échangeur, augmentant le pontage des gouttes d'eau favorisant ainsi la formation du givre.

Considérant les revêtements comme n'étant pas une solution pérenne, différentes méthodes de texturation ont ensuite été envisagées sur de l'acier 316L : gravure chimique humide, électrodéposition de nickel et texturation laser. Les résultats concernant la gravure chimique humide par une attaque à l'acide fluorhydrique suivi d'une passivation à l'acide nitrique n'étaient pas probants : le caractère hydrophile initial de la surface métallique était renforcé. Cette piste a donc rapidement été éliminée. L'électrodéposition de nickel a permis de générer un réseau de plots de 5 µm de hauteur mais les surfaces n'étaient pas hydrophobes. En revanche, l'utilisation d'un laser femtoseconde a permis d'obtenir des angles de contact supérieurs à 140° [3]. La texturation à impulsions ultrabrèves est ainsi une technique très prometteuse pour rendre l'acier 316L superhydrophobe d'autant plus que les propriétés intrinsèques du matériau pour lesquelles il a pu être qualifié pour les applications visées sont conservées.

Cette nouvelle approche est approfondie dans cette étude afin de mettre au point un procédé industriel permettant de conférer une superhydrophobie durable à une surface métallique tout en conservant sa nature et ses propriétés.

2. LA THÉORIE DU MOUILLAGE

Le mouillage est l'étude du comportement des liquides sur les solides [4]. Ce phénomène est omniprésent que ce soit dans la nature, avec la superhydrophobie des feuilles conférant la propriété d'autonettoyage, ou dans l'industrie lorsqu'on cherche à couvrir un solide d'un liquide (peinture, encre ou lubrifiant), par exemple.

2.1. GÉNÉRALITÉS

Quand on parle de superhydrophobie, on se rapporte au comportement d'une goutte d'eau sur une surface solide. Avant de pouvoir appréhender ce comportement, il est nécessaire de comprendre la goutte d'eau en elle-même, c'est-à-dire saisir les différentes forces mises en jeu permettant d'expliquer sa forme. Bien qu'une goutte d'eau soit communément représentée en forme de larme (**Figure 1.6**), elle est en réalité sphérique.



Figure 1.6 Représentation traditionnelle mais erronée d'une goutte d'eau.

2.1.1. TENSION SUPERFICIELLE

La forme sphérique d'une goutte d'eau est due à la tension superficielle. Une expérience simple permet d'illustrer la tension superficielle d'un liquide : un film d'eau savonneuse est disposé à l'intérieur d'un cadre métallique dont l'un des côtés est mobile (**Figure 1.7**). Ce film va avoir tendance à se rétrécir pour diminuer sa surface, il exerce une force sur le côté mobile car il est énergétiquement défavorable de garder une surface d'eau savonneuse étendue. Cette force est la tension superficielle. À l'équilibre, il existe une force f agissant perpendiculairement au côté mobile du cadre permettant de maintenir à l'équilibre la surface d'eau savonneuse. Elle s'oppose à la tension superficielle et correspond à l'intensité de tension de surface.

La tension superficielle peut être définie comme étant une force par unité de longueur, elle s'exprime donc en $N.m^{-1}$. Elle est notée γ et vaut $\frac{f}{2l}$.

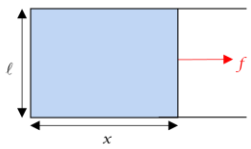


Figure 1.7 Cadre métallique de longueur x et de largeur ℓ contenant de l'eau savonneuse (en bleu). En rouge, la force f résistant au rétrécissement de la surface d'eau savonneuse.

La tension superficielle est gouvernée par les interactions moléculaires existantes au sein du liquide. Ces interactions (électrostatique et Van der Waals entre autres) sont responsables de la répulsion et de l'attraction entre les molécules. Comme le montre la **Figure 1.8** [5], il existe une distance d'équilibre, notée r_0, entre deux molécules où la résultante des mécanismes d'attraction et de répulsion est nulle, et pour laquelle l'énergie potentielle du système est minimale (U_0).

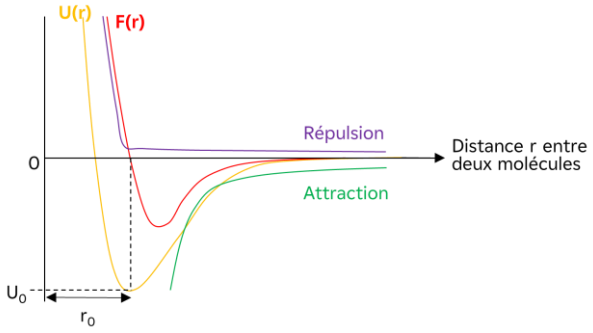


Figure 1.8 Schéma montrant les forces (courbes verte et violette) et l'énergie (courbe jaune) des interactions intermoléculaires en fonction de la distance entre deux molécules. La courbe rouge représente la résultante des courbes de répulsion et d'attraction.

Cette énergie potentielle n'est pas la même, quelle que soit la position de la molécule au sein du liquide : plus une molécule est entourée d'autres molécules identiques, plus son énergie potentielle est négative (**Figure 1.9**) [5].

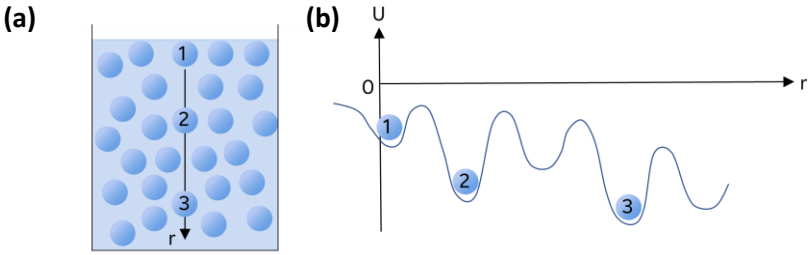


Figure 1.9 (a) Illustration de molécules ayant une position différente au sein du liquide ; (b) Courbe d'énergie potentielle en fonction de la position de ces molécules au sein du liquide.

Cela s'explique par le fait que les molécules en surface sont entourées par moins de molécules équivalentes, et donc moins d'interactions, que celles au sein du liquide (**Figure 1.10**). Elles ont alors un excès d'énergie potentielle disponible qu'elles n'ont pas consommé en créant des liaisons avec les autres molécules (liaisons hydrogène par exemple). Afin de minimiser cet excès d'énergie, et donc d'avoir le moins de molécules possible en surface, le liquide va diminuer sa surface et tendre vers une configuration sphérique qui est la configuration de plus basse énergie.

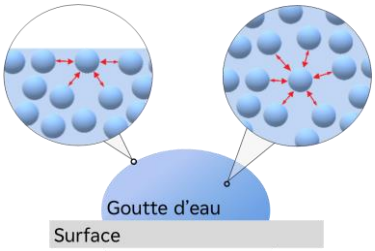


Figure 1.10 *Interactions en jeu pour une molécule à la surface d'une goutte d'eau et au sein même de la goutte d'eau.*

Généralement, on parle de tension interfaciale lorsque deux milieux condensés sont considérés (deux liquides par exemple) et de tension superficielle lorsqu'un milieu condensé et un gaz sont pris en compte.

2.1.2. RÉGIME DE MOUILLAGE

On vient de voir qu'une goutte d'eau dans l'air, en l'absence d'autres forces telles que la gravité, est sphérique. Une fois déposée sur un substrat solide, il existe trois scénarios (**Figure 1.11**) : soit la goutte mouille complètement le solide pour former un film, on parle alors de mouillage total ; soit la goutte mouille partiellement le solide pour former une calotte sphérique, on parle alors de mouillage partiel ; soit la goutte ne mouille pas le solide et reste plus ou moins parfaitement sphérique, on parle alors de mouillage nul.

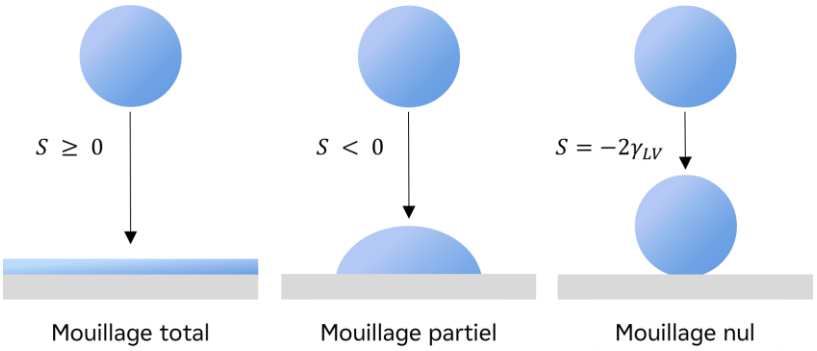


Figure 1.11 *Illustration des différents scénarios existants lorsqu'une goutte est déposée sur un substrat solide. La lettre S correspond au paramètre d'étalement et γ_{LV} correspond à la tension interfaciale existant à l'interface liquide-vapeur.*

Ces scénarios sont déterminés par le paramètre d'étalement [6], noté S et également appelé coefficient d'étalement. Il s'agit de la différence entre le travail d'adhésion (W_A) et le travail de cohésion (W_C) comme le montre l'équation **(1.1)** [7] :

$$S = W_A - W_C \tag{1.1}$$

Le travail d'adhésion W_A correspond au travail nécessaire pour séparer deux milieux de nature différente (liquide L et solide S par exemple) en milieu vapeur V [7] (**Figure 1.12 (a)**). À partir d'une interface solide-liquide, deux nouvelles interfaces sont ainsi créées : liquide-vapeur et solide-vapeur. Le travail d'adhésion peut alors être décrit comme la différence énergétique entre l'état final (LV et SV) et l'état initial (LS) de cette séparation. Il peut se calculer à partir des tensions superficielles γ_{LV}, γ_{SV} et γ_{LS} correspondant à l'interface liquide-vapeur, solide-vapeur et liquide-solide, respectivement, selon l'équation **(1.2)** [8] :

$$W_A = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{LS} \tag{1.2}$$

Le travail de cohésion W_C correspond au travail nécessaire pour créer deux interfaces liquide-vapeur à partir d'une unique phase liquide L en milieu vapeur V [7] (**Figure 1.12 (b)**). La création de ces interfaces nécessite un travail qui peut être calculé à partir des tensions superficielles selon l'équation **(1.3)** :

$$W_C = 2\gamma_{LV} \tag{1.3}$$

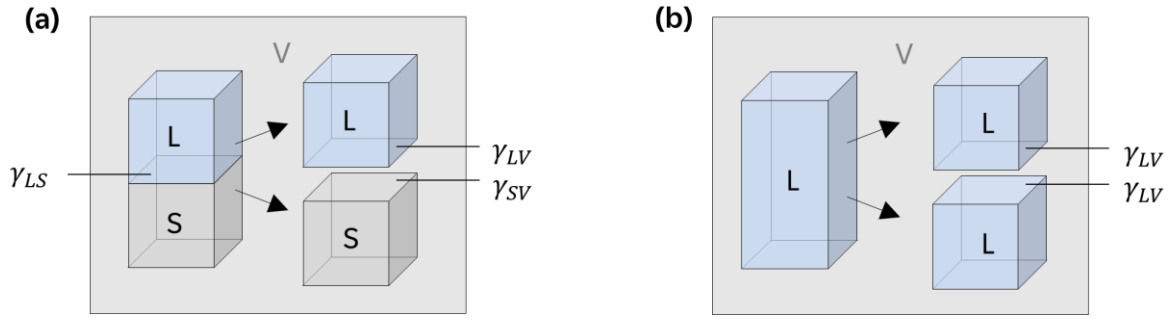


Figure 1.12 (a) *Illustration du travail d'adhésion des milieux solide (S) et liquide (L) dans un milieu vapeur (V).* γ_{LV}, γ_{SV} *et* γ_{LS} *correspondent à l'interface liquide-vapeur, solide-vapeur et liquide-solide, respectivement. ;* ***(b)*** *Illustration du travail de cohésion du milieu liquide (L) dans un milieu vapeur (V).* γ_{LV} *correspond à l'interface liquide-vapeur.*

Les équations **(1.2)** et **(1.3)** permettent alors de définir le paramètre d'étalement à partir des tensions superficielles comme le détaille l'équation **(1.4)** :

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{LV} + \gamma_{LS}) \qquad (1.4)$$

Une valeur négative de ce paramètre d'étalement implique que le travail de cohésion est plus important que le travail d'adhésion. En d'autres termes, la présence d'une interface solide-vapeur va être maximisée par rapport aux interfaces solide-liquide et liquide-vapeur. Ainsi, la phase liquide ne s'étale pas sur le solide, d'où la présence d'une goutte correspondant au mouillage partiel.

Une valeur positive de ce paramètre d'étalement implique que le travail d'adhésion est plus important que le travail de cohésion. En d'autres termes, la superposition des deux interfaces solide-liquide et liquide-vapeur est plus favorable énergétiquement que la présence d'une seule interface solide-vapeur. La phase liquide s'étale alors totalement sur le solide, d'où la présence d'un film correspondant au mouillage total. Il convient de préciser qu'à l'équilibre, le paramètre d'étalement ne peut pas être positif puisque cela impliquerait que γ_{SV} ait une valeur supérieure à $\gamma_{LV} + \gamma_{LS}$. Or cette situation n'est pas envisageable car cela signifierait que l'énergie de l'interface solide-vapeur puisse être diminuée en intercalant un film liquide d'épaisseur macroscopique dont l'énergie serait la même que $\gamma_{LV} + \gamma_{LS}$ [9]. Dans ce cas, à l'équilibre, γ_{SV} vaut $\gamma_{LV} + \gamma_{LS}$ et le paramètre d'étalement est donc nul.

Dans le cas du mouillage nul, seul le travail de cohésion est pris en compte. Ainsi, le paramètre d'étalement vaut $-2\gamma_{LV}$.

2.1.3. LONGUEUR CAPILLAIRE

Bien que négligée jusque-là, la gravité a son importance quand il est question de mouillage. Dans le cas du mouillage partiel, deux forces sont à considérer : la *force capillaire*, autrement dit la tension superficielle qui est responsable de la forme sphérique d'une goutte d'eau, et la *force de pesanteur* [10]. Cette force de pesanteur va modifier la forme de la goutte lorsque cette dernière est déposée sur un substrat solide. Lorsque ces deux forces sont à l'équilibre, il existe une dimension caractéristique du liquide appelée longueur capillaire et notée κ^{-1} [11]. Elle se calcule d'après l'équation **(1.5)** :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma_{LV}}{\rho_L g}} \tag{1.5}$$

Où γ_{LV} est la tension superficielle existant à l'interface liquide-vapeur, ρ_L est la masse volumique du liquide et g l'accélération de la pesanteur.

À titre d'exemple, la longueur capillaire de l'eau vaut 2,7 mm à 20°C [11].

Pour une goutte de rayon inférieur à cette longueur capillaire, la gravité est négligeable et la force capillaire domine, la goutte garde alors sa forme plus ou moins sphérique après être déposée sur le substrat solide (**Figure 1.13 (a)**). En revanche, pour une goutte de rayon supérieur à la longueur capillaire, la gravité n'est plus négligeable et gouverne la forme de la goutte : celle-ci s'aplatit sous l'effet de son poids, elle n'est plus sphérique (**Figure 1.13 (b)**).

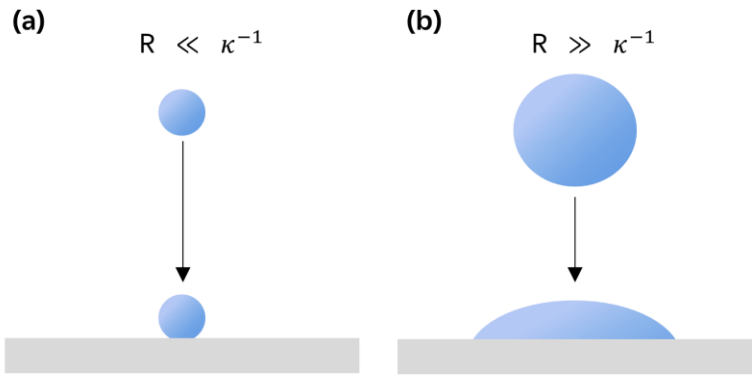


Figure 1.13 *Illustration des régimes de capillarité et gravité. R correspond au rayon de la goutte d'eau et* κ^{-1} *correspond à la longueur capillaire du liquide.*

2.1.4. ANGLE DE CONTACT

Une goutte de liquide déposée sur un substrat solide lisse et homogène chimiquement adopte, à l'équilibre, une conformation visant à minimiser son énergie. Pour ce faire, chaque tension superficielle mise en jeu (γ_{LV}, γ_{SV} et γ_{SL}) agit de manière à réduire la surface de l'interface correspondante. Il en résulte un nouveau paramètre, l'angle de contact, permettant de définir l'affinité de la goutte pour le solide. Cet angle de contact, illustré dans la **Figure 1.14**, est obtenu en faisant la projection des forces de tensions superficielles sur le plan du substrat d'après la relation de Young [12] :

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \tag{1.6}$$

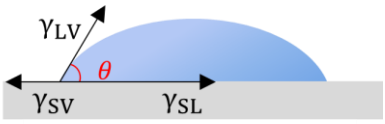


Figure 1.14 *Illustration de l'angle de contact θ d'une goutte de liquide sur un solide. γ_{LV}, γ_{SV} et γ_{SL} correspondent aux tensions superficielles à l'interface liquide-vapeur, solide-vapeur et liquide-solide, respectivement.*

L'angle de contact peut également être exprimé en combinant la relation du travail d'adhésion W_A, équation **(1.2)**, et la relation de Young, équation **(1.6)** :

$$\cos\theta = -1 + \frac{W_A}{\gamma_{LV}} \tag{1.7}$$

En fonction de la valeur de cet angle, le régime de mouillage (total, partiel ou nul) est différent (**Figure 1.15**). On parle de mouillage total si l'angle de contact est nul et de mouillage nul si l'angle de contact vaut 180°. Une valeur d'angle de 90° délimite deux types de surface lorsque le liquide est l'eau : une surface est dite hydrophile quand l'angle de contact est inférieur à 90° alors qu'avec une valeur supérieure à 90°, on est en présence d'une surface hydrophobe. Lorsque l'angle de contact est supérieur à 150°, la surface est considérée comme superhydrophobe bien que d'autres paramètres soient à prendre en compte pour bien définir la superhydrophobie, notamment la notion d'hystérèse traitée dans la prochaine partie.

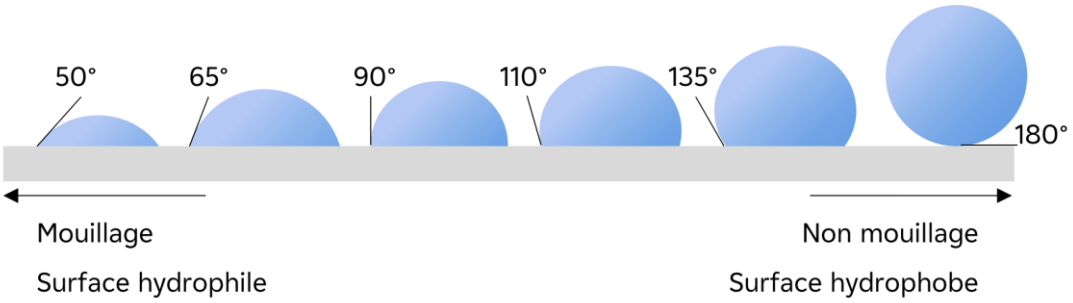


Figure 1.15 *Évolution de la forme de la goutte et du régime de mouillage en fonction de l'affinité de la goutte pour le solide.*

2.1.5. HYSTÉRÈSE

L'équation de Young **(1.6)** présume qu'il existe un seul angle de contact. Or, dans la réalité, une surface solide a des défauts physiques et chimiques ce qui entraîne une non-unicité de l'angle de contact [13]. Une expérience simple permet de le démontrer [14] : une goutte de liquide est déposée sur un substrat solide, l'angle de contact θ peut être déterminé (**Figure 1.16 (a)**). En ajoutant du liquide dans la goutte (**Figure 1.16 (b)**), cet angle de contact augmente, la ligne de contact reste identique et il existe une valeur limite de l'angle de contact à partir de laquelle la ligne de contact va se déplacer, cette valeur correspond à l'angle d'avancée, noté θ_A. De même, si on prélève du liquide de la goutte (**Figure 1.16 (c)**), l'angle de contact diminue jusqu'à une valeur limite à partir de laquelle la ligne de contact va se réduire, cette valeur correspond à l'angle de reculée, noté θ_R.

L'hystérèse peut ainsi être définie : il s'agit de la différence entre l'angle d'avancée et l'angle de reculée **(1.8)** [15] :

$$\Delta\theta = \theta_A - \theta_R \tag{1.8}$$

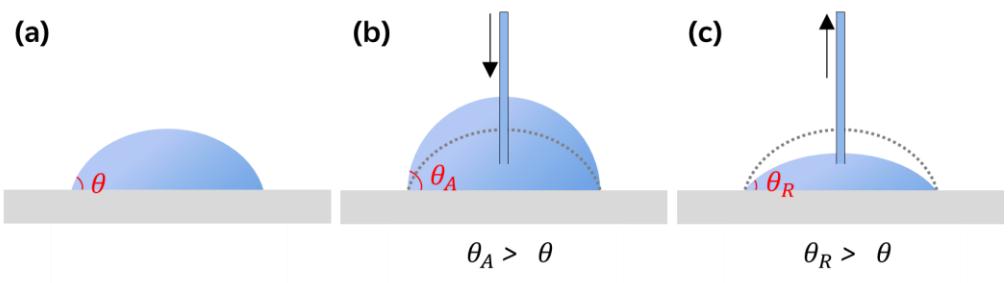


Figure 1.16 *Illustration de la non-unicité de l'angle de contact. θ correspond à l'angle de contact déterminé par l'équation de Young, θ_A et θ_R correspondent à l'angle d'avancée et l'angle de reculée, respectivement.*

L'hystérèse peut aussi être illustrée par une goutte déposée sur un substrat solide incliné (**Figure 1.17**). L'inclinaison α du substrat fait apparaître les angles d'avancée et de reculée définis précédemment.

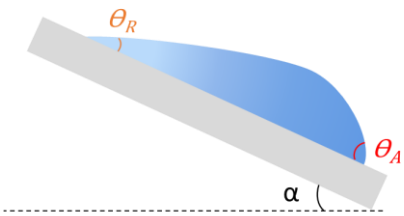


Figure 1.17 *Illustration de l'hystérèse sur un substrat incliné. α correspond à l'angle d'inclinaison du substrat solide. θ correspond à l'angle de contact déterminé par l'équation de Young, θ_A et θ_R correspondent à l'angle d'avancée et l'angle de reculée, respectivement.*

La **Figure 1.17** illustre ainsi bien l'importance de l'hystérèse quand il est question de superhydrophobie. En effet, une hystérèse forte signifie une grande différence entre les angles d'avancée et de reculée, ce qui implique un fort ancrage de la goutte même sur un solide fortement incliné. Dans le cas d'une hystérèse faible, les angles d'avancée et de reculée sont proches, ainsi une faible inclinaison du substrat permet de faire décrocher la goutte du solide.

2.2. INFLUENCE DE LA TOPOGRAPHIE DE SURFACE SUR LE MOUILLAGE

Nous venons de voir qu'une goutte d'eau déposée sur un substrat solide peut avoir différents comportements en fonction de la gravité mais surtout en fonction de son affinité avec la surface. Cette affinité est, entre autres, dépendante de la topographie de la surface. Dans cette partie, nous allons étudier l'effet de la rugosité de la surface sur le mouillage en commençant par un peu d'histoire pour revenir au début de la théorie du mouillage avec les premiers modèles établis par Wenzel, Cassie et Baxter, puis leurs limitations et les corrections qui ont pu leur être apportées. Par la suite, les nouveaux modèles élaborés pour la détermination d'angle de contact sont évoqués. Enfin, la notion d'hystérèse étant importante pour caractériser une surface hydrophobe, les modèles s'appuyant sur cette notion sont abordés. La fin de cette partie est consacrée à la présentation de différents paramètres d'état de surface permettant de définir la topographie d'une surface.

2.2.1. LES PREMIÈRES ÉTUDES ET LES PREMIERS MODÈLES DÉVELOPPÉS

2.2.1.1. LES PREMIÈRES ÉTUDES

Dès 1925, N. K. Adam et G. Jessop [16] observent que la rugosité de la surface a un effet sur les angles d'avancée et de reculée. Dans leur cas, plus la surface est rugueuse, plus la différence entre les angles d'avancée et de reculée est grande, donc l'hystérèse augmente avec la rugosité de la surface. Puis, en 1935, Mitchell *et al.* [17] étudient l'influence de la rugosité d'une surface sur le mouillage. Ils montrent qu'une goutte de goudron déposée sous l'eau sur une surface calcaire présentant une certaine rugosité ne mouille pas la surface. Après inclinaison de la surface, la goutte de goudron glisse sans laisser de trace. En revanche, une goutte de goudron déposée sur une surface calcaire parfaitement polie mouille complètement la surface.

2.2.1.2. LE MODÈLE DE WENZEL

En 1936, R. N. Wenzel est le premier à établir un modèle après avoir étudié l'influence de la topographie de surface sur le mouillage [18]. Son modèle suppose qu'une surface homogène chimiquement présente une certaine rugosité $\tilde{r}$ dont l'échelle est petite devant le volume d'une goutte d'eau. Ainsi, une goutte d'eau déposée sur un solide rugueux épouse les rugosités de la surface (**Figure 1.18**).

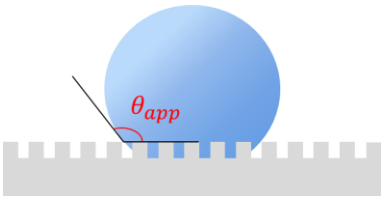


Figure 1.18 *Illustration d'une goutte d'eau déposée sur une surface rugueuse d'après le modèle de Wenzel. θ_{app} correspond à l'angle de contact apparent mesuré sur le haut des aspérités du solide.*

Un nouvel angle de contact est mis en évidence, il s'agit de l'angle apparent, noté θ_{app}. Dans son modèle, Wenzel établit une relation entre cet angle apparent et l'angle d'équilibre défini par la relation de Young et mesuré sur une surface lisse du même matériau :

$$\cos\theta_{app} = \tilde{r}\cos\theta \qquad (1.9)$$

Le facteur de rugosité $\tilde{r}$ décrit l'augmentation de la surface rugueuse par rapport à la surface lisse. Il correspond au rapport de l'aire réelle de la surface présentant les rugosités sur l'aire apparente de la surface si elle était parfaitement homogène chimiquement et topographiquement plane.

$$\tilde{r} = \frac{surface\ réelle\ en\ contact\ avec\ le\ liquide}{surface\ apparente} \tag{1.10}$$

Le rapport **(1.10)** implique donc que le facteur de rugosité est toujours supérieur à 1. S'il vaut 1, la surface réelle ne présente aucune rugosité. De ce fait, la rugosité amplifie le caractère initial de la surface, que ce soit l'hydrophobie ou l'hydrophilie. L'équation **(1.9)** implique qu'une surface initialement hydrophile (θ < 90°) aura un angle apparent inférieur à l'angle d'équilibre θ, ce qui signifie que le caractère hydrophile est accentué. De même, l'équation **(1.9)** implique qu'une surface initialement hydrophobe (θ > 90°) aura un angle de contact apparent supérieur à l'angle d'équilibre θ, ce qui signifie que le caractère hydrophobe est renforcé.

2.2.1.3. LE MODÈLE DE CASSIE-BAXTER

En 1944 et 1948, A. B. D. Cassie et S. Baxter proposent un nouveau modèle avec une surface lisse mais chimiquement hétérogène [19,20] (**Figure 1.19**). La goutte d'eau repose sur deux parties, non équivalente chimiquement et présentant chacune une fraction surfacique f_1 et f_2, respectivement. Comme dans le cas de Wenzel, l'échelle de chacune de ces fractions surfaciques est largement inférieure à celle d'une goutte.

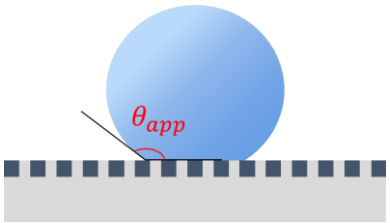


Figure 1.19 *Illustration d'une goutte d'eau déposée sur une surface lisse et chimiquement hétérogène (présence de deux espèces chimiques différentes schématisées en bleu foncé et gris) d'après le modèle de Cassie-Baxter.* θ_{app} *est l'angle de contact apparent mesuré.*

La présence de deux chimies en surface implique l'existence de deux angles de contact d'équilibre θ_1 et θ_2 pouvant être définis par la relation de Young. Dans leur modèle, Cassie et Baxter définissent un angle de contact apparent, noté θ_{app}, qui peut être déterminé à partir de

ces deux angles d'équilibre et des fractions surfaciques f_1 et f_2 :

$$cos\,\theta_{app} = f_1\,cos\,\theta_1 + f_2\,cos\,\theta_2 \qquad (1.11)$$

Différents scénarios découlent de l'équation **(1.11)**. Si les deux espèces chimiques ont un angle de contact d'équilibre supérieur à 90°, alors l'angle apparent θ_{app} est lui aussi supérieur à 90° et la surface est hydrophobe. Il en va de même si les deux espèces chimiques ont un angle de contact d'équilibre inférieur à 90° : la surface est hydrophile puisque l'angle de contact apparent est également inférieur à 90°. Cependant, si une espèce chimique a un angle de contact d'équilibre inférieur à 90° et l'autre espèce a un angle de contact supérieur à 90°, le caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface dépend des fractions surfaciques.

Dans le cas où une des deux espèces chimiques est l'air, la surface est similaire à celle envisagée par Wenzel en 1936 mais, dans ce nouveau modèle, la goutte d'eau repose sur les sommets des aspérités du solide. Ainsi, en piégeant de l'air, elle repose sur un mélange d'air et de solide et est dans un état dit fakir (**Figure 1.20**).

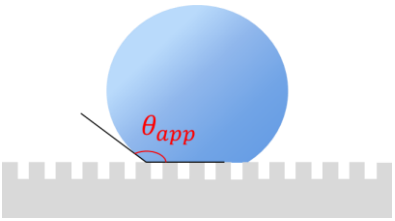


Figure 1.20 *Illustration d'une goutte d'eau déposée sur une surface chimiquement hétérogène d'après le modèle de Cassie-Baxter.* θ_{app} *est l'angle de contact apparent mesuré.*

L'angle de contact de la goutte sur l'air vaut 180°, l'équation **(1.11)** peut ainsi être simplifiée en considérant une seule fraction surfacique f_s correspondant au solide :

$$cos\,\theta_{app} = f_s\,(cos\,\theta + 1)\; - 1 \qquad (1.12)$$

D'après l'équation **(1.12)**, il est possible de rendre la surface hydrophobe en diminuant la fraction surfacique du solide de sorte que la goutte d'eau repose principalement sur de l'air.

2.2.1.4. L'EXPÉRIENCE DE BARTELL ET SHEPARD

Ces études sur la rugosité et son influence sur le mouillage traitent d'une géométrie complexe obtenue aléatoirement. En 1953, F. E. Bartell et J. W. Shepard [21] sont les premiers à tenter de reproduire de façon quantitative une rugosité sur une surface donnée afin de pouvoir analyser plus rigoureusement l'effet de la rugosité sur l'angle de contact et l'hystérèse. Sur de la paraffine, ils ont reproduit des pyramides en changeant leur hauteur et l'angle d'inclinaison (30°, 45° et 60°) de chaque face (**Figure 1.21**).

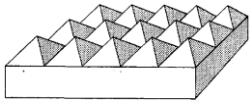


Figure 1.21 *Surface de paraffine composée de pyramides régulières dont les faces ont un angle d'inclinaison donné. Figure issue de la publication de F. E. Bartell et J. W. Shepard [21].*

Ils ont noté qu'une augmentation de l'angle d'inclinaison entraîne une augmentation de l'angle d'avancée. En revanche, aucun impact sur l'angle de reculée n'est observé, impliquant un accroissement de l'hystérèse. Ils notent tout de même que, pour un angle d'inclinaison relativement important (60°), deux surfaces sur cinq testées présentent une hystérèse relativement faible (33° et 41° au lieu de 64° pour les autres). Dans ces deux cas, les gouttes d'eau ne restent pas figées sur la surface mais bougent librement dès que le matériau est incliné légèrement. Enfin, ils remarquent que de l'air est piégé sous les gouttes d'eau. Ce phénomène n'est quasiment pas présent sur les surfaces de pyramides présentant un angle d'inclinaison de 30° contrairement à celles ayant un angle d'inclinaison de 45° et encore plus pour celles ayant un angle de 60°. Cela illustre bien la théorie élaborée par Cassie et Baxter une dizaine d'années auparavant et leurs résultats montrent que l'angle d'inclinaison des aspérités de la surface est un élément déterminant pour le mouillage.

2.2.1.5. L'EXPÉRIENCE DE DETTRE ET JOHNSON

En 1964, R. H. Dettre et R. E. Johnson [13] démontrent expérimentalement l'influence de la rugosité sur le comportement d'une goutte d'eau sur une surface solide. Ils ont mesuré l'angle de contact sur une surface en cire hydrophobe dont la rugosité s'atténue en la recuisant. La composition chimique restant constante, seule la rugosité est responsable du comportement de la goutte d'eau sur la cire. Lorsque cette cire est lisse, l'angle de contact vaut 105° et l'hystérèse 15°. En augmentant la rugosité de la cire, l'angle d'avancée a une valeur plus

importante contrairement à l'angle de reculée dont la valeur diminue, ce qui amplifie l'hystérèse significativement jusqu'à atteindre une centaine de degrés. Ce résultat est en accord avec l'étude de F. E. Bartell et J. W. Shepard [21] détaillée précédemment. Cependant, dans ce cas-ci, passé un certain seuil de rugosité, un saut des angles d'avancée et de reculée apparaît et tous deux tendent vers 160°, diminuant ainsi considérablement l'hystérèse (**Figure 1.22**).

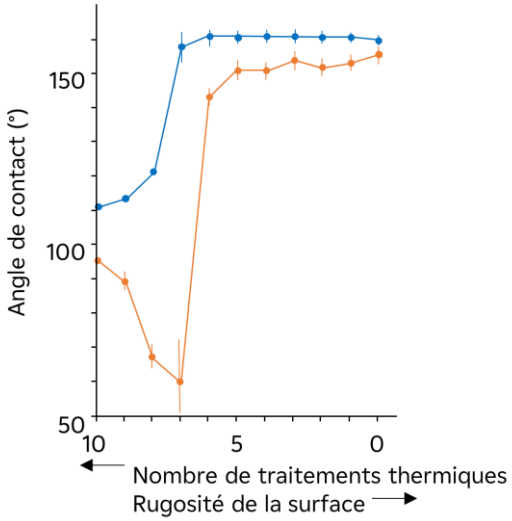


Figure 1.22 *Évolution des angles d'avancée (en bleu) et de reculée (en orange) en fonction du nombre de recuits et donc, de la rugosité de la surface. Figure issue de la publication de R. H. Dettre et R. E. Johnson [13].*

À partir de cette étude et des modèles de Wenzel et Cassie-Baxter, deux situations peuvent être distinguées. Dans le cas d'une rugosité faible, la **Figure 1.22** montre que les angles d'avancée et de reculée sont dépendants de la rugosité amenant à une augmentation de l'hystérèse. Au vu de cette dépendance, on peut conclure que la goutte d'eau est ancrée dans les aspérités de la surface, ce qui correspond à l'état de Wenzel. En revanche, pour une rugosité importante, les angles d'avancée et de reculée restent relativement stables même si cette rugosité est changée. La goutte d'eau est dans un état fakir au sommet des aspérités, ce qui correspond à l'état décrit par Cassie et Baxter.

2.2.2. LES LIMITES DES MODÈLES CLASSIQUES ET LEURS REVISITES

2.2.2.1. LES LIMITES DES MODÈLES DE WENZEL ET CASSIE-BAXTER

LES LIMITES DU MODÈLE DE WENZEL

Les modèles classiques de Wenzel et Cassie-Baxter exposés précédemment présentent des limites si bien qu'ils ne sont pas applicables universellement à toutes les surfaces. Le modèle de Wenzel suggère que le facteur de rugosité pourrait être tel que l'angle de contact apparent soit égal à 180°, permettant ainsi d'avoir une surface complètement sèche. Or, expérimentalement, cela n'a jamais pu être démontré [22].

À cause des hétérogénéités d'une surface rugueuse, une énergie d'activation doit être franchie pour que le liquide puisse s'étaler sur la surface mais, si l'énergie des vibrations moléculaires est moins importante que cette énergie d'activation, le liquide reste dans un état métastable et l'équation de Wenzel n'est plus valide [23].

LES LIMITES DU MODÈLE DE CASSIE-BAXTER

Bien qu'expérimentalement la valeur ultime de θ_{app} = 180° n'ait jamais été atteinte, pour le modèle de Cassie-Baxter cette valeur est théoriquement inenvisageable à cause de la fraction de solide supportant la goutte. Il suppose également que les deux espèces chimiques sont dans des domaines parfaitement définis et séparés, ce qui permet de moyenner l'énergie surfacique et donc de valider l'équation **(1.11)**. En revanche, si la dimension de chaque espèce chimique est de l'ordre de l'atome ou de la molécule, alors, d'après les théories de Van der Waals et des forces électrostatiques, c'est le moment dipolaire de la molécule qui doit être moyenné et non pas l'énergie surfacique [24]. Dans ce cas, l'équation de Cassie-Baxter devient :

$$(1 + \cos\theta)^2 = f_1(1 + \cos\theta_1)^2 + f_2(1 + \cos\theta_2)^2 \qquad (1.13)$$

2.2.2.2. LES REVISITES DES MODÈLES CLASSIQUES

LA REVISITE DE HUH ET MASON

Le modèle de Wenzel suppose que la rugosité de la surface est connue et peut être quantifiée. En 1977, C. Huh et S. G. Mason adaptent l'équation de Wenzel de sorte qu'une surface ayant une rugosité aléatoire puisse être étudiée [25].

$$cos\,\theta_{app} = \cos\theta_e[\bar{\sigma} + (\bar{\sigma} - 1)\bar{\phi}] \qquad (1.14)$$

Où θ_{app} est l'angle de contact apparent, θ_e est l'angle de contact local à l'équilibre, $\bar{\sigma}$ est le rapport de surface et $\bar{\phi}$ est un facteur de texture de la surface.

L'équation **(1.14)** résulte d'une approche mécanique et non pas thermodynamique. Toutefois, deux contraintes subsistent : la position de la goutte d'eau n'est pas vraiment aléatoire et l'angle de contact apparent dépend également de la façon dont la goutte se forme.

IMPORTANCE DE LA LIGNE TRIPLE

D. C. Pease discute, en 1945, de la validité des modèles de Wenzel et Cassie-Baxter [26]. Il stipule que l'interface air-liquide en contact avec le solide est un système à une dimension. En prenant en compte une surface solide hydrophobe composée de groupements polaires et non polaires, ce n'est pas la fraction surfacique de chaque groupement qui compte, comme le pensent Wenzel, Cassie et Baxter, mais la tension linéaire agissant sur la surface du liquide au niveau de la jonction air-liquide-solide, également appelée la ligne triple. Ainsi, le travail d'adhésion calculé à partir de l'angle de contact est une valeur moyenne des différentes tensions existantes puisqu'il faut tenir compte du travail d'adhésion des groupements polaires, W_p, mais aussi de celui des groupements non polaires, W_{np}. Cela implique que différents résultats peuvent être obtenus selon la position de la ligne triple sur la surface. Bien que publiée en même temps que le modèle de Cassie-Baxter, la théorie de D. C. Pease a longtemps été ignorée par la communauté scientifique comme le montre la **Figure 1.23**, extraite de la publication de L. Gao et T. J. McCarthy [27].

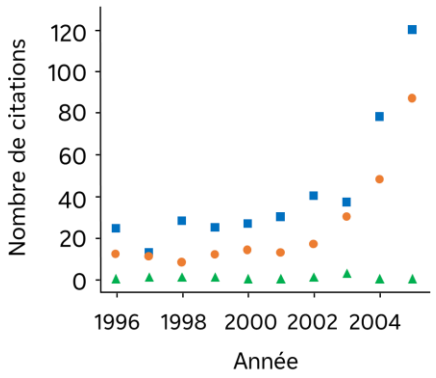


Figure 1.23 *Nombre de citations en fonction de l'année pour différentes publications : (■) R. N. Wenzel, Ind. Eng. Chem., 28 (1936), 988-994 ; (●) A. B. D. Cassie and S. Baxter, Trans. Faraday Soc., 40 (1944), 546-551 ; (▲) D. C. Pease, J. Phys. Chem., 49 (1945), 107-110. Figure issue de la publication de L. Gao et T. J. McCarthy [27].*

Ce n'est qu'en 2003 que la théorie de D. C. Pease est véritablement démontrée expérimentalement [28]. C. W. Extrand crée des îlots circulaires hydrophobes sur une surface lisse hydrophile (**Figure 1.24**), puis mesure les angles d'avancée et de reculée ainsi que l'angle de contact apparent.

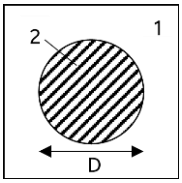


Figure 1.24 *Schéma d'un îlot hydrophobe (matériau 2) de diamètre D sur une surface lisse hydrophile (matériau 1) créé par C. W. Extrand [28].*

Si le diamètre de la goutte d'eau est plus grand que celui de l'îlot hydrophobe, alors l'angle de contact mesuré est le même que celui obtenu pour une goutte d'eau sur la surface lisse hydrophile. Le fait que la goutte d'eau repose sur une partie hydrophobe n'a pas d'impact sur les angles de contact, tant que la ligne triple est en contact avec la partie hydrophile. De plus, la valeur obtenue est différente de celle qui aurait dû être obtenue, en théorie, avec l'équation de Cassie-Baxter et ce n'est pas la première fois que le modèle de Cassie-Baxter ne prédit pas correctement les angles de contact [29-33].

L'importance de la ligne triple dans la détermination de l'angle de contact et de l'hystérèse est abordée à de multiples reprises même si les modèles de Wenzel et Cassie-Baxter restent ceux de référence. En 1953, F. E. Bartell et J. W. Shepard [34] montrent que la théorie de Wenzel n'est pas applicable à leurs résultats car la présence d'irrégularités, augmentant la surface sous la goutte de liquide, n'altère pas la valeur de l'angle de contact. Ils insistent sur le fait que

l'angle de contact est plutôt déterminé par les interactions au niveau de la ligne triple. En 2007, L. Gao et T. J. McCarthy [27] réitèrent l'expérience de C. W. Extrand en créant différents types de surface (**Figure 1.25**) et prouvent à nouveau que les interactions au niveau de la ligne triple gouvernent le comportement d'une goutte sur un substrat (les angles d'avancée et de reculée ainsi que l'hystérèse), et non pas la surface en dessous de cette goutte.

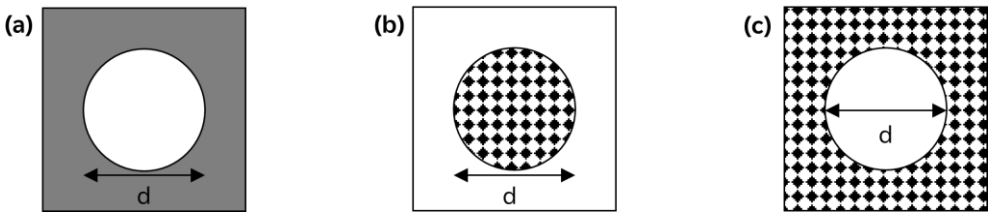


Figure 1.25 *Schémas des différentes surfaces préparées :* ***(a)*** *cercle hydrophile dans un champ hydrophobe ;* ***(b)*** *cercle rugueux dans un champ lisse ;* ***(c)*** *cercle lisse dans un champ rugueux. Illustration issue de la publication de L. Gao et T. J. McCarthy [27].*

D'autres études [33,35-39] suggèrent aussi que ce sont les interactions au niveau de la ligne triple qui gouvernent l'angle de contact mais, malgré ces discussions, seules quelques publications proposent un nouveau modèle ou une nouvelle équation pouvant expliquer l'importance de la ligne triple.

Le concept de tension de ligne a aussi été introduit en 1906 par J. W. Gibbs pour définir l'excès d'énergie libre quand les trois phases rentrent en contact [40]. Il convient de noter que ce n'est pas la tension de ligne qui a un impact sur l'angle de contact, puisque celle-ci est généralement faible (entre 1 et 100 pN [41]) et peut ainsi être masquée par l'hystérèse, mais le rayon de courbure de la ligne triple [42]. Certaines publications montrent une dépendance de la déformation de la ligne triple (l'angle de contact diminuant avec le rayon de courbure) sur l'angle de contact et présentent des valeurs de tension de ligne entre 1,3 et 14 µN [43] ou encore entre -5,8 et -17,2 µN [44]. Ces valeurs sont élevées, cependant, la dépendance de l'angle de contact n'est pas due à cette tension de ligne mais plutôt à l'hétérogénéité de la surface. Ainsi, il s'agit plutôt d'une « pseudo tension de ligne ».
De façon générale, la déformation de la ligne triple impacte significativement l'angle de contact si le rayon de la courbure locale est de l'ordre du micromètre [32]. Cependant, dans le cas où ce rayon est de l'ordre de plusieurs centaines de micromètres, la tension de ligne ne contribue pas à l'angle de contact, et l'équation originale de Cassie-Baxter peut être appliquée.

L'existence d'une tension de ligne au niveau de cette ligne triple est approfondie en 1993 par

J. Drelich et J. D. Miller [45]. Leur étude s'appuie sur la modification de l'équation de Young faite en 1977 par L. Boruvka et A. W. Neumann [46] afin de prendre en compte la déformation de la ligne triple au contact d'une surface non plane ou présentant des impuretés. L'équation de Young modifiée devient donc :

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos\theta + \gamma_{SLV} \kappa_{gs} \quad (1.15)$$

Où γ_{LV}, γ_{SV} et γ_{LS} sont les tensions superficielles correspondant à l'interface liquide-vapeur, solide-vapeur et liquide-solide, respectivement, γ_{SLV} est la tension de ligne et κ_{gs} est la courbure géodésique de la ligne triple et vaut 1/r (r étant le rayon de la courbure).

L'équation de Cassie-Baxter ayant été développée à partir de l'équation de Young, la modification de cette dernière entraîne une modification de l'équation originale de Cassie-Baxter tout en prenant toujours en compte les fractions surfaciques f de chaque espèce chimique i :

$$\cos\theta = \sum f_i \cos\theta_i - \left(\frac{1}{\gamma_{LV}}\right) \sum f_i \gamma_{SLV_i} \kappa_{gs_i} \quad (1.16)$$

Dans le cas où le substrat est composé de deux espèces dénotées 1 et 2 et distribuées uniformément sur la surface, l'équation **(1.16)** peut être réécrite sous la forme :

$$\cos\theta = f_1 \cos\theta_1 + f_2 \cos\theta_2 - \left(\frac{1}{\gamma_{LV}}\right)\left(\frac{f_1 \gamma_{SLV_1}}{r_1} - \frac{f_2 \gamma_{SLV_2}}{r_2}\right) \quad (1.17)$$

Cette équation est vérifiée expérimentalement quelques années plus tard. Une surface comprenant des bandes hydrophiles et hydrophobes est créée puis analysée [32] (**Figure 1.26**). Lorsque la ligne triple n'est pas déformée, les angles d'avancée et de reculée sont en accord avec ceux calculés à partir de l'équation originelle de Cassie-Baxter. En revanche, pour une ligne triple déformée, les angles d'avancée et de reculée sont en accord avec ceux calculés à partir de l'équation modifiée de Cassie-Baxter **(1.17)**.

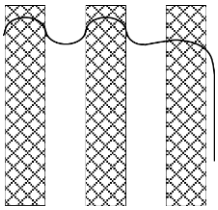


Figure 1.26 Bandes hydrophiles (partie hachurée), hydrophobes (partie blanche) et ligne triple schématisée par la ligne noire. Placée perpendiculairement aux bandes, la ligne triple est déformée alors qu'elle ne l'est pas quand elle est parallèle à une bande. Illustration issue de la publication de J. Drelich et al. [32].

En 1998, P. S. Swain et R. Lipowsky [35] prennent également en compte la tension de ligne ainsi que la courbure géodésique de la ligne triple dans l'élaboration d'une nouvelle équation. Cette équation permet de déterminer la valeur de l'angle de contact d'une goutte déposée sur un substrat non homogène chimiquement et topographiquement et sous l'influence de la gravité. Dans un premier temps, ils utilisent la minimisation de l'énergie libre du système afin de réécrire l'équation de Young pour une goutte sessile en phase β sur un substrat α :

$$\sigma_{w\alpha}(y) = \sigma_{w\beta}(y) + \sigma\cos[\theta(y)] + \nabla\gamma_{SLV}\cdot\hat{m}(y) - \lambda(y)\kappa_{gs} \tag{1.18}$$

Où $\sigma_{w\alpha}$ et $\sigma_{w\beta}$ correspondent aux énergies libres interfaciales des phases α et β, respectivement, ∇ est l'opérateur gradient à deux dimensions, $\hat{m}(y)$ est le vecteur unitaire orthogonal à la normale à la surface et au vecteur tangent à la courbe, y, γ_{SLV} et κ_{gs} correspondent à la ligne de contact, à la tension de ligne et à la courbure géodésique de la ligne triple, respectivement.

À partir de cette nouvelle équation de Young, ils adaptent les équations de Wenzel et Cassie-Baxter dans le but d'intégrer les effets de la tension de ligne et de la gravité :

$$\cos\theta_{app} = \tilde{r}\left(\cos\theta - \frac{\gamma_{SLV}\kappa_{gs}}{\sigma}\right) + \Delta\rho g\overline{Z^2} \tag{1.19}$$

$$\cos\theta_{app} = \sum_i f_i\left(\cos\theta_i - \frac{\gamma_{SLV\,i}\kappa_{gs_i}}{\sigma}\right) \tag{1.20}$$

Où $\tilde{r}$ est le rapport de la surface rugueuse sur la surface plane du même matériau, $\Delta\rho$ est la différence de densité entre les phases α et β, g est l'accélération gravitationnelle, Z est la hauteur du substrat et σ est l'énergie libre à l'interface $\alpha\beta$, γ_{SLV} et κ_{gs} correspondent à la tension de ligne et à la courbure géodésique de la ligne triple, respectivement.

L'équation **(1.20)** correspond à l'équation de Cassie-Baxter modifiée et est similaire à l'équation **(1.16)** élaborée par Drelich et Miller quelques années plus tôt. Cependant, c'est la première fois que l'équation originelle de Wenzel est modifiée en incorporant les effets de la tension de ligne et de la gravité (équation **(1.19)**).

Ils vont également plus loin en proposant une nouvelle équation pour prendre en compte les hétérogénéités à la fois topographiques et chimiques d'une surface :

$$\cos\theta_{app} = \sum_i \tilde{r}_i \left(\cos\theta_i - \frac{\gamma_{SLV\,i}\kappa_{gs_i}}{\sigma}\right) + \Delta\rho g\overline{Z^2} \qquad (1.21)$$

Toutes ces équations supposent que la forme de la goutte n'a pas d'importance et que toutes les positions de la goutte sur le substrat sont équivalentes. Pour surmonter ces suppositions, une nouvelle équation a été déterminée :

$$\cos\theta_{app} = \sum_i l_i \left(\cos\theta_i - \frac{\gamma_{SLV\,i}\kappa_{gs_i}}{\sigma}\right) - \frac{\oint_{\partial\Gamma} ds \nabla\cdot(\gamma_{SLV}(s)\hat{n}(s))}{\oint_{\partial\Gamma} ds} \qquad (1.22)$$

Où l_i est la fraction du périmètre total de la goutte reposant sur un matériau i, σ est l'énergie libre à l'interface solide-liquide, γ_{SLV} et κ_{gs} correspondent à la tension de ligne et à la courbure géodésique de la ligne triple, respectivement, $\partial\Gamma$ correspond à la ligne triple, s est le paramètre de longueur d'arc et $\hat{n}$ est la normale à la ligne triple pour une surface plane. Les intégrales peuvent être estimées par microscopie à force atomique.

Si les paramètres de la tension de ligne peuvent être négligés, l'équation peut être simplifiée :

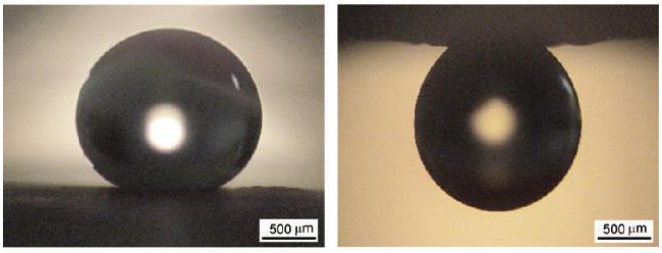
$$\cos\theta_{app} = \sum_i l_i \cos\theta_i \qquad (1.23)$$

Où l_i est la fraction du périmètre total de la goutte reposant sur un matériau i.

D'un point de vue théorique, P. S. Swain et R. Lipowsky notent qu'il est préférable d'utiliser l'équation **(1.22)** par rapport à l'équation à **(1.20)** car la nature des hétérogénéités n'a pas d'importance puisqu'il s'agit d'une équation locale, la forme de la goutte est un paramètre pris en compte et seulement la ligne de contact la plus probable est prise en compte.

2.2.3. LES MODÈLES PRENANT EN COMPTE L'HYSTÉRÈSE

Nous avons brièvement abordé le fait que l'hystérèse est un élément clé pour caractériser une surface comme étant superhydrophobe. En effet, une surface peut présenter un angle de contact supérieur à 150° mais avoir une hystérèse forte ce qui provoque l'accrochage de la goutte sur la surface même quand celle-ci est inclinée. Dans ce cas-ci, la surface ne peut pas être considérée superhydrophobe si on se réfère à la définition même de l'hydrophobie : qui n'aime pas l'eau, qui l'évite. Dans la nature, certaines plantes ont cette particularité et notamment les pétales de rose d'où le terme « effet pétale de rose » qui est utilisé pour caractériser cet état. B. Bhushan et E. K. Her [47] montrent qu'une goutte d'eau sur un pétale de rose *cv. Bairage* présente un angle de contact de 152° mais la goutte reste accrochée à la surface même après l'avoir retournée à 180° (**Figure 1.27**).



Angle d'inclinaison = 0° Angle d'inclinaison = 180°

Figure 1.1 *Goutte d'eau sur un pétale de rose cv. Bairage. À gauche, la surface est plane, non inclinée. À droite la surface est inclinée à 180°. Image issue de la publication de B. Bhushan et E. K. Her [47].*

Cela est possible quand la structure présente une double échelle de rugosité (de l'ordre du micromètre et du nanomètre par exemple) et que le liquide pénètre complètement dans les aspérités micrométriques et partiellement dans celles nanométriques. Le système est alors dans un régime de mouillage couramment appelé « effet pétale de rose ».

Dans le cadre de cette étude, l'adhésion d'une goutte d'eau sur la surface est le contraire de ce que l'on souhaite obtenir. Il est donc nécessaire de bien comprendre l'hystérèse ainsi que tous les mécanismes mis en jeu pour éviter cette adhésion des gouttes.

2.2.4. LES NOUVEAUX MODÈLES

Les modèles classiques de Wenzel et Cassie-Baxter prennent en compte une surface idéalisée, ainsi ils ne sont pas en mesure d'expliquer la complexité des interactions qui surviennent lorsqu'un liquide mouille une surface rugueuse. Il est donc nécessaire d'établir de nouveaux modèles permettant de se rapprocher le plus possible des conditions réelles.

2.2.4.1. LA THÉORIE DES FRACTALES

Un petit retour dans le passé s'impose pour discuter d'autres modèles établis après ceux de Wenzel, Cassie et Baxter. En 1975, Mandelbrot introduit un nouveau terme, celui d'objet fractal ou fractale [48], pour définir des objets complexes dont la structure est similaire peu importe l'échelle prise en compte. Ces nouveaux objets sont caractérisés par leur dimension fractale, notée D, qui mesure le degré d'irrégularité et de brisure de la structure. D'origine mathématique, cette théorie s'est généralisée à l'ensemble des disciplines scientifiques : physique [49,50], sciences des surfaces [51,52], chimie [53-57], biologie [58-61] et bien d'autres. S'inspirant de cette nouvelle théorie, R. D. Hazlett [62] élabore, en 1990, un nouveau modèle en partant d'un point de vue thermodynamique avec un état de référence correspondant à une phase liquide, dénotée 1, en forme de goutte de rayon R_0 déposée sur une structure fractale. Cette goutte mouille la surface avec un angle de contact, noté θ, et adopte un nouveau rayon, noté R (**Figure 1.28**).

L'angle de contact sur une structure fractale est alors défini par l'équation **(1.24)** :

$$\cos\theta_{fractale} = \left[\left(\frac{\mathbf{1-\Gamma f^{1-D/2}}}{\mathbf{1-\Gamma}}\right)\left(\frac{\boldsymbol{\sigma_1}}{\boldsymbol{\sigma_R}}\right)^{\mathbf{1-d/2}}\right]\cos\theta_{euclidien} \qquad (1.24)$$

Où $\Gamma = \gamma_{s_2}/\gamma_{s_1}$, $f = \sigma_2/\sigma_1$, σ_1 et σ_2 représentent les surfaces occupées par les espèces 1 et 2, respectivement, d est la dimension fractale et $\theta_{euclidien}$ est l'angle de contact euclidien obtenu sur le même matériau n'ayant pas une structure fractale.

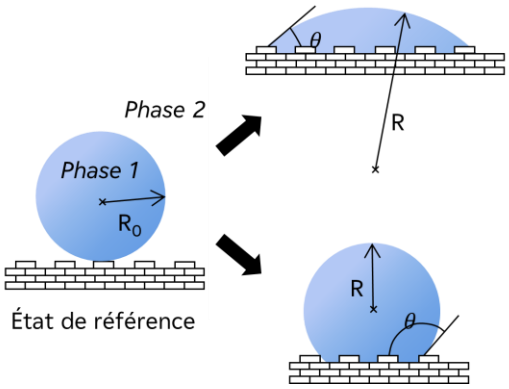


Figure 1.28 *Représentation de l'état de référence d'une goutte de liquide déposée sur une structure fractale et des deux possibilités lorsque cette goutte mouille la structure. R_0 représente le rayon initial de la goutte, R représente le rayon de la goutte lorsque celle-ci mouille la structure fractale. θ est l'angle de contact au niveau de la ligne triple. Cette figure est issue de la publication de R. D. Hazlett [62].*

Cette équation présente un nouveau facteur de correction (en gras dans l'équation **(1.24)**) différent de celui présent dans l'équation établie par R. N. Wenzel. Il comporte deux contributions. Le premier terme est un facteur d'altération du mouillage qui peut augmenter ou diminuer l'angle de contact selon la nature du liquide et surtout la quantité de liquide en contact avec la surface. Le second terme est, quant à lui, un facteur de rugosité semblable à celui développé par R. N. Wenzel puisqu'il amplifie les caractéristiques intrinsèques du matériau et est toujours supérieur à 1.

Un objet est fractal sur un intervalle défini : la limite supérieure, notée σ_R, est celle au-delà de laquelle l'objet est dans un espace euclidien et donc non fractal ; la limite inférieure, notée σ_L, correspond à la dimension atomique du substrat. Si la surface d'une des espèces sort de cet intervalle, l'équation **(1.24)** devient :

$$\cos\theta_{fractale} = \left[\left(\frac{\sigma_L}{\sigma_R}\right)^{1-d/2}\right]\cos\theta_{euclidien} \qquad (1.25)$$

Des études expérimentales confortent cette théorie [63,64] mais il convient tout de même de noter que les équations **(1.24)** et **(1.25)** prennent en compte les surfaces de la goutte en contact avec le solide et non pas la ligne triple pour déterminer l'angle de contact comme le suggèrent les études de D. C. Pease et C. W. Extrand développées précédemment.

2.2.4.2. LES SURFACES RÉENTRANTES

Une des premières publications relevant de surfaces réentrantes date de 2002. C. W. Extrand [37] établit qu'en théorie une surface de ce type permettrait d'avoir une goutte suspendue au-dessus des aspérités. Puis, en 2007, L. Cao *et al.* [65] ont réalisé ce type de surface sur du silicium (**Figure 1.29**) et ont noté que l'angle de contact statique était supérieur à 135° alors que la surface brute présentait un angle de contact de 74°.

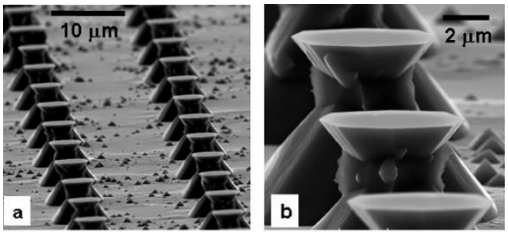


Figure 1.29 *Surface superhydrophobe composée de piliers de silicium présentant une forme concave. Illustration issue de la publication de L. Cao et al. [65].*

Le terme de surface réentrante est introduit peu de temps après par A. Tuteja *et al.* [66] dans le but de rendre une surface superoléophobe afin que des liquides, ayant une tension superficielle bien inférieure à celle de l'eau, ne puissent pas mouiller la surface. Cela a été possible grâce à l'élaboration d'une surface réentrante qui est simplement une surface ayant la particularité d'avoir une topographie concave : le haut de la structure est plus large que le bas (**Figure 1.30**). Ils ont mesuré les angles d'avancée et de reculée avec de l'octane sur une surface de SiO_2 présentant une surface réentrante du type « micro-hoodoo » (**Figure 1.30 (d)**) et ont trouvé des valeurs égales à 160° et entre 130° et 145°, respectivement. En revanche, l'équation développée par Cassie et Baxter ne permettait pas de prédire correctement ces résultats.

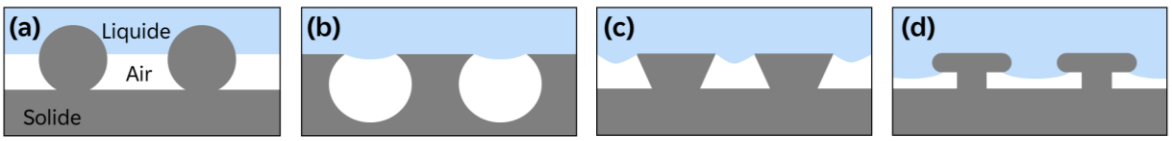


Figure 1.30 *Exemples de surfaces réentrantes.*

Dans une autre étude, A. Tuteja *et al.* [67] montrent que, sur une surface silanisée présentant une surface de type « micro-hoodoo », un liquide ayant une tension superficielle aussi faible que 20 mN/m a des angles d'avancée et de reculée supérieurs à 130°. De plus, l'augmentation de la tension superficielle du liquide permet d'avoir une diminution de l'hystérèse. Ils

définissent également un paramètre de motif, appelé le rapport d'espacement et noté D^*, afin de pouvoir corréler les angles de contact apparents mesurés et les paramètres de surface. Ce paramètre D^* se calcule différemment selon le type de la structure réentrante. Dans le cas de fibres électrofilées ayant un profil similaire à la **Figure 1.30 (a)**, l'équation **(1.26)** est utilisée. En revanche, pour des structures de type « micro-hoodoo » représentées dans la **Figure 1.30 (d)**, il s'agit de l'équation **(1.27)**.

$$D^* = \frac{R + D}{R} \tag{1.26}$$

$$D^* = \left(\frac{W + D}{W}\right)^2 \tag{1.27}$$

Où R est le rayon de courbure du motif, D est la moitié de la distance entre deux motifs et W est la largeur du motif.

L'introduction de ce nouveau paramètre permet alors de réécrire l'équation de Cassie-Baxter :

$$\cos\theta_{app} = -1 + \frac{1}{D^*}[\sin\theta + (\pi - \theta)\cos\theta] \tag{1.28}$$

Deux autres paramètres ont également été définis dans cette étude : la hauteur de robustesse (H^*) et l'angle de robustesse (T^*). La hauteur de robustesse permet de mesurer la pression requise (P_H) pour forcer l'affaissement de l'interface liquide-vapeur à la profondeur maximale du motif. Comme pour le paramètre D^*, il n'existe pas d'équation unique pour chaque type de structure : les équations **(1.29)** et **(1.30)** sont, par exemple, valables dans le cas de fibres électrofilées et des structures de type « micro-hoodoo », respectivement.

$$H^* = \frac{P_H}{P_{ref}} = \frac{R\kappa^{-1}(1 - \cos\theta)}{D^2} \tag{1.29}$$

$$H^* = \frac{P_H}{P_{ref}} = \frac{2R\kappa^{-1}}{D^2\left(1 + \sqrt{D^*}\right)}\left[(1 - \cos\theta) + \frac{H}{R}\right] \tag{1.30}$$

Où P_H est la pression requise pour forcer l'affaissement de l'interface liquide-vapeur à la profondeur maximale du motif, P_{ref} est la pression déterminée en équilibrant les forces

agissant à la surface et au sein du liquide au niveau de l'interface liquide-vapeur, R est le rayon de courbure du motif, κ^{-1} est la longueur capillaire du liquide, D est la moitié de la distance entre deux motifs, D^* est le rapport d'espacement et H est la hauteur d'air existant sous le motif.

Une valeur élevée de la hauteur de robustesse indique une hydrophobie robuste. Toutefois, la transition à un régime hydrophile peut se faire s'il y a un décalage au niveau de l'angle de contact local à cause d'une pression trop forte appliquée à l'interface liquide-vapeur. L'augmentation de cette pression fait avancer l'interface liquide-vapeur jusqu'à ce que celle-ci touche le fond de la structure, permettant le mouillage total de la surface lorsque l'angle dit d'affaissement $\delta\theta$ vaut $\theta - \psi_{min}$. La pression nécessaire pour avoir un tel angle peut être calculée et il est possible d'en déduire un angle de robustesse au-dessus duquel la transition hydrophobie-hydrophilie n'est théoriquement pas envisageable. Cet angle de robustesse se calcule selon les équations **(1.31)** et **(1.32)** dans les cas de fibres électrofilées et de structures de type « micro-hoodoo », respectivement.

$$T^* = \frac{P_\theta}{P_{ref}} = \frac{\kappa^{-1}}{2D}\sin(\theta - \psi_{min}) \tag{1.31}$$

$$T^* = \frac{P_\theta}{P_{ref}} = \frac{\kappa^{-1}}{D}\left[\frac{\sin(\theta - \psi_{min})}{1 + \sqrt{D^*}}\right] \tag{1.32}$$

Où P_θ est la pression requise pour avoir $\delta\theta = \theta - \psi_{min}$, P_{ref} est la pression déterminée en équilibrant les forces agissant à la surface et au sein du liquide au niveau de l'interface liquide-vapeur, ψ_{min} est l'angle local minimum du motif, κ^{-1} est la longueur capillaire du liquide, D est la moitié de la distance entre deux motifs et D^* est le rapport d'espacement.

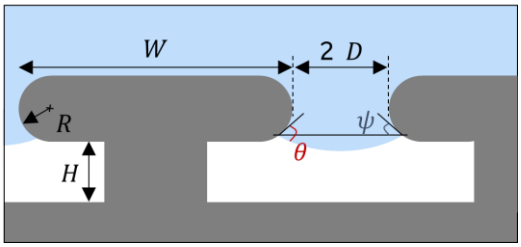


Figure 1.31 *Schéma illustrant les différents paramètres d'une surface réentrante ayant une hydrophobie robuste.*

Depuis, d'autres publications ont prouvé que les surfaces réentrantes permettaient d'avoir une superhydrophobie robuste, voire même une superoléophobie [68-70]. Celle de R. Dufour *et al.* [71] montre qu'une surface réentrante du type « micro-hoodoo » est plus robuste qu'une surface réentrante faite de nanoparticules distribuées aléatoirement sur la surface.
Certains auteurs sont également allés plus loin en proposant des surfaces doublement réentrantes [72-74] (**Figure 1.32**). Par exemple, T. Liu *et al.* [75] ont montré qu'une surface réentrante recouverte d'un revêtement hydrophobe permet d'obtenir des angles de contact plus importants même quand des liquides de faible tension superficielle (entre 20 et 50 mN/m) sont testés. Cependant, un liquide dont la tension superficielle est inférieure à 20 mN/m mouille complètement la surface et pénètre dans les aspérités même dans le cas d'une surface réentrante. La surface doublement réentrante et dépourvue de revêtement hydrophobe présente, quant à elle, une superhydrophobie et superoléophobie puisque la tension superficielle du liquide n'influe pas sur les valeurs d'angles d'avancée et de reculée.

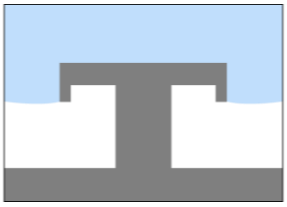


***Figure 1.32** Schéma illustrant une structure doublement réentrante.*

Ces modèles sont intéressants et à prendre en compte pour atteindre une superhydrophobie durable, cependant, la texturation laser peut être une limitation quant à l'élaboration de telles structures.

2.2.4.3. DOUBLE ÉCHELLE DE RUGOSITÉ

Le développement de la microscopie électronique à balayage a permis de révéler que la plupart des feuilles de plante ayant une surface superhydrophobe présentent une double échelle de rugosité assimilable à des plots micrométriques recouverts d'aspérités nanométriques (**Figure 1.33**).

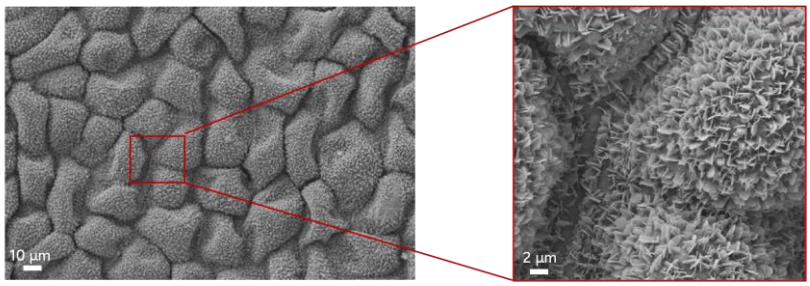


Figure 1.33 *Images MEB d'une feuille d'euphorbe.*

S'inspirant de ces surfaces, N. A. Patankar [76] a considéré une surface modèle présentant une double échelle de rugosité comme le montre la **Figure 1.34**. À partir de ce modèle et en considérant seulement l'échelle nanométrique, il a réinterprété les équations de Wenzel et Cassie-Baxter et proposé les équations **(1.33)** et **(1.34)**, respectivement.



Figure 1.34 *Illustration de la surface présentant une double échelle de rugosité prise en compte dans l'étude de N. A. Patankar [76].*

$$\cos\theta_{app} = \left(1 + \frac{4f_s}{a_1/H_1}\right)\cos\theta \tag{1.33}$$

$$\cos\theta_{app} = f_s(1 + \cos\theta) - 1 \tag{1.34}$$

Avec $f_s = \dfrac{1}{[(b_1/a_1) + 1]^2}$

Où f_s correspond à la fraction des aspérités solides, θ est l'angle de contact sur une surface plane du même matériau, b_1 correspond à l'espacement entre deux plots, a_1 correspond à la largeur du plot et H_1 sa hauteur.

Afin d'obtenir l'angle de contact sur une surface présentant cette double échelle de rugosité, il suffit de reprendre les équations **(1.33)** et **(1.34)** en prenant en compte les dimensions de la deuxième échelle de rugosité et de considérer θ comme étant l'angle de contact sur la surface n'ayant qu'une seule échelle de rugosité.

Comme relaté précédemment, cette double échelle de rugosité peut expliquer l'effet pétale de rose par le fait que l'eau pénètre dans les aspérités micrométriques mais pas dans celles nanométriques (**Figure 1.35**). La goutte de liquide est ainsi ancrée dans les aspérités permettant d'avoir un angle de contact à l'équilibre et une hystérèse très élevés.

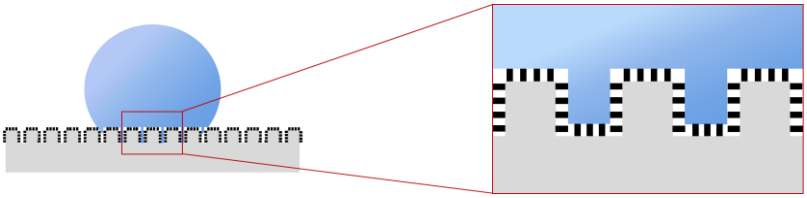


Figure 1.35 *Goutte de liquide reposant sur une surface présentant une double échelle de rugosité. Le mouillage illustré est caractéristique de l'effet pétale de rose.*

Dans le cas de l'effet lotus, la goutte de liquide ne pénètre dans aucune aspérité (**Figure 1.36**). Cet état permet d'atteindre la superhydrophobie puisque des angles de contact élevés sont observés ainsi qu'une hystérèse très faible.

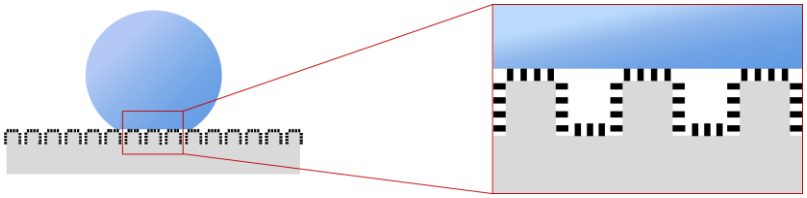


Figure 1.36 *Goutte de liquide reposant sur une surface présentant une double échelle de rugosité. Le mouillage illustré est caractéristique de l'effet lotus.*

En dehors du mouillage total de la surface, un autre comportement est également possible pour une goutte déposée sur une telle surface. Il est illustré dans la **Figure 1.37**.

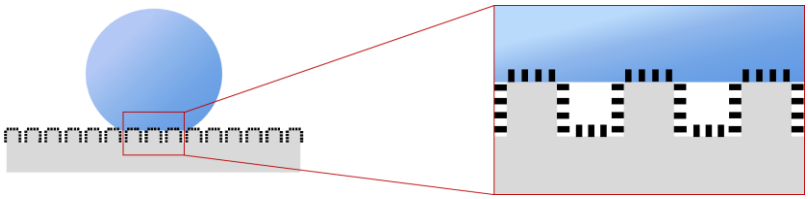


Figure 1.37 *Goutte de liquide reposant sur une surface présentant une double échelle de rugosité. Le liquide pénètre dans la rugosité nanométrique mais repose sur les aspérités micrométriques (état mixte Wenzel et Cassie-Baxter).*

2.2.5. LES PARAMÈTRES D'ÉTAT DE SURFACE

Nous venons de voir que la rugosité d'une surface est un élément essentiel dans l'élaboration d'une surface superhydrophobe. Il convient donc de détailler les différents paramètres 2D et 3D pouvant être pertinents pour définir la rugosité d'une surface.

2.2.5.1. LES PARAMÈTRES 2D ET 3D

Pour mesurer l'état de rugosité d'une surface, un profilomètre est utilisé. Il va pouvoir générer différents types de profils : le profil primaire, le profil de rugosité et le profil d'ondulation. Ces profils sont définis par les normes ISO 3274, publiée en 1996, et ISO 4287, publiée en 1997 [77,78]. Dans le cadre de cette étude, seuls les paramètres issus du profil de rugosité sont considérés [79]. Ces paramètres sont dénotés R. Ainsi, à partir du profil de rugosité et de la méthode de la ligne moyenne (norme ISO 4287 publiée en 1997 [78]), différents paramètres de rugosité sont déterminés. Une autre norme, la norme ISO 25178 publiée en 2016, définit quant à elle des paramètres de rugosité surfacique dits 3D car ils sont issus d'une surface et non d'un profil. Ces paramètres sont notés S.

Parmi les paramètres de rugosité, on retrouve le *paramètre* Ra (**Figure 1.38**) qui est mentionné dans la plupart des publications scientifiques. Il s'agit de l'écart moyen arithmétique, c'est-à-dire la moyenne arithmétique des sommes de toutes les valeurs du profil sur la longueur de base de rugosité. Il est calculé selon l'équation **(1.35)** :

$$Ra = \frac{1}{lr}\int_{0}^{lr} |Z(x)|dx \qquad (1.35)$$

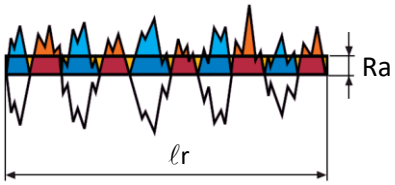


Figure 1.38 *Illustration du paramètre de rugosité* Ra. lr *correspond à une longueur de base de rugosité [79].*

Ce paramètre est utile pour savoir si une surface présente une rugosité par rapport à une surface plane. Il n'apporte aucune information sur les pentes, formes et tailles des aspérités. Ainsi, différentes surfaces peuvent avoir la même valeur de Ra alors que leur topographie est complètement différente [80] (**Figure 1.39**).

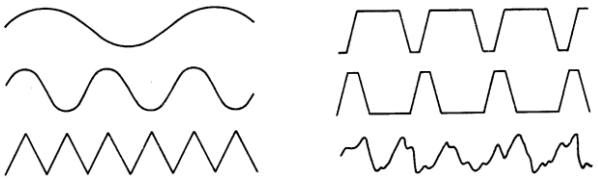


Figure 1.39 Différents profils ayant la même valeur de Ra [80].

Dans ce contexte, ce paramètre apporte peu d'information et il convient donc de trouver des paramètres de rugosité adaptés et permettant de faire le lien entre rugosité et mouillage.

Le paramètre Rsk (**Figure 1.40**) est le facteur d'asymétrie du profil (*skewness* en anglais). Il donne une information concernant la morphologie de l'état de surface et se calcule selon l'équation **(1.36)** :

$$Rsk = \frac{1}{Rq^3}\left(\frac{1}{lr}\int_0^{lr} Z^3(x)dx\right) \qquad (1.36)$$

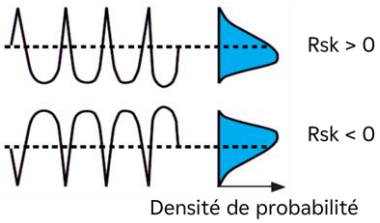


Figure 1.40 Illustration du paramètre de rugosité Rsk. lr correspond à une longueur de base de rugosité [79].

Une valeur de Rsk positive correspond à une surface présentant des pics, la distribution est donc décalée vers le bas. Une valeur de Rsk négative correspond à une surface en plateau avec des pores profonds, la distribution est donc décalée vers le haut.

Le paramètre Rku (**Figure 1.41**) correspond à l'aplatissement du profil (*kurtosis* en anglais). Il permet de déterminer la géométrie des crêtes et des vallées. Il se calcule selon l'équation **(1.37)** :

$$Rku = \frac{1}{Rq^4}\left(\frac{1}{lr}\int_0^{lr} Z^4(x)dx\right) \qquad (1.37)$$

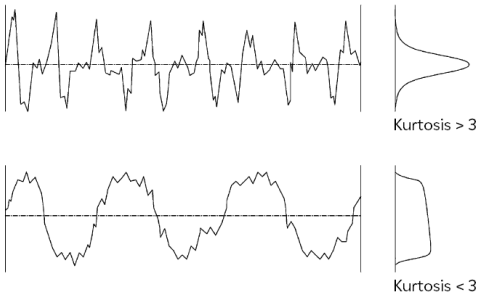


Figure 1.41 *Illustration du paramètre de rugosité Rku. lr correspond à une longueur de base de rugosité [79].*

Une valeur inférieure à 3 signifie que la distribution des hauteurs est irrégulière, les crêtes sont plutôt aplaties alors qu'avec une valeur supérieure à 3, elles sont pointues et la distribution des hauteurs est nette.

Le *paramètre* $R\Delta q$ (**Figure 1.42**) est la pente moyenne du profil. Il donne une information sur la complexité de surface puisqu'une valeur faible correspond à une surface plutôt lisse et une valeur forte correspond à une surface rugueuse et complexe. Il est calculé selon l'équation **(1.38)** :

$$R\Delta q = \sqrt{\frac{1}{lr}\int_0^{lr}\left(\frac{d}{dx}Z(x)\right)^2 dx} \qquad (1.38)$$

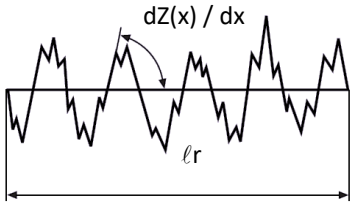


Figure 1.42 *Illustration du paramètre de rugosité $R\Delta q$. lr correspond à une longueur de base de rugosité [79].*

Le *paramètre* Sdr est le rapport de surface interfaciale développée, il correspond au taux d'accroissement d'une surface. Le paramètre Sdr d'une surface parfaitement plane est égal à zéro alors qu'une surface présentant une pente aura un paramètre Sdr supérieur à zéro. Il est calculé selon l'équation **(1.39)** :

$$Sdr = \frac{1}{A}\left[\iint_A\left(\sqrt{\left[1+\left(\frac{\partial z(x,y)}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial z(x,y)}{\partial y}\right)^2\right]}-1\right)dxdy\right] \qquad (1.39)$$

Ce paramètre permet d'accéder au paramètre $\tilde{r}$ de l'équation de Wenzel d'après l'équation **(1.40)** [81] :

$$\tilde{r} = Sdr + 1 \qquad (1.40)$$

2.2.5.2. RELATION ENTRE LES PARAMÈTRES DE RUGOSITÉ ET LE MOUILLAGE

Parmi les paramètres de rugosité détaillés ci-dessus, certains ont déjà été mis en relation avec le mouillage dans certaines publications. C. Falcón García *et al.* [82] ont montré que des biofilms hydrophiles avaient une valeur de Sdr inférieure à celle obtenue pour des biofilms hydrophobes. De plus, un biofilm hydrophobe ayant une hystérèse très faible avait une valeur de Sdr supérieure à un biofilm hydrophobe ayant une forte hystérèse (**Figure 1.43**).

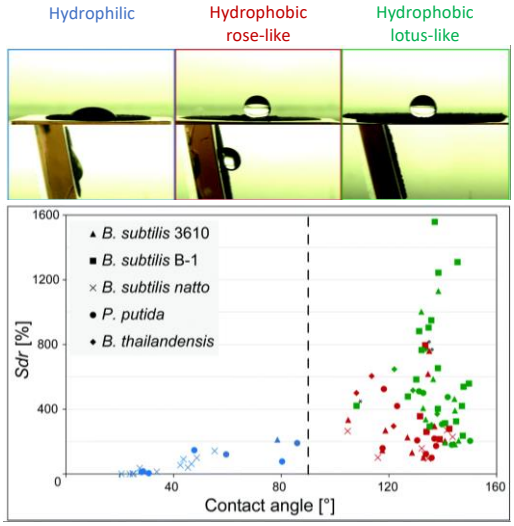


Figure 1.43 *Relation entre le régime de mouillage et la topographie de la surface avec le paramètre Sdr. Image issue de la publication de C. Falcón García et al. [82].*

En 2014, Y. H. Yeong *et al.* [83] étudient la force d'adhésion de la glace sur des surfaces de titane 6-4 et aluminium avec différents revêtements hydrophobes (« Rolls-Royce Proprietary », Nusil R-2180 et Teflon PTFE). Ils observent que des surfaces présentent un angle de contact important et une faible force d'adhésion de la glace quand elles ont une valeur faible de Sa. Ce phénomène peut facilement être expliqué par le fait qu'une valeur élevée de Sa implique une surface plus grande disponible pour que la glace puisse adhérer. Il leur est difficile d'établir une corrélation entre Ssk, Sku et la force d'adhésion de la glace. Cependant, une autre étude de S. A. Kulinich et M. Farzaneh [84] montre que des surfaces avec des valeurs élevées de Ssk et Sku présentent une faible force d'adhésion de la glace, donc supposément un angle de contact plus élevé.

En 2016, R. Zahran *et al.* [85] étudient le mouillage et les paramètres de rugosité de surfaces de titane. Ils notent que l'angle de contact statique diminue lorsqu'il y a augmentation des paramètres Sa et Sq. De plus, une augmentation des valeurs de Sp, Sv et St, donc une surface présentant des pics plus hauts, implique un angle de contact plus important.
En 2019, A. Islamova et K. Ponomarev [86] observent que sur des surfaces d'alliage d'aluminium AlMg les angles de contact statiques, d'avancée et de reculée diminuent avec l'augmentation du paramètre Sa. En revanche, l'hystérèse est moins importante avec des valeurs faibles du paramètre Sa.
En 2019, J.-M. Romano *et al.* [87] montrent que l'angle de contact augmente avec l'augmentation des valeurs des paramètres Sa et Sz. En revanche, cette augmentation implique également l'augmentation de l'hystérèse.

2.3. INFLUENCE DE LA CHIMIE DE SURFACE SUR LE MOUILLAGE

Il est évident que la chimie de surface a également une influence sur le mouillage. En effet, recouvrir une surface avec des groupements chimiques hydrophobes sans altérer outre mesure la topographie de la surface est aisé. La grande majorité des études publiées dans la littérature implique la présence de cette chimie, même quand la topographie de surface par moyen de texturation est étudiée. On peut en citer quelques-unes où une surface est texturée avec un laser femtoseconde puis immergée dans une solution fluorée [88,89] ou à base de silane [90-95].

Pour ces travaux de thèse, la texturation laser en régime femtoseconde est utilisée et aucune immersion ni application de revêtement hydrophobe ne sont faites après texturation. Une influence plus subtile de la chimie de surface est également à prendre en compte. Lorsqu'une surface est fraîchement texturée par un laser femtoseconde, elle est superhydrophile avant d'évoluer progressivement vers l'hydrophobie [96,97]. Le graphique en **Figure 1.44** montre bien cette évolution.

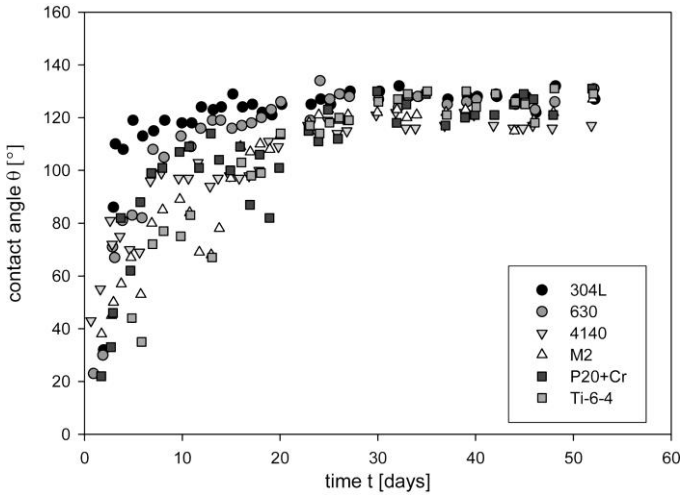


Figure 1.44 *Évolution de l'angle de contact des surfaces métalliques venant d'être texturées par un laser femtoseconde. Illustration issue de la publication de A.-M. Kietzig et al. [97].*

La transition vers l'hydrophobie est possible soit par l'adsorption de composés organiques à la surface [98], soit par l'adsorption dissociative du dioxyde de carbone présent dans l'air ambiant [97] grâce à la présence d'oxydes en surface qui sont déficients en oxygène, comme de la magnétite dans le cas de l'acier 316L [99-101].

Une étude de A.-M. Kietzig *et al.* [97] montre cette influence sur le mouillage. Ils observent que stocker une surface texturée dans un environnement CO_2 permet d'avoir des angles de contact élevés rapidement. Ce comportement est expliqué par la décomposition du CO_2 présent dans l'air. L'oxygène provenant de CO_2 est incorporé dans $Fe_3O_{4-\delta}$ qui est déficient en oxygène (pour devenir Fe_3O_4) et le CO_2 est donc réduit en carbone. Le temps de cette réaction est long à température ambiante d'après Zhang *et al.* [102], ce qui expliquerait la transition hydrophilie-hydrophobie relativement lente. En revanche, directement après la texturation, un taux de carbone supérieur est déjà détecté et cela s'explique par la forte énergie délivrée par le laser qui active la réaction de décomposition. Toutefois, il n'y a pas assez de carbone en surface pour conférer un caractère hydrophobe à la surface. Ainsi, l'hydrophilicité intrinsèque des oxydes de fer en surface est intensifiée par la rugosité générée par la texturation laser (théorie de Wenzel). Avec le temps, le CO_2 continue à se décomposer jusqu'à ce que suffisamment d'atomes de carbone soient présents pour recouvrir les oxydes de fer et masquer leur hydrophilicité. Ainsi, stocker une surface texturée sous CO_2 permet d'augmenter l'hydrophobicité plus rapidement.

Il convient donc de sélectionner les paramètres environnementaux pertinents (texturation à l'air ambiant ou sous un gaz spécifique) afin de favoriser cette chimie de surface dans l'élaboration de surfaces superhydrophobes tout en gardant en mémoire que cette évolution

de la chimie de surface peut être perturbée selon l'environnement de stockage des échantillons texturés. Ces aspects sont traités dans le chapitre 3 de ce manuscrit.

3. BIOMIMÉTISME

La nature regorge de ressources extraordinaires résultant de près de 3,8 milliards d'années d'évolution. Cela lui a permis de répondre à de nombreux défis et d'assurer la survie de plusieurs dizaines de millions d'espèces animales et végétales différentes dans des environnements sous contrainte. Ces adaptations du vivant sont une source inépuisable d'inspiration pour de nouvelles innovations humaines permettant, entre autres, de relever les défis du développement durable tout en respectant la nature. Bien avant que naisse le terme de biomimétisme, de nombreuses inventions ont été rendues possibles en observant la nature. C'est notamment le cas des avions qui ont été inventés en imitant les oiseaux et les chauves-souris [103]. Au-delà de copier la nature, il est surtout intéressant de tenter de la comprendre dans une approche transversale, comme l'a établi Janine Benyus dans son ouvrage *Biomimicry: Innovation Inspired by Nature* publié en 1997 [104].

C'est ainsi que, depuis quelques décennies, l'émergence du biomimétisme a fait son apparition dans le but de s'inspirer de l'ingéniosité du vivant pour résoudre divers problèmes complexes tels que le développement de matériaux permettant l'absorption d'énergie [105] ou des surfaces présentant une meilleure résistance à l'érosion, inspirées des scorpions du désert [106]. Le biomimétisme permet également de concevoir des solutions écoresponsables qui préservent l'environnement. Par exemple, les coraux ont inspiré le développement de béton neutre en carbone et autorégénérant grâce à des bactéries [107], mais aussi le captage et la conversion de dioxyde de carbone grâce à l'anhydrase carbonique, une enzyme présente, entre autres, dans nos fibres musculaires et capable de convertir le dioxyde de carbone en bicarbonates [108,109].

En particulier, la superhydrophobie est une caractéristique recherchée dans de nombreuses applications industrielles afin de prévenir la corrosion [110] ou la formation de biofilm [99,111] et de givre [112] mais aussi pour avoir des surfaces autonettoyantes [113-115]. Traditionnellement, elle est obtenue en recouvrant la surface souhaitée de revêtements hydrophobes [101,116-124]. Malgré leurs performances élevées, ces revêtements présentent de sérieux inconvénients tels que l'utilisation de produits chimiques controversés qui tendent à être évités de nos jours [106,107]. La superhydrophobie étant abondamment répandue dans

la nature, que ce soit dans le règne animal ou végétal, elle représente une piste d'étude intéressante pour innover dans ces différents domaines.

Dans le cas des plantes (**Figure 1.45**), la superhydrophobie des feuilles facilite la photosynthèse en nettoyant la surface des éventuels résidus présents [125]. Ainsi, la feuille est propre et sèche et peut absorber plus efficacement le dioxyde de carbone. La superhydrophobie pourrait également éviter qu'une feuille ne brûle ou ne soit abimée par l'effet loupe occasionnée par le Soleil et la présence d'une goutte d'eau sur une feuille [126]. Pour les plantes aquatiques, la superhydrophobie leur permet d'évacuer l'eau à leur surface et ne pas sombrer au fond du plan d'eau.

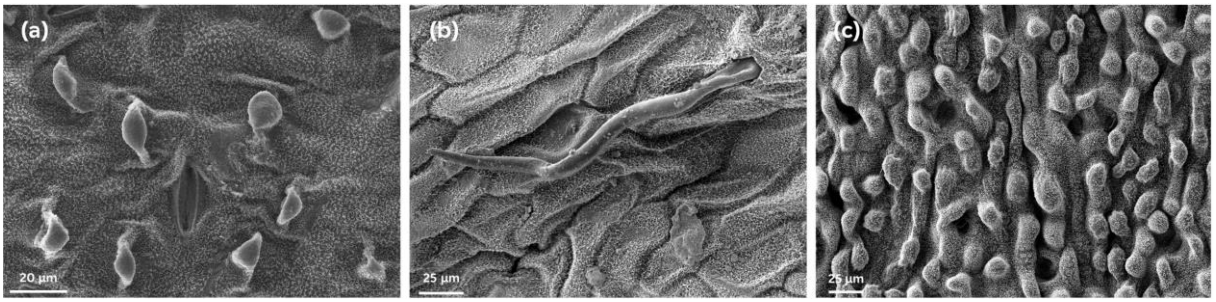


Figure 1.45 *Images MEB de différents végétaux hydrophobes :* ***(a)*** *Euphorbia hypericifolia ;* ***(b)*** *Alchemilla mollis ;* ***(c)*** *Ginkgo biloba.*

Pour ce qui est des animaux, et plus particulièrement les volatils [127] (**Figure 1.46**), la superhydrophobie de leurs plumes est essentielle afin de sécher rapidement et donc d'éviter toute perte de chaleur. Cela est également utile pour pouvoir voler sans être alourdi par l'eau après s'être immergé dans le cas des volatils aquatiques.

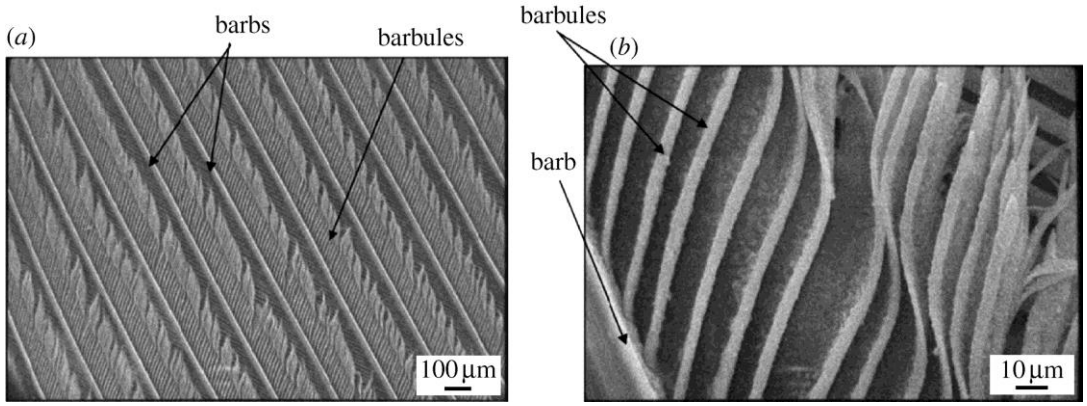


Figure 1.46 *Images MEB d'une plume de pigeon. Figure issue de la publication de E. Bormashenko et al. [127].*

Pour les insectes, un exemple est le caractère superhydrophobe des yeux du moustique qui lui permet d'avoir une excellente vision en évitant la formation de buée [128] (**Figure 1.47**). Dans le cas de certains scarabées du désert (**Figure 1.48**), la superhydrophobie est vitale. Leurs élytres sont constitués de bosses lisses hydrophiles et de rainures recouvertes de cire conférant l'hydrophobie. Les bosses permettent à l'eau provenant du brouillard de se condenser. Cette eau s'écoule ensuite dans les rainures hydrophobes qui vont jusqu'à la bouche du scarabée, permettant ainsi l'hydratation de ce dernier [129]. En ce qui concerne le gerris, la superhydrophobie de ses pattes lui permet de se déplacer aisément sur l'eau [130] (**Figure 1.49**).

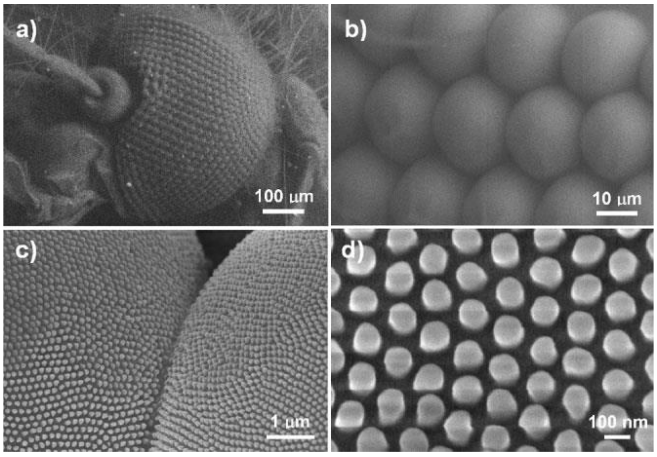


Figure 1.47 *Images MEB d'un œil de moustique à différents grossissements. Figure issue de la publication de X. Gao et al. [128].*

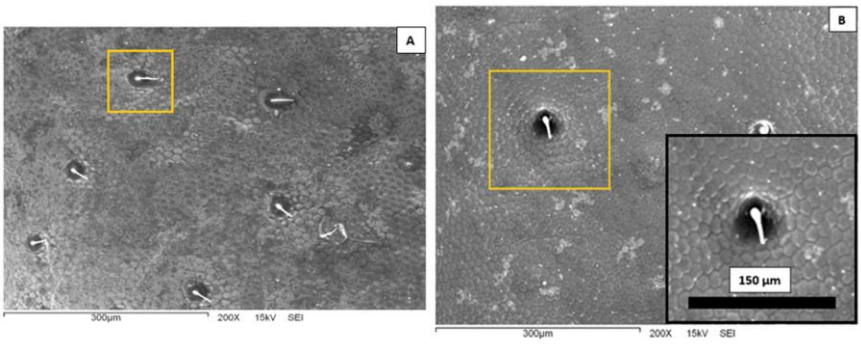


Figure 1.48 *Images MEB de la surface externe d'un scarabée du désert du Sonora : **(A)** Réseau de polygones avec des protubérances (encadré jaune) ; **(B)** Vue rapprochée de la surface. Figure issue de la publication de L. E. Tellechea-Robles et al. [129].*

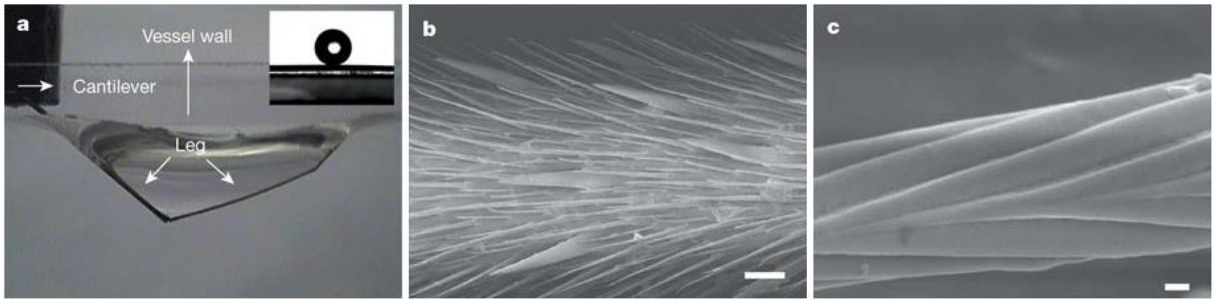


Figure 1.49 *Hydrophobie de la patte d'un Aquarius remigis : **(a)** Vue latérale d'une dépression juste avant que la patte ne perce la surface de l'eau (θ = 167,6 ± 4,4°) ; **(b)** et **(c)** Images MEB d'une patte avec des microsetæ filiformes. Barres d'échelle : b, 20 µm ; c, 200 nm. Figure issue de la publication de X. Gao et L. Jiang [130].*

Ces quelques exemples montrent la diversité de l'hydrophobie existant dans la nature et, quel que soit le domaine du vivant, elle est possible grâce à une chimie de surface hydrophobe (apportée par une cire particulière dans le cas des végétaux [125]) mais aussi grâce à des morphologies multi-échelles spécifiques. Beaucoup de publications s'en inspirent ces dernières années. La plupart se concentrent sur la reproduction de la morphologie de ces surfaces puisqu'il est relativement simple de l'observer par microscopie à balayage électronique et de la reproduire en utilisant diverses méthodes.

Dans une première approche, pour ces travaux de thèse, plusieurs végétaux ont pu être observés afin de tenter de reproduire les motifs se trouvant à leur surface. Cet aspect est développé dans le chapitre 2.

4. TEXTURATION PAR LASER FEMTOSECONDE

Les applications recherchées dans cette étude, et précisées dans la première partie, imposent de ne pas altérer les propriétés intrinsèques du matériau à texturer, ainsi il est nécessaire d'utiliser un laser à impulsions ultracourtes. Cette partie vise à expliquer brièvement le principe d'un laser femtoseconde, à détailler les différents paramètres en jeu lors de la texturation en régime femtoseconde et à analyser l'état de l'art concernant l'influence de ces paramètres sur la texturation et le mouillage.

4.1. GÉNÉRALITÉS

Les premiers lasers sont apparus en 1960 [131] et rapidement la technologie s'est développée pour arriver aux lasers femtosecondes dans les années 1980 [132]. Depuis leur création, les

lasers sont utilisés dans de nombreux domaines (médecine, télécommunications, soudure et découpe de matériaux…) et le type d'application conditionne les paramètres du laser, notamment le temps d'interaction de la source laser avec la surface considérée. En effet, un matériau va réagir différemment selon la puissance du laser et le temps d'exposition à ce dernier (**Figure 1.50**) [133]. Dans le cas d'une impulsion courte durée, il y a moins de microfissure, de débris, de zone fondue ou de couche refondue et la zone affectée par la chaleur est bien moins importante. La notion de non-diffusion de chaleur au sein du matériau dans le cas d'une impulsion ultracourte est à prendre avec précaution car il y a toujours une diffusion de chaleur bien que considérablement moindre comparé au cas d'une impulsion longue durée.

4.1.1. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU LASER FEMTOSECONDE

La durée de l'impulsion des lasers femtosecondes est de l'ordre d'une centaine de femtosecondes (fs), soit 100.10^{-15} secondes, comme le nom l'indique. Il est possible d'obtenir ce type d'impulsion très énergétique grâce au mécanisme de l'amplification par dérive de fréquence. Ce mécanisme consiste à diminuer, par le biais d'un étireur, la puissance crête d'une impulsion générée par un oscillateur. Cette impulsion est ensuite amplifiée puis compressée afin d'obtenir une impulsion considérablement plus intense et d'une durée équivalente à la durée initiale [134] (**Figure 1.51**).

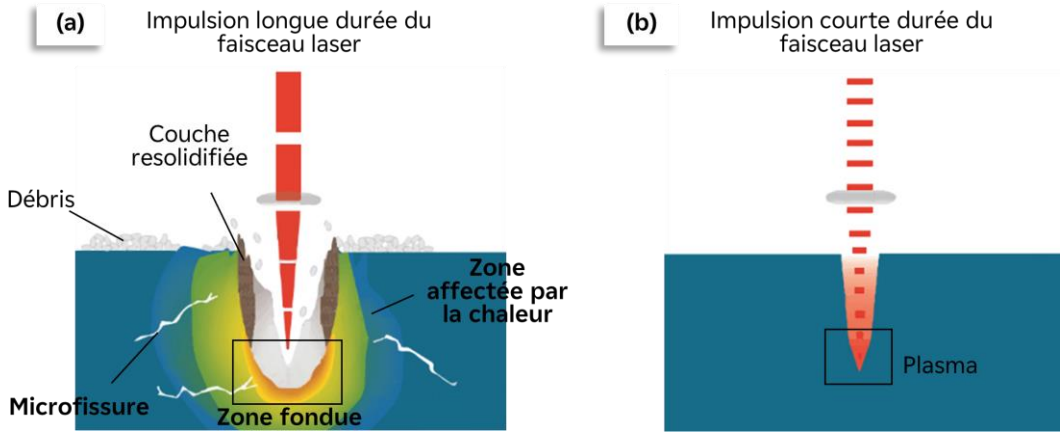


*Figure 1.50 Illustration de l'interaction laser-matière avec une impulsion **(a)** de longue durée et **(b)** de courte durée. Illustration issue de la publication de A. H. Hamad [133].*

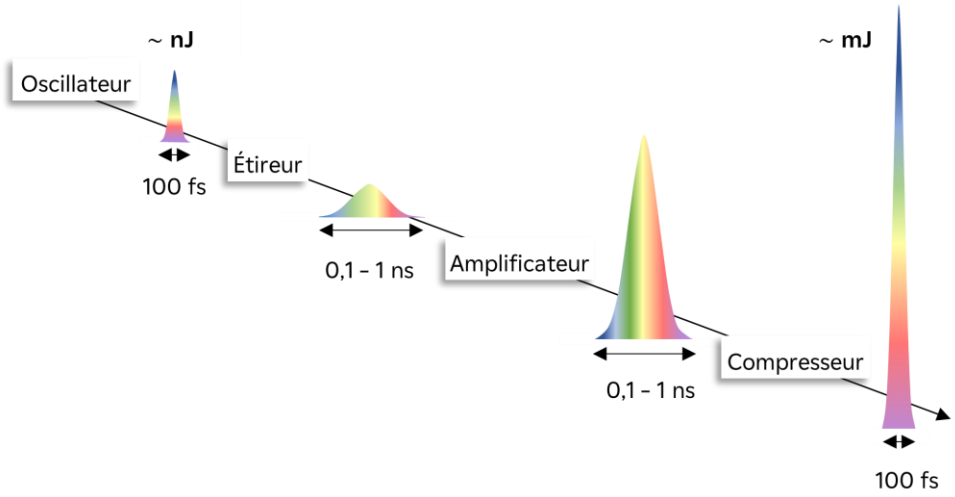


Figure 1.51 Schéma du principe de l'amplification illustrant l'évolution temporelle ainsi que l'évolution de la puissance de l'impulsion initiale permettant d'obtenir une impulsion ultra-courte de haute énergie. Illustration issue de la publication de E. Audouard [134].

4.1.2. INTERACTION LASER-MATIÈRE

Les mécanismes survenant lors de la texturation d'un matériau sont complexes et différents selon le matériau envisagé [135]. Ainsi, la bibliographie présentée ici se veut succincte et seules les interactions laser-métal sont prises en compte dans cette section.

4.1.2.1. MÉCANISMES EN JEU LORS DE L'IMPACT LASER

Un métal est constitué d'un réseau d'ions positifs ordonnés entourés d'électrons libres. Quand la source laser atteint le métal, la première étape est l'absorption des photons par les électrons [136]. Cette absorption excite les électrons et, sur une période de quelques femtosecondes (fs), la thermalisation des électrons entraîne une élévation de leur température, température sensiblement supérieure à la température du réseau d'ions, provoquant ainsi un choc thermique [136]. L'équilibre thermique est ensuite retrouvé par diffusion vers l'intérieur du matériau mais surtout par transfert d'énergie des électrons chauds vers le réseau d'ions et, plus particulièrement, par collisions entre les électrons et les phonons qui représentent des modes de vibration du réseau ionique [137]. Ce transfert d'énergie est gouverné par le facteur de couplage électron-phonon. Lorsqu'il est élevé, le refroidissement des électrons est plus rapide ainsi, la diffusion de chaleur vers l'intérieur du matériau est moindre [138]. Le processus peut alors être caractérisé d'athermique : même s'il y a diffusion de chaleur, celle-ci n'est pas significative.

Bien qu'une valeur constante du facteur de couplage électron-phonon soit souvent considérée dans les études théoriques et les simulations, cela n'est exact que lorsque l'intensité de l'impulsion laser est faible et que la température des électrons est alors comparable à celle de la maille [139,140]. Plusieurs publications [140-142] font état d'une dépendance de la température des électrons sur ce facteur. En particulier, une étude de Z. Lin et L. V. Zhigilei [139] a montré que selon la nature électronique du métal, le facteur de couplage électron-phonon peut augmenter ou diminuer quand la température des électrons augmente (**Figure 1.52**).

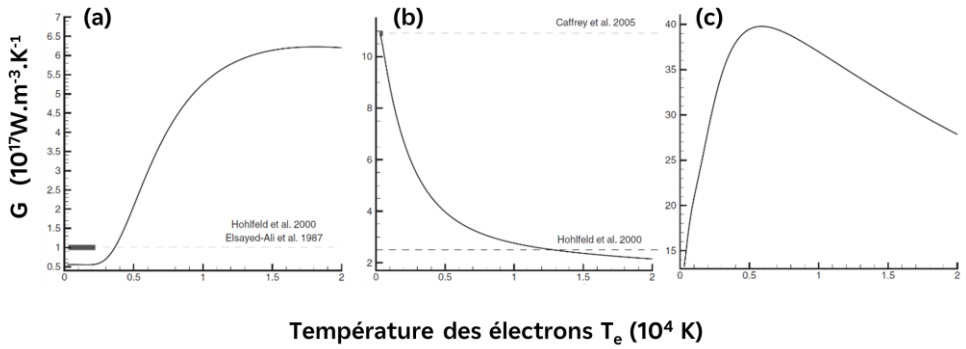


*Figure 1.52 Graphes illustrant la dépendance de la température des électrons sur le facteur de couplage électron-phonon, noté G, du cuivre (**a**), platine (**b**) et titane (**c**). Figure issue de la publication de Z. Lin et L. V. Zhigilei [139].*

Ceci explique la grande disparité des valeurs reportées pour un même métal. Par exemple, pour le nickel, des valeurs allant de $3{,}6.10^{17}$ à $10{,}5.10^{17}$ $W.m^{-3}.K^{-1}$ ont été observées [143-145]. Il faut ainsi prendre les valeurs du facteur de couplage électron-phonon avec précautions pour pouvoir les comparer entre elles, puisque l'intensité laser utilisée est un élément déterminant.

4.1.2.2. MODIFICATIONS INDUITES SUR LE MATÉRIAU

Les interactions laser-matière abordées dans la partie précédente, et, notamment, le transport d'énergie thermique au sein du matériau entraînent des modifications irréversibles allant de la restructuration de la surface par la formation de micro/nanostructures, appelées « *ripples* », à l'ablation d'une partie de ce matériau. Des modifications de la chimie de surface, déjà abordées en section 2., se produisent également.

Ablation

Environ 100 ps après l'impact d'une impulsion laser femtoseconde et, si la densité d'énergie absorbée dans la zone concernée dépasse une valeur seuil, une partie du matériau est éjectée [146]. On parle alors d'ablation. Cette valeur seuil correspond à une fluence suffisamment élevée, la fluence étant l'énergie de l'impulsion laser par unité de surface. Différents paramètres peuvent affecter cette valeur seuil comme l'environnement de texturation (air ambiant, vide) [147,148], la température de l'échantillon [149], l'épaisseur de l'échantillon [143,150], le taux de répétition [148], la durée d'impulsion [151] …

Plusieurs mécanismes dépendant de la fluence ont été détaillés dans la littérature pour expliquer ce phénomène d'ablation. Pour des fluences basses, des phénomènes d'évaporation [152], d'explosion de phase [153-156], de spallation [155] ou encore d'explosion coulombienne [157] sont cités. Pour des fluences plus élevées, l'éjection de matière se fait en fusion, ou par fragmentation [154], vaporisation [154,155] ou séparation de phase [153]. L'étude de D. Perez et L. J. Lewis [155] montre également que ces mécanismes peuvent se produire conjointement. En effet, la réaction du matériau dépend de l'énergie absorbée et du processus de relaxation thermodynamique qui n'est pas le même en tout point et profondeur du matériau.

Selon les métaux, il est évident que l'ablation ne sera pas la même. Cela dépend, entre autres, du facteur de couplage électron-phonon. Pour une même température d'électrons, ce facteur est élevé pour certains métaux, comme le titane et l'acier 316L, et faible pour d'autres comme le cuivre et l'aluminium [139,141] (**Tableau 1.1**). Cela explique en partie les différences entre les morphologies obtenues après le passage d'un faisceau laser femtoseconde sur du titane/acier 304L et du cuivre [158] (**Figure 1.53**).

Tableau 1.1 *Valeurs du facteur de couplage électron-phonon pour différents métaux à une température d'électrons égale à 5000 K. Valeurs issues de la publication de Z. Lin et al. [139] pour le cuivre, l'aluminium et le titane et de celle de E. Bévillon et al. [141] pour l'acier 316L.*

Métal	Facteur de couplage électron-phonon (10^{17} $W.m^{-3}.K^{-1}$)
Cuivre	~ 2
Aluminium	~ 3,5
Titane	~ 40
Acier 316L	~ 55

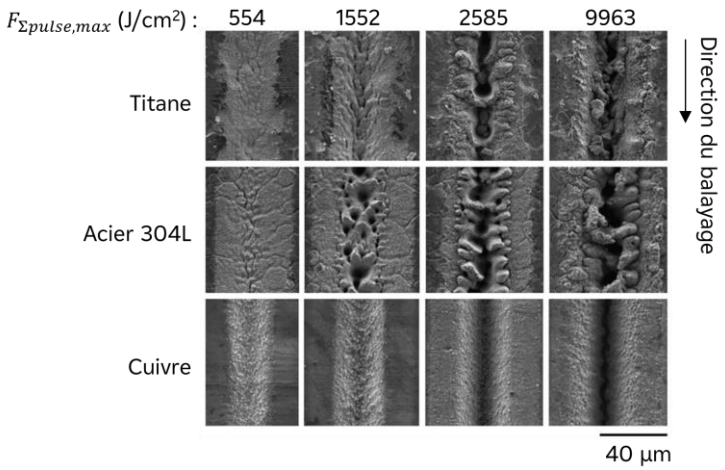


Figure 1.53 *Comparaison des lignes gravées par un laser femtoseconde sur du titane, de l'acier 304L et du cuivre en augmentant la valeur de $F_{\Sigma pulse,max}$. Image issue de la publication de K. M. Tanvir Ahmmed et al. [158].*

Structures induites par l'irradiation laser

En parallèle de l'ablation ou si celle-ci n'a pas lieu car les conditions ne sont pas réunies, un grand nombre de structures induites par l'irradiation laser peuvent se former. La formation de ces structures dépend des paramètres laser choisis, notamment la fluence, le taux de répétition, l'angle d'incidence, la polarisation du faisceau laser et la vitesse de balayage.

Nanostructures

Les nanostructures produites par l'irradiation laser peuvent avoir un arrangement aléatoire en comprenant des nano-trous et nano-bosses [146]. Il peut également s'agir de nanostructures périodiques appelées ripples ou LIPSS qui signifie « Laser-Induced Periodic Surface Structures » en anglais. Les ripples sont des ondulations qui ont été observées pour la première fois en 1965 par Birnbaum après avoir irradié une surface polie de germanium avec un laser à rubis [159]. Depuis, elles ont été largement étudiées et il est possible de distinguer deux catégories : les LSFL pour Low Spatial Frequency LIPSS et les HSFL pour High Spatial Frequency LIPSS [160].

Les LSFL sont les ripples standards observés dès 1965. Elles ont une période proche de la longueur d'onde d'irradiation. Deux types peuvent être différenciés. Les ripples dont la période est de l'ordre de la longueur d'onde d'irradiation, dans ce cas elles sont orientées perpendiculairement à la polarisation du faisceau laser. Dans l'autre cas, les ripples ont une période largement inférieure à la longueur d'onde et sont parallèles à la polarisation du

faisceau laser.

Les HSFL sont des ripples ayant une période inférieure à la moitié de la longueur d'onde d'irradiation et n'ont pas d'orientation préférentielle par rapport à la polarisation du faisceau laser. Comme les LSFL, il en existe deux types : celles dont le rapport d'aspect de la profondeur par rapport à la période est supérieur à 1, et celles dont ce rapport est largement inférieur à 1. Dans le premier cas, ces ripples sont plutôt sous la forme de rainures de largeur de quelques dizaines de nanomètres et de profondeur pouvant aller jusqu'à quelques centaines de nanomètres. Dans le second cas, les ripples sont sous forme de rainures également mais avec une profondeur de quelques dizaines de nanomètres et une largeur proche de 100 nm.

Dans le cas du titane, les LSFL sont orientés perpendiculairement à la polarisation du faisceau laser et les HSFL sont orientés parallèlement [160] (**Figure 1.54**).

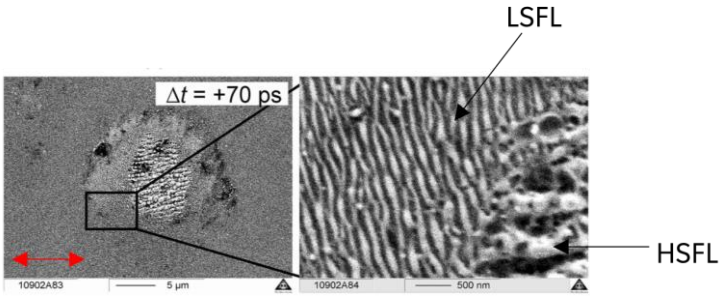


Figure 1.54 *Illustration des LSFL et HSFL observées sur du titane. La flèche rouge indique le sens de polarisation du faisceau laser. Figure issue de la publication de J. Bonse et al. [160].*

Microstructures

Les microstructures générées par l'irradiation laser sont extrêmement variées. Il est possible de différencier les micro-ripples, les structures sous forme de cônes, les structures présentant des pores ou encore des structures désordonnées comme l'illustre la **Figure 1.55** [158]. Ces microstructures sont souvent recouvertes de nano-ripples ou nanoparticules.

Modifications de la chimie de surface

Au-delà des altérations physiques du matériau induites par la texturation laser, la chimie de surface est également impactée. Cette notion a déjà été abordée dans la section 2. de ce chapitre mais il convient de le rappeler puisque cette modification plus subtile est importante à prendre en compte dans le cas d'une étude sur la mouillabilité de la surface consécutivement à la texturation laser. Pour rappel, juste après la texturation laser des métaux, leur surface est superhydrophile puis évolue progressivement vers l'hydrophobie [96,97]. Cette évolution de la mouillabilité est dû au procédé laser qui permet de révéler des oxydes métalliques hydrophiles et rend la surface réactive [99-101]. L'adsorption de composés organiques ou l'adsorption dissociative du dioxyde de carbone présent dans l'air ambiant permettent de conférer l'hydrophobie à la surface texturée [97,98].

4.2. LES PARAMÈTRES DU PROCÉDÉ LASER

Lors de la texturation laser, plusieurs paramètres laser peuvent être modulés afin d'obtenir une réponse différente sur un même matériau. Dans cette section, ces paramètres sont définis et divisés en quatre grandes parties : les paramètres du faisceau laser, les paramètres de balayage, les paramètres du procédé et les paramètres de l'échantillon. L'influence de ces paramètres sur la texturation et le mouillage est également discutée.

4.2.1. LES PARAMÈTRES DU FAISCEAU LASER

Les paramètres du faisceau laser comprennent la puissance, la fluence, le profil et diamètre de ce faisceau, la durée d'impulsion, le taux de répétition, la longueur d'onde ainsi que la polarisation de la lumière.

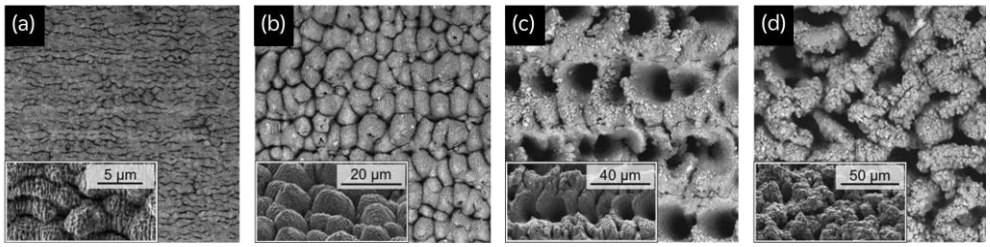


Figure 1.55 *Illustration des microstructures induites par l'irradiation laser :* ***(a)*** *micro-ripples recouvertes de nano-ripples,* ***(b)*** *cônes,* ***(c)*** *pores et* ***(d)*** *structure chaotique. Ces figures sont issues de la publication de K. M. Tanvir Ahmmed et al. [158].*

4.2.1.1. FLUENCE, PUISSANCE ET DENSITÉ DE PUISSANCE

Fluence

La fluence F est l'énergie de l'impulsion laser par unité de surface. Elle s'exprime en J/cm² et peut être augmentée ou diminuée en changeant la puissance ou la distance entre l'échantillon et la lentille de focalisation, ce qui va modifier le diamètre du faisceau. La fluence maximale, dans le cas où un faisceau Gaussien est utilisé, peut être calculée selon l'équation **(1.41)**. En revanche, lors de l'utilisation d'un faisceau top-hat, il n'y a pas de fluence maximale puisque le faisceau a une répartition homogène [146], la fluence peut alors se calculer selon l'équation **(1.42)** [146].

$$F = \frac{8E}{\pi\omega_0^2} = \frac{8P}{f\pi\omega_0^2} \tag{1.41}$$

$$F = \frac{4P}{f\pi\omega_0^2} \tag{1.42}$$

Où E est l'énergie par impulsion (J) valant P/f, ω_0 est le diamètre du faisceau laser (cm), P est la puissance du laser (W) et f est le taux de répétition (Hz).

Un grand nombre d'études rend compte de l'influence de la fluence sur la texturation et le mouillage. A-M. Kietzig *et al.* [97] ont montré que sur des métaux, dont l'acier 316L, la dimension des texturations augmente avec la fluence (de 0,78 à 5,16 J/cm²), impactant le mouillage puisque des valeurs d'angle de contact plus faibles sont observées à une fluence plus importante. En revanche, cet aspect est à prendre avec précaution car ils ont également observé qu'à une fluence plus élevée, l'angle de contact, initialement très faible juste après texturation, augmente plus lentement qu'à basses fluences. Ainsi, un temps plus long est nécessaire pour arriver à un angle de contact stable. De même, P. Fu *et al.* [91] ont texturé du cuivre et ont montré qu'une augmentation de la fluence (fluences accumulées allant de 47 à 334 J/cm²) entraîne une augmentation du paramètre de rugosité Ra. L'évolution de l'angle de contact avec la fluence n'est pas flagrante mais aucune donnée de temps n'est renseignée entre le moment de la texturation et la mesure des angles de contact. B. Wu *et al.* [90] ont texturé des échantillons d'acier 316L en modulant la fluence de 0,08 à 2,4 J/cm² et ils ont remarqué qu'avec des fluences plus élevées, les angles de contact sont plus importants et

l'hystérèse est diminuée comparée aux fluences plus faibles. S. A. Jalil *et al.* [161] ont étudié le mouillage de surfaces d'or texturées par laser femtoseconde et ont démontré que l'augmentation de la fluence (de 0,10 à 2,5 J/cm²) permet d'avoir des angles de contact plus important dès que la rugosité est elle aussi plus conséquente (**Figure 1.56**).

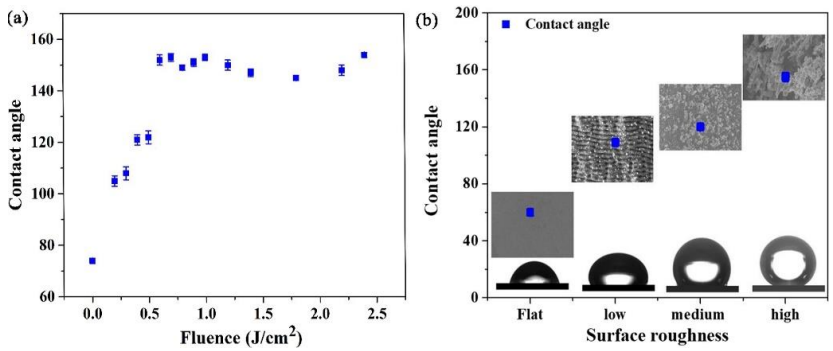


Figure 1.56 (a) *Angle de contact en fonction de la fluence laser ;* ***(b)*** *Angle de contact en fonction de la rugosité de surface. Figure issue de la publication de S. A. Jalil et al. [161].*

Puissance et densité de puissance

La puissance P du faisceau laser est le débit d'énergie disponible et réglable sur le laser. Elle s'exprime en Watt (W). Il s'agit d'un paramètre fixé dans cette étude.

La densité de puissance P_D correspond à la fluence F rapportée à la durée d'une impulsion τ_1. Elle se calcule selon l'équation **(1.43)** :

$$P_D = \frac{F}{\tau_1} \tag{1.43}$$

D'après une étude de Y. Song *et al.* [95], augmenter la puissance du laser permet de texturer des structures plus complexes. De plus, lorsque la puissance est bien plus importante que le seuil d'ablation du matériau, des micro-piliers recouverts de structures de l'ordre du nanomètre sont formés. En diminuant cette puissance, les microstructures sont de plus en plus aplaties et recouvertes de *ripples* de l'ordre du nanomètre. Ainsi, dans le cas de l'aluminium, la puissance laser doit être supérieure ou égale à 8 mW pour obtenir une surface superhydrophobe présentant une très faible adhésion.

4.2.1.2. PROFIL ET DIAMÈTRE DU FAISCEAU LASER

Profil du faisceau laser

Selon la forme du faisceau, l'énergie délivrée par le laser n'est pas distribuée de la même façon sur la surface de l'échantillon, les interactions laser-matière sont donc fondamentalement différentes. Il est possible de différencier un faisceau ayant une distribution gaussienne et un faisceau dit top-hat [162] (**Figure 1.57**).

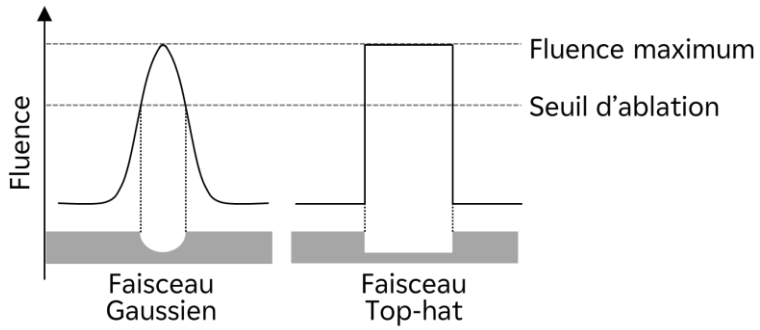


Figure 1.57 *Illustration des profils des faisceaux Gaussien et top-hat et les topographies d'ablation correspondantes [162].*

Lorsqu'un faisceau gaussien est utilisé, la fluence n'est pas la même en tout point de la zone irradiée : le centre de la zone reçoit plus d'énergie que les bords rendant l'interaction laser-matière inhomogène et pouvant ainsi générer différentes nano- et microstructures. De plus, la réponse du matériau n'est pas proportionnelle à la répartition gaussienne. Utiliser un faisceau top-hat permet donc de maîtriser la distribution d'énergie sur la surface et surtout d'avoir une répartition homogène de cette énergie permettant de générer le même type de nano- et microstructures en tout point de la zone irradiée (**Figure 1.58**).

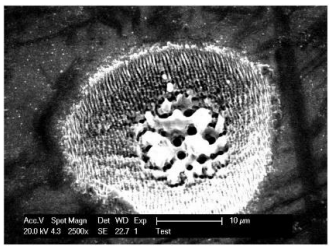
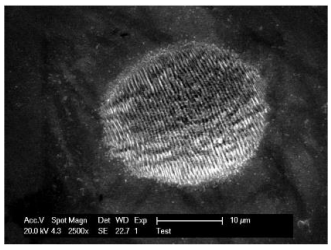
(a)  **(b)** 

Figure 1.58 *Images MEB d'un impact laser sur un acier (régime fs) avec un faisceau laser gaussien* ***(a)*** *et un faisceau top-hat* ***(b)****. Images issues de la thèse de V. Belaud [81].*

Diamètre du faisceau laser

Après être passé par une lentille de focalisation, le diamètre du faisceau laser ω_0 peut être calculé par l'équation **(1.44)** [146] :

$$\omega_0 = \frac{4l\lambda M^2}{\pi d} \quad (1.44)$$

Où l est la distance focale de la lentille de focalisation, λ est la longueur d'onde du laser, d est le diamètre du faisceau sur la lentille de focalisation et M^2 est le facteur de propagation du faisceau.

4.2.1.3. DURÉE D'IMPULSION

La durée d'impulsion est un paramètre essentiel comme nous l'avons évoqué précédemment et comme l'illustre la **Figure 1.50**. Des impulsions ultracourtes, de l'ordre de la femtoseconde, permettent d'avoir une texturation plus précise en concentrant l'énergie au niveau de l'impact laser évitant ainsi d'avoir un échauffement trop important du matériau.

Dans le cadre de cette étude, seules des impulsions femtosecondes sont utilisées pour les différentes texturations.

4.2.1.4. TAUX DE RÉPÉTITION OU CADENCE

Le taux de répétition correspond au nombre d'impulsions par seconde. Il s'exprime en kHz. Le taux de répétition est également un paramètre essentiel puisqu'il est nécessaire de tenir compte du temps de refroidissement du matériau à texturer afin d'éviter les effets d'accumulations thermiques [163].

S. Biswas *et al.* [164] ont montré que les microstructures générées, après le passage laser sur du cuivre et du titane, étaient différentes selon le taux de répétition utilisé. Pour un taux de répétition de 10 kHz et sur du cuivre, seules des nano-forêts et des tranchées sont générées, alors qu'à un taux de répétition de 1 kHz, des stalagmites, des motifs semblables à de l'écorce d'arbre ou encore des agrégats sont présents. Sur du titane, l'observation est similaire, les stalagmites et agrégats sont seulement visibles lorsque le taux de répétition est de 1 kHz.

4.2.1.5. LONGUEUR D'ONDE ET POLARISATION

Longueur d'onde du faisceau laser

La longueur d'onde du faisceau laser est généralement fixée mais peut être modifiée. S. Biswas *et al.* [165] ont révélé que, sur du titane et du cuivre, l'augmentation de la longueur d'onde d'irradiation (de 275 nm à 1200 nm) engendre une diminution de la rugosité de la surface (**Figure 1.59**).

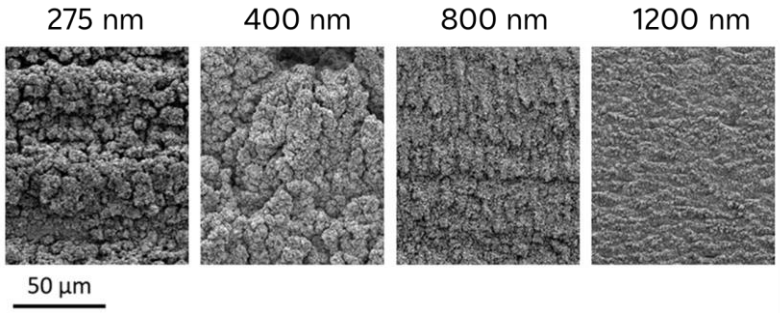


Figure 1.59 *Images MEB des structures obtenues sur du cuivre à 60 mW avec une vitesse de balayage de 0,5 mm/s à différentes longueurs d'onde : 275 nm-1200 nm. Figure issue de la publication de S. Biswas et al. [165].*

Polarisation du faisceau laser

L'effet de la polarisation du faisceau laser est surtout reporté dans la formation des *ripples*. Une étude de V. Racine *et al.* [166] a montré que la polarisation du faisceau laser n'a une influence que pour les métaux présentant un facteur de couplage électron-phonon élevé et une faible conductivité thermique, comme le titane et l'acier inoxydable 301. Cette polarisation, qui peut être linéaire, elliptique ou circulaire, va permettre d'orienter différemment les *ripples* (**Figure 1.60**). Une polarisation linéaire permet d'avoir des nano-*ripples* perpendiculaires à la direction du champ électrique [167-169]. En revanche, les micro-*ripples* formés sont parallèles au champ électrique [167,168,170]. En polarisation elliptique, les *ripples* sont perpendiculaires au grand axe du champ électrique [171,172]. O. Varlamova *et al.* [171] ont également noté que le degré de polarisation impacte fortement la morphologie des *ripples* puisque plus le degré d'ellipticité est important, plus les *ripples* sont longs. Une polarisation circulaire génère des *ripples* ayant une orientation aléatoire [171].

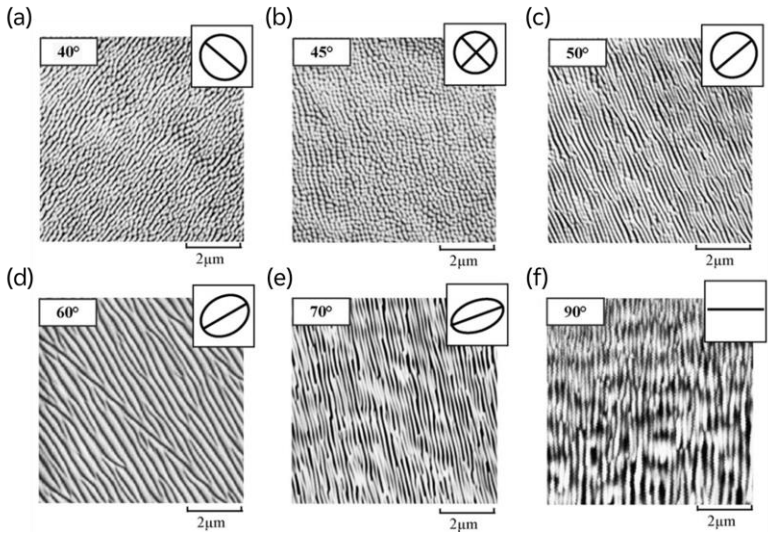


Figure 1.60 Images MEB de ripples produites avec un faisceau laser à polarisation elliptique sur la surface de CaF_2. Coin gauche : angle de rotation de la lame quart d'onde. Coin droit : ellipse de polarisation. Figure issue de la publication de O. Varlamova et al. [171].

4.2.2. LES PARAMÈTRES DU BALAYAGE

Pour ce qui est des paramètres de balayage, il faut prendre en compte la vitesse de balayage, la distance entre l'échantillon et la lentille de focalisation, l'angle d'incidence, le chevauchement et le nombre de balayages.

4.2.2.1. MISE AU POINT

Placer le matériau à texturer au niveau du plan focal permet de bénéficier d'une densité d'énergie maximale. Ainsi, la texturation est d'autant plus efficace. L. He *et al.* [173] ont mesuré les angles de contact sur des fibres de poly(ε-caprolactone) après avoir irradié la surface à différentes distances de la lentille de focalisation. Ils ont montré que l'angle de contact est le plus faible quand la mise au point est faite (**Figure 1.61**). Il convient de mentionner que, juste après la texturation laser, l'angle de contact diminue fortement avant d'augmenter progressivement, ce qui explique la faible valeur de l'angle de contact lorsque la mise au point est faite puisque la densité d'énergie est la plus grande, permettant une texturation optimale.

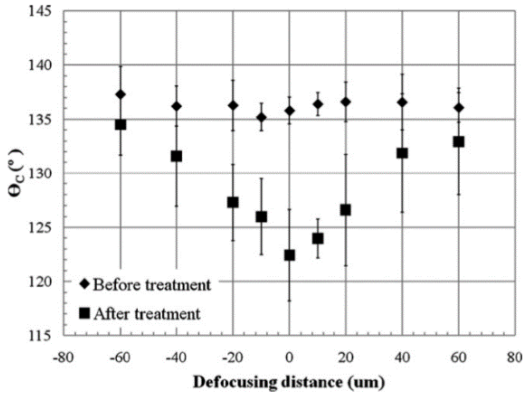


Figure 1.61 Variation de l'angle de contact des gouttes d'eau en fonction de la mise au point du faisceau laser dans l'air. Figure issue de la publication de L. He et al. [173].

4.2.2.2. ANGLE D'INCIDENCE

L'influence de l'angle d'incidence a particulièrement été étudiée pour les ripples mais aucun lien avec le mouillage n'a été déterminé à ce jour. T. Y. Hwang *et al.* [174] ainsi que Q. Wu *et al.* [175] ont montré que l'augmentation de l'angle d'incidence permet d'avoir des ripples de périodes plus importantes pour des matériaux tels que le platine et l'or. En revanche, le phénomène inverse a été rapporté dans le cas du tungstène [176].

4.2.2.3. VITESSE DE BALAYAGE

La vitesse de balayage correspond à la vitesse à laquelle le faisceau laser parcourt la surface à texturer. Elle s'exprime en mm/s et joue un rôle majeur dans la qualité de la texturation. L'augmentation de cette vitesse signifie qu'il y a moins d'impulsion laser sur un point donné de la surface. Ainsi, la texturation est beaucoup moins efficace et la rugosité de la surface est moindre [88] comme le montre la **Figure 1.62**.

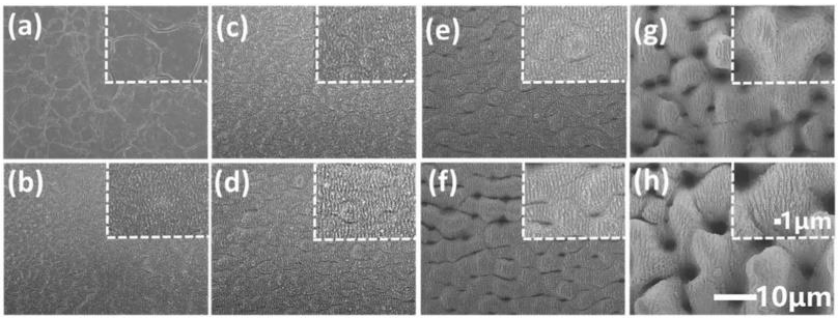


*Figure 1.62 Images MEB d'acier inoxydable **(a)** non texturé et texturé à différentes vitesses de balayage : **(b)** 50 mm/s, **(c)** 25 mm/s, **(d)** 10 mm/s, **(e)** 5 mm/s, **(f)** 2.5 mm/s, **(g)** 1.25 mm/s, **(h)** 0.625 mm/s. Illustration issue de la publication de Y. Su et al. [88].*

4.2.2.4. NOMBRE DE BALAYAGES

Tout comme la vitesse de balayage, le nombre de balayages est évidemment un paramètre non négligeable. E. J. W. Ling *et al.* [177] ont irradié des surfaces d'acier 304L avec un nombre de balayages différent. Augmenter le nombre de balayages permet d'obtenir des motifs de forme différente et plus volumineux (**Figure 1.63**).

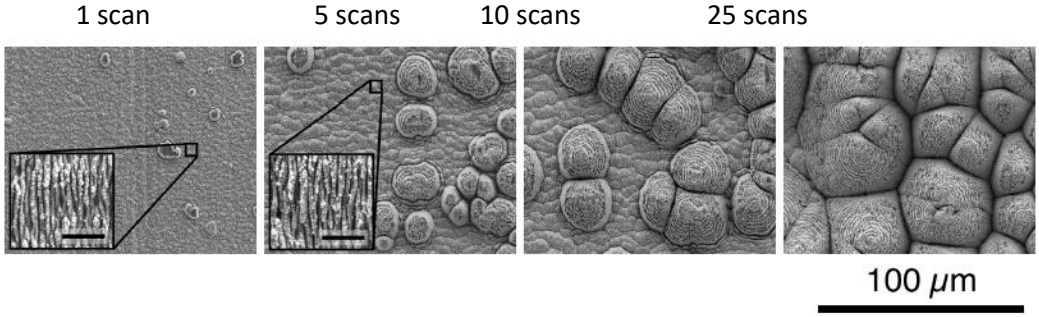


Figure 1.63 *Évolution des topographies induites par un laser fs sur du 304L avec un nombre croissant de balayages. Illustration issue de la publication de E. J. W. Ling et al. [177].*

Penser qu'augmenter la vitesse de balayage permet de faire moins de balayages et d'obtenir les mêmes structures qu'une surface irradiée avec une vitesse faible et un nombre de balayages plus important est erroné car les interactions laser-matière sont différentes dans les deux cas. Ainsi, les structures finales ne seront pas les mêmes.

4.2.2.5. INTERVALLE DE BALAYAGE

L'intervalle de balayage correspond à l'intervalle existant entre deux lignes consécutives de passage du laser. Cet intervalle est également un paramètre à prendre en compte pour maîtriser la texturation du matériau. M. V. Rukosuyev *et al.* [178] ont texturé de l'acier 316L et ont montré qu'augmenter l'intervalle de balayage de 20 à 60 µm permet d'avoir des angles de contact de plus en plus importants. En revanche, à partir d'un intervalle de 60 µm, les angles de contact diminuent. De même, Y. Song *et al.* [95] mentionnent que l'intervalle de balayage doit être inférieur ou égal à 50 µm pour avoir une surface superhydrophobe.

4.2.3. LES PARAMÈTRES DU PROCÉDÉ

Les paramètres du procédé comprennent l'environnement, la température de l'échantillon, la pression atmosphérique et la mobilité de l'échantillon par rapport au faisceau laser (stationnaire ou mobile).

4.2.3.1. ENVIRONNEMENT ET PRESSION ATMOSPHÉRIQUE

Réaliser une texturation à l'air ambiant, sous un gaz spécifique ou encore dans le vide a une influence sur la texturation. J. Lehr *et al.* [179] ont observé qu'une texturation sur du titane et sous dioxygène semblait produire des motifs plus homogènes comparée à une texturation sous azote ou hélium. M. Trtica *et al.* [180] ont montré que texturer sous vide des trous sur de l'acier ODS permettait d'avoir un trou plus profond et une structure mieux définie que sous hélium ou à l'air ambiant (**Figure 1.64**).

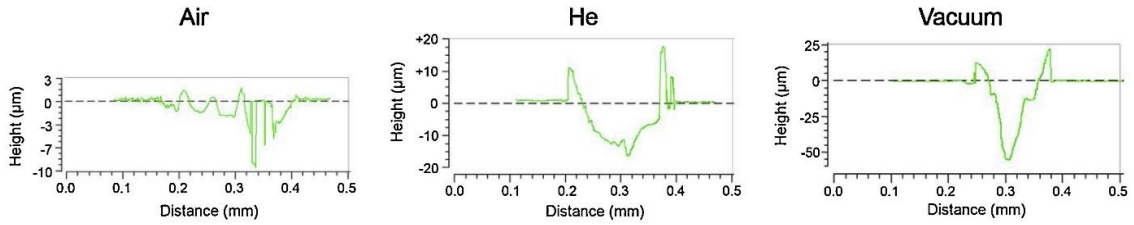


Figure 1.64 *Analyse profilométrique comparative des dommages pendant l'interaction entre le laser fs et l'acier ODS 16Cr3Al (après 100 impulsions). L'intensité du laser est de l'ordre de 10^{14} W/cm^2. Illustration issue de la publication de M. Trtica et al. [180].*

Dans une partie précédente, nous avons également abordé le fait que la chimie impacte fortement le mouillage. Même si seule la surface est modifiée lors d'une texturation femtoseconde, des réarrangements, d'oxydes notamment, peuvent modifier les propriétés de mouillage. L. He *et al.* [173] ont montré qu'une texturation sous dioxygène permettait d'avoir des angles de contact sur des fibres de poly(ε-caprolactone) plus faibles que cette même texturation sous tétrafluorure de carbone. Sous dioxygène, l'oxydation de la surface est plus rapide, ainsi la présence d'oxydes hydrophiles en surface est plus importante.

L'environnement de stockage des échantillons après texturation a également une importance sur le comportement des surfaces vis-à-vis du mouillage. A.-M. Kietzig *et al.* [97] ont remarqué qu'une surface texturée puis stockée dans un environnement de CO_2 permet d'obtenir des angles de contact importants plus rapidement qu'un stockage à l'air ambiant ou sous N_2. En revanche, plonger une surface texturée dans de l'eau bouillonnante après texturation bloque l'évolution de l'angle de contact et la surface reste très hydrophile (**Figure 1.65**).

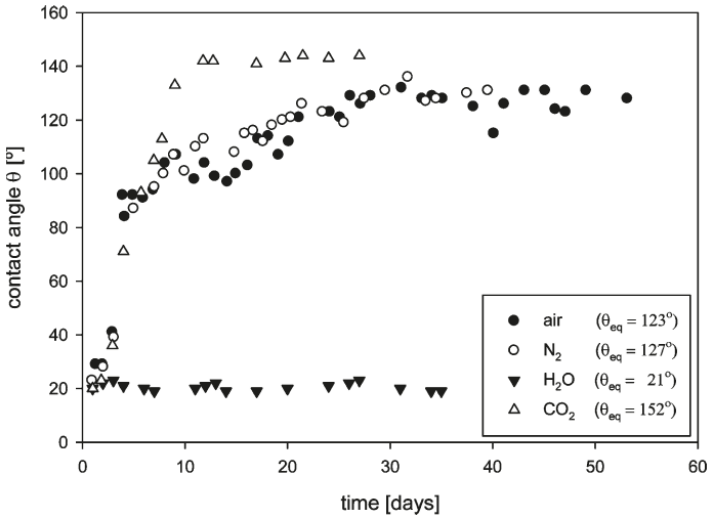


Figure 1.65 *Angles de contact mesurés en fonction du temps sur des échantillons d'acier 304L irradiés à 5,16 J/cm² et stockés dans différents environnements. Illustration issue de la publication de A.-M. Kietzig et al. [97].*

Dans ces travaux de thèse, deux environnements (dioxyde de carbone et air ambiant) sont sélectionnés lors de la texturation mais également pendant le stockage des échantillons après texturation afin d'étudier leur influence sur les texturations et le mouillage.

4.2.3.2. TEMPÉRATURE DE L'ÉCHANTILLON

La température de l'échantillon impacte également les modifications physiques du matériau pendant ou après l'impulsion laser. Nous avons vu précédemment que la température des électrons est très élevée et leur refroidissement se fait par les interactions électron-phonon ou par diffusion de chaleur au sein du matériau. Si la température du matériau est élevée avant texturation, l'équilibre thermique sera fait plus rapidement que si le matériau est bien plus froid initialement. Dans le cadre de cette étude, les échantillons sont à température ambiante (environ 20°C).

4.2.3.3. MOBILITÉ DE L'ÉCHANTILLON

Deux configurations sont possibles : soit la source laser est fixe et l'échantillon se déplace afin de pouvoir procéder à la texturation, soit le contraire. Dans le cadre de cette étude, la deuxième configuration est utilisée : l'échantillon est fixe et c'est le faisceau laser qui se déplace pour texturer la surface.

4.2.4. CONCLUSION

D'après les publications mentionnées dans cette partie, il est possible que pour avoir une surface présentant une forte rugosité, il serait préférable d'utiliser une faible longueur d'onde (< 300 nm dans le cas du cuivre et < 800 nm dans le cas du titane). La puissance laser devrait être supérieure à 8 mW (dans le cas de l'aluminium) et la fluence devrait être élevée (peu importe le matériau). L'intervalle de balayage devrait être de l'ordre de 50 µm (dans le cas de l'acier 316L) et la vitesse de balayage faible (< 1 mm/s dans le cas de l'acier 304L). La texturation est plus précise si elle n'est pas faite à l'air ambiant, il serait donc souhaitable de procéder à la texturation sous vide dans le cas de l'acier ODS notamment. Enfin, une texturation sous CO_2 suivie d'un stockage sous CO_2 est une piste à envisager afin d'obtenir une surface superhydrophobe plus rapidement.

Les paramètres étant dépendants du matériau à texturer en lui-même, il est difficile de prévoir les bons paramètres à sélectionner bien qu'on puisse penser qu'utiliser les mêmes paramètres que le titane puisse être une bonne idée pour texturer l'acier 316L comme ils ont une valeur du facteur de couplage électron-phonon proche.

À quelques exceptions récentes [97,178], la grande majorité des surfaces texturées par laser femtoseconde sont immergées dans une solution fluorée ou à base de silane [88-95] avant d'étudier leur comportement vis-à-vis d'une goutte d'eau. Or, ces revêtements favorisent la superhydrophobie et l'impact seul de la texturation sur la superhydrophobie n'est pas démontré. C'est la raison pour laquelle, dans cette étude, les surfaces ne subissent aucun traitement après avoir été texturées afin que seuls l'effet de la texturation et les changements chimiques induits sur le mouillage soient étudiés. De plus, pour les applications visées, la présence d'un revêtement n'est pas envisageable.

5. SYNTHÈSE DU CHAPITRE

Ce premier chapitre présente l'étude bibliographique en lien avec ce projet de thèse. Il est articulé en quatre parties.

La première partie contextualise les applications industrielles ayant motivées ce travail de thèse et présente un état des lieux des études déjà menées.

Dans la deuxième partie, les principaux concepts de la théorie du mouillage sont traités afin de bien comprendre ce qu'est la superhydrophobie. Une attention particulière est apportée sur l'influence de la topographie et les différents modèles de mouillage développés depuis le début du XXème siècle. Ils montrent l'enjeu et la complexité de la théorie du mouillage par rapport aux surfaces réelles rencontrées et certains semblent être intéressants dans le cadre de cette étude, notamment ceux traitant de la théorie des fractales et des surfaces réentrantes. L'influence de la chimie de surface est également évoquée et notamment dans le cas d'une texturation laser puisque ce procédé rend une surface métallique superhydrophile après texturation avant d'évoluer progressivement vers l'hydrophobie.

Le biomimétisme est ensuite abordé puisque le vivant regorge de propriétés particulièrement intéressantes dont la superhydrophobie. On peut ainsi s'inspirer de ce que l'on peut trouver dans la nature pour rendre des surfaces métalliques hydrophobes.

Enfin, la dernière partie est consacrée à la méthode choisie pour obtenir des surfaces superhydrophobes, à savoir, la texturation en régime femtoseconde. Après avoir décrit le principe de fonctionnement d'un tel laser et les interactions laser-matière potentielles, les différents paramètres pouvant être modulés pour contrôler le mouillage sont détaillés et mis en lien avec la littérature.

CHAPITRE 2

APPROCHE EXPÉRIMENTALE

Ce chapitre détaille l'approche expérimentale qui a servi de fil conducteur tout au long des différentes études menées au cours de cette thèse. Dans un premier temps, le choix des matériaux utilisés est expliqué, suivi des différents protocoles de texturation. La deuxième partie concerne la description des techniques de caractérisation topographique (microscopie interférométrique, microscopie à force atomique, microscopie électronique à balayage) et chimique (spectrométrie photoélectronique X, spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie). Enfin, les protocoles utilisés pour tester l'efficacité des surfaces en termes de mouillabilité, prévention de la contamination et condensation sont détaillés.

SOMMAIRE DU CHAPITRE 2

1. ÉLABORATION DES SURFACES....90
1.1. Choix des matériaux et préparation avant texturation....91
1.1.1. Acier 316L....91
1.1.2. Aluminium....92
1.1.3. Préparation des matériaux avant texturation....92
1.2. Texturation par laser femtoseconde....92
1.2.1. Caractéristiques générales....93
1.2.2. Biomimétisme – Dimensions des motifs à texturer....93
1.2.3. Réseau carré....95
1.2.4. Réseau hexagonal....96
1.2.5. Surfaçage non homogène....97
1.2.6. Surfaçage homogène....99
1.3. Stockage des échantillons....99

2. CARACTÉRISATION DES SURFACES....100
2.1. Caractérisation topographique....101
2.1.1. Microscopie interférométrique....101
2.1.2. Microscopie à force atomique (AFM)....103
2.1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)....105
2.2. Caractérisation chimique....106
2.2.1. Spectrométrie photoélectronique X (XPS)....106
2.2.2. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)....109

3. EFFICACITÉ DES SURFACES....110
3.1. Mouillabilité....110
3.2. Prévention de la contamination....113
3.3. Condensation....114

4. SYNTHÈSE DU CHAPITRE....115

1. ÉLABORATION DES SURFACES

Cette première section détaille l'élaboration des surfaces : du choix des matériaux au stockage des surfaces texturées selon différents protocoles.

1.1. CHOIX DES MATÉRIAUX ET PRÉPARATION AVANT TEXTURATION

1.1.3. ACIER 316L

Le principal matériau considéré ici est l'acier 316L (X2CrNiMo17-12-2), un acier inoxydable austénitique à basse teneur en carbone dont la composition est détaillée dans le **Tableau 2.1**. Il est choisi en raison de son large emploi dans le milieu nucléaire du fait de sa bonne résistance mécanique et de son caractère inoxydable. C'est notamment le matériau du revêtement des piscines BR, de l'outillage nécessaire lors des étapes de maintenance mais aussi des condenseurs du circuit secondaire des centrales nucléaires en bord de rivière.

Tableau 2.1 *Composition de l'acier 316L en pourcentage massique maximum selon la norme NF EN 10088-2.*

Élément	Cr	Ni	Mo	C	N	Si	P	S	Mn
% en masse	16,5-18,5	10,0-13,0	2,00-2,50	0,030	0,10	1,00	0,045	0,015	2,00

N.B. : L'élément principal est le fer (≈ 65%).

L'acier 316L de cette étude a une finition 2B : il a subi une légère passe de laminage à froid à l'aide de cylindres finement polis entraînant un faible écrouissage superficiel [181]. Ainsi, un Ra compris entre 0,4 et 0,8 µm est obtenu.

Il est reçu sous forme de plaques de dimensions 80 x 50 x 2 mm qui sont découpées pour obtenir des échantillons de 20 x 10 x 2 mm comme l'illustre la **Figure 2.1**. Ainsi, 1 cm^2 peut être texturé tandis que le cm^2 restant sert de référence.

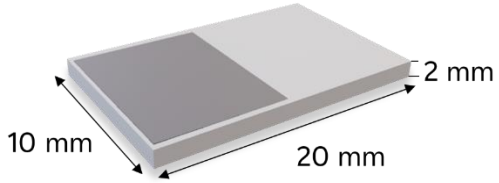


Figure 2.1 *Schéma indiquant les dimensions des échantillons. La partie plus foncée correspond à la zone qui est texturée, la partie la plus claire est le 316L brut, non texturé.*

1.1.4. ALUMINIUM

Un second matériau est pris en compte dans le cadre d'études préliminaires. Il s'agit de feuillets d'aluminium de 0,1 mm d'épaisseur dont la composition exacte n'a pas été détaillée par le fournisseur. Ces feuillets sont utilisés dans la conception des ailettes présentes dans les pompes à chaleur.

Les feuillets reçus ne sont pas plans, ils sont donc aplatis avec une presse avant texturation et découpés comme les échantillons d'acier 316L (**Figure 2.1**).

1.1.5. PRÉPARATION DES MATÉRIAUX AVANT TEXTURATION

Après avoir été découpés aux dimensions choisies, les échantillons ne sont pas polis afin de conserver un état de surface similaire à celui qui serait considéré en industrie. En revanche, un protocole de nettoyage est mis en place afin d'enlever tous les résidus et graisses dus à la découpe.

Ce protocole est le suivant :

- 10 minutes dans un bain d'ultrasons d'acétone
- 10 minutes dans un bain d'ultrasons d'eau distillée
- 10 minutes dans un bain d'ultrasons d'éthanol
- Soufflage à l'azote

Une fois nettoyés, les échantillons sont prêts à être texturés.

1.2. TEXTURATION PAR LASER FEMTOSECONDE

Dans ce travail de thèse, la texturation par laser femtoseconde est choisie pour reproduire les motifs pouvant être présents sur des végétaux hydrophobes. Cette méthode est sélectionnée pour son effet relativement athermique sur les matériaux ainsi que la possibilité de n'utiliser aucun traitement chimique a posteriori pour obtenir des surfaces déperlantes. Plusieurs cahiers des charges ont été établis au cours de ces trois années et il est possible de distinguer quatre types de motifs qui sont ensuite étudiés dans le chapitre 3 : un réseau carré de plots, un réseau hexagonal de plots, un surfaçage non homogène et un surfaçage homogène. Cette partie se concentre sur la méthodologie employée pour réaliser ces différents motifs une fois les échantillons nettoyés.

1.2.1. CARACTÉRISTIQUES GÉNÉRALES

Toutes les texturations présentées dans ce travail sont réalisées avec un faisceau gaussien à Manutech USD. Selon les aléas, deux lasers sont mis à disposition : un laser 30 W de FiberCryst et un laser Tangor 100 W d'Amplitude Systèmes. Si plusieurs séries de texturation sont vouées à être comparées dans les différentes études qui sont menées, alors celles-ci sont texturées avec le même laser.

Deux environnements de texturation sont considérés : l'air ambiant et un flux de dioxyde de carbone (CO_2). Dans le cas de l'environnement CO_2, un flux constant de 12 L/min est utilisé selon le schéma en **Figure 2.2**.

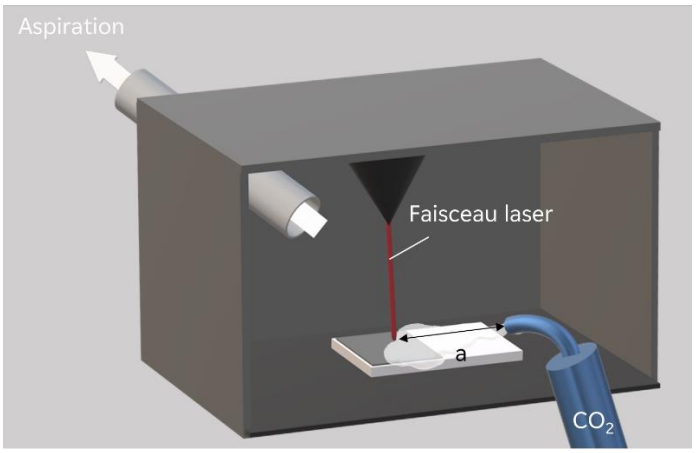


***Figure 2.2** Schéma du dispositif de texturation avec un flux constant de CO_2. L'arrivée du flux de CO_2 est située à une distance notée « a » de l'échantillon et environ égale à 20 cm. L'aspiration est volontairement éloignée de l'échantillon afin de ne pas aspirer tout le CO_2.*

Avant toute texturation, les échantillons sont nettoyés selon le protocole détaillé précédemment en partie 1.1.5. Après texturation, les échantillons sont uniquement soufflés avec de l'azote mais aucun nettoyage n'est effectué afin de ne pas perturber l'évolution de la chimie de surface comme évoqué dans le chapitre 1.

1.2.2. BIOMIMÉTISME – DIMENSIONS DES MOTIFS À TEXTURER

Dans le cadre de cette étude, une démarche biomimétique est souhaitée. En effet, la nature regorge de surfaces, végétales notamment, présentant une superhydrophobie. Nous avons vu précédemment que cette hydrophobie est due à une cire, ayant une chimie de surface favorable, mais aussi à une topographie spécifique. Il peut donc être intéressant de reproduire les morphologies des végétaux sur des surfaces métalliques pour les rendre hydrophobes.

Ainsi, plusieurs végétaux sont observés par microscopie à balayage électronique (MEB) afin de déterminer les motifs pertinents à reproduire. La **Figure 2.3** donne un exemple des différentes images MEB de végétaux que nous avons pu obtenir.

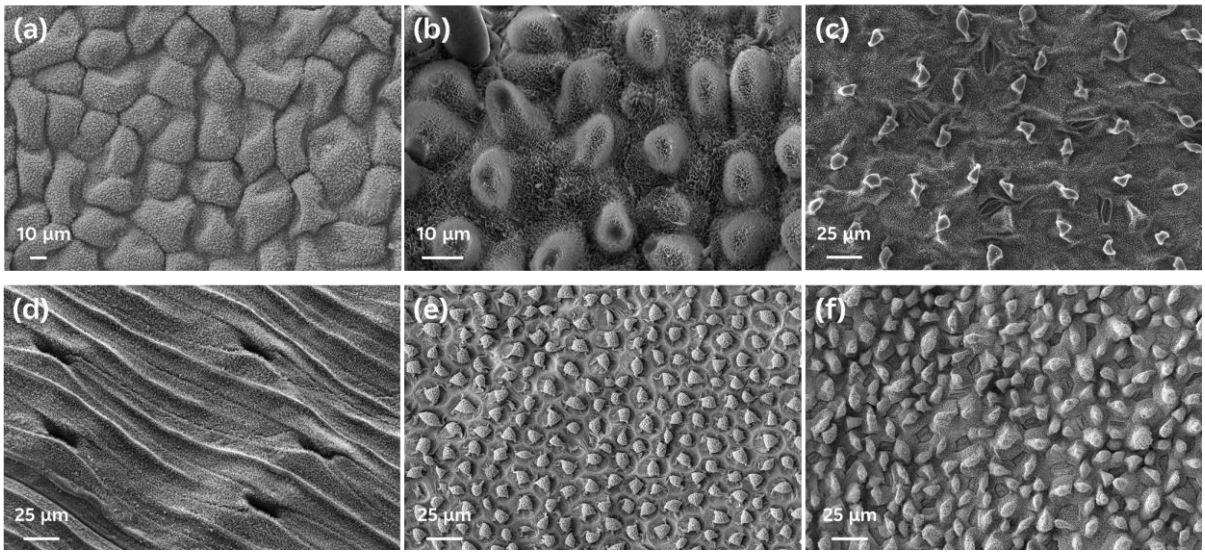


Figure 2.3 *Images MEB de différents végétaux : (a) Euphorbe ; (b) Euphorbia Martinii ; (c) Euphorbia hypericifolia ; (d) Poireau ; (e) Colocasia Fallax ; (f) Nelumbo nucifera.*
N.B. : L'image (a) a été enregistrée par Maxime Bronchy (stagiaire EDF R&D MMC, 2017). Les images (e) et (f) ont été enregistrées par Yann Bami-Chatenet (doctorant LTDS) et Mathilde Catherin (LTDS).

L'*Euphorbe* en **Figure 2.3 (a)** et **(b)** ainsi que les feuilles de *Colocasia fallax,* **Figure 2.3 (e)**, et de *Nelumbo nucifera*, **Figure 2.3 (f)**, présentent une morphologie pouvant être relativement facilement reproduite par texturation laser en l'approximant par des plots micrométriques. Après analyse des dimensions de ces motifs, il est décidé de texturer des plots carrés ayant, au sommet, une largeur de 10 µm, une hauteur de 20 µm et un espacement entre deux plots de 20 µm comme le montre la **Figure 2.4**.

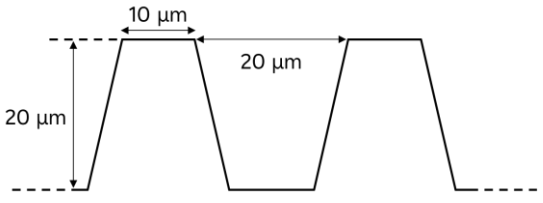


Figure 2.1 *Dimensions choisies pour les motifs à texturer.*

Ces plots sont d'abord texturés en réseau carré puis en réseau hexagonal, détaillés en partie 1.2.3 et 1.2.4, respectivement. À partir de ces dimensions, d'autres motifs dérivés sont texturés comme des plots plus larges mais respectant le même rapport d'aspect par exemple.

1.2.3. RÉSEAU CARRÉ

Dans un premier temps, les plots carrés micrométriques, dont nous venons de détailler les dimensions, sont texturés en réseau carré (**Figure 2.5**). Cette configuration est réalisée sur l'acier 316L et sur l'aluminium. Les deux matériaux ayant des propriétés différentes, notamment de ductilité, les paramètres laser permettant d'obtenir les plots désirés ne sont pas identiques (**Tableau 2.2**). En revanche, le chemin emprunté par le faisceau laser est le même, celui-ci est explicité en **Figure 2.6**.

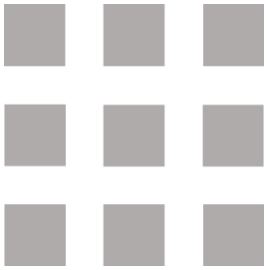


Figure 2.6 *Vue du dessus du réseau carré de plots micrométriques. Le sommet des plots est visible en gris. Le schéma n'est pas à l'échelle des dimensions précisées précédemment.*

Tableau 2.2 *Paramètres laser pour la texturation de plots carrés en réseau carré.*

Matériau	Acier 316L	Aluminium
Longueur d'onde (nm)	1030	1030
Durée impulsion (fs)	650	650
Vitesse de balayage (m/s)	1,625	1,625
Fréquence (kHz)	325	325
Puissance moyenne (W)	0,56	1,15
Fluence (J/cm^2)	0,20	0,40
Diamètre faisceau (µm)	33	33,4
Focale (mm)	100	100
Nombre de passages	150	70
Pas en x (µm)	5	5
Pas en y (µm)	29	29
Temps d'usinage pour 1 cm^2 (min)	12	11

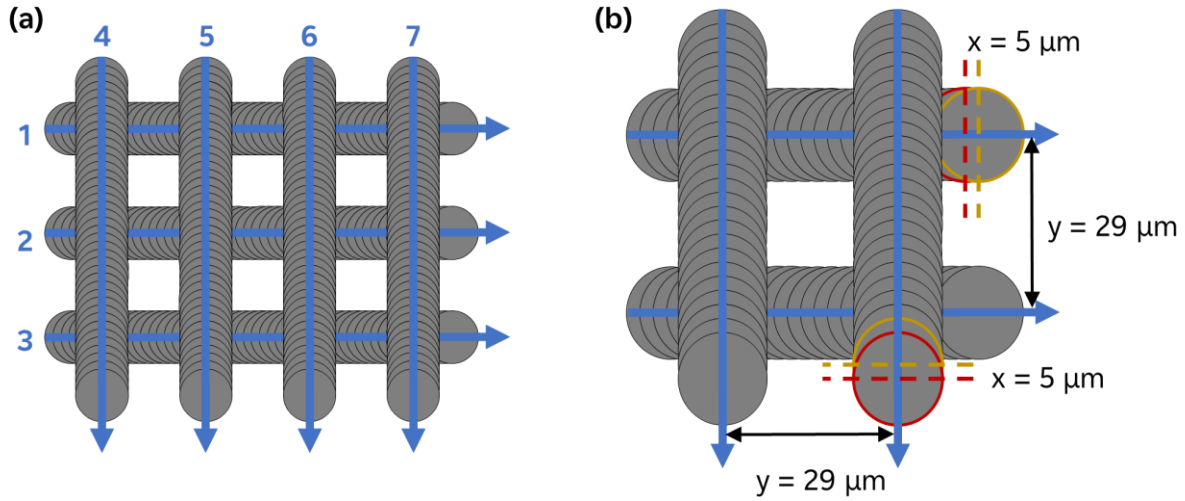


*Figure 2.6 Schéma représentant le balayage du faisceau laser pour texturer un réseau carré de plots carrés micrométriques : **(a)** réseau carré ; **(b)** détail des pas en x et en y.*

1.2.4. RÉSEAU HEXAGONAL

Les plots que l'on peut observer sur les différents végétaux (**Figure 2.3**) ne sont pas organisés en réseau carré mais plutôt aléatoirement sur la surface. Afin de tendre vers une configuration plus représentative de la nature, les plots micrométriques sont texturés en réseau hexagonal. Dans ce cas précis, ce ne sont pas des plots carrés mais des plots de forme losange qui sont texturés (**Figure 2.7**). Comme pour le réseau carré, cette configuration est réalisée sur l'acier 316L et sur l'aluminium, et les paramètres laser sont différents (**Tableau 2.3**) contrairement au chemin du faisceau laser (**Figure 2.8**).



Figure 2.7 Vue du dessus du réseau hexagonal de plots micrométriques. Le sommet des plots est visible en gris. Le schéma n'est pas à l'échelle des dimensions précisées précédemment.

Tableau 2.3 *Paramètres laser pour la texturation de plots losanges en réseau hexagonal.*

Matériau	Acier 316L	Aluminium
Longueur d'onde (nm)	1030	1030
Durée impulsion (fs)	650	650
Vitesse de balayage (m/s)	1,625	1,625
Fréquence (kHz)	325	352
Puissance moyenne (W)	0,57	1,15
Fluence (J/cm^2)	0,20	0,40
Diamètre faisceau (µm)	33,4	33,4
Focale (mm)	100	100
Nombre de passages	220	70
Pas en x (µm)	5	5
Pas en y (µm)	29	29
Temps d'usinage pour 1 cm^2 (min)	19	6

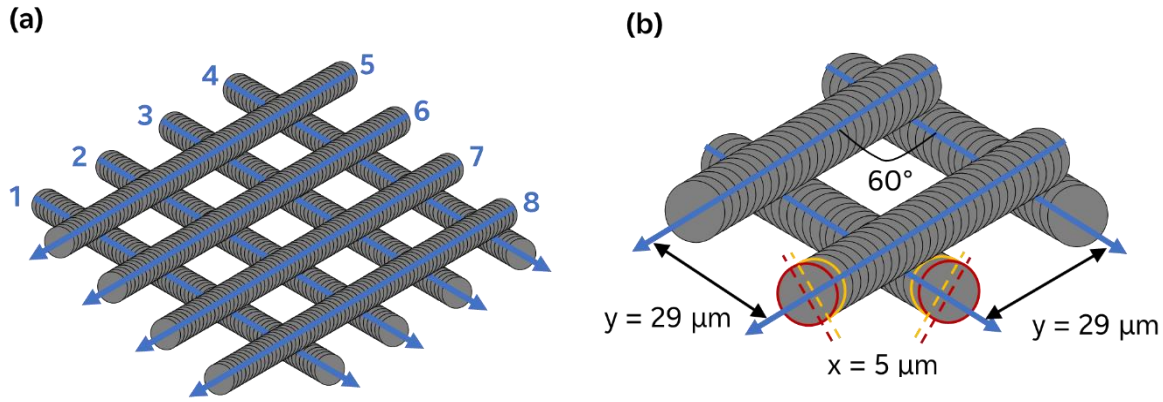


Figure 2.8 *Schéma représentant le balayage du faisceau laser pour texturer un réseau hexagonal de plots micrométriques : (a) réseau hexagonal ; (b) détail des pas en x et en y.*

1.2.5. SURFAÇAGE NON HOMOGÈNE

Une fois les réseaux de plots texturés, un surfaçage non homogène est réalisé pour certains échantillons d'acier 316L. Ce surfaçage non homogène consiste à venir irradier le sommet des plots de trois impulsions laser (**Figure 2.9**). Il est effectué afin d'étudier l'effet de la fluence, le plus rigoureusement possible, sur la topographie et le mouillage que l'on abordera dans le chapitre 3. Ainsi, une fluence différente est choisie pour chaque échantillon dont le sommet des plots est irradié.

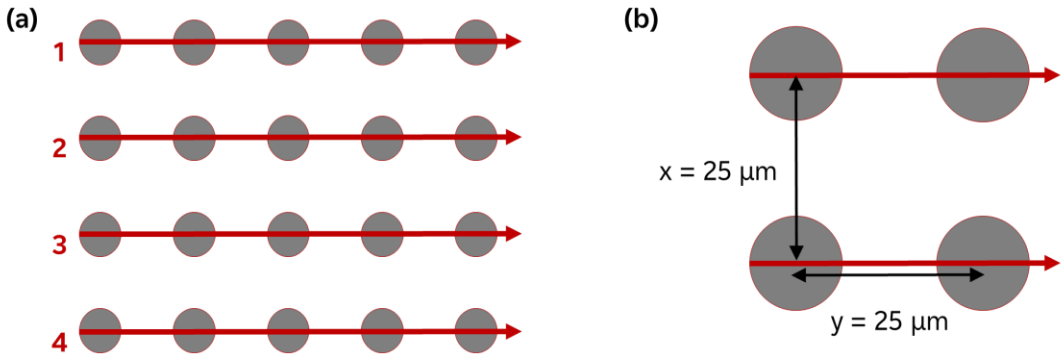


Figure 2.9 *Schéma représentant le balayage du faisceau laser pour réaliser un surfaçage non homogène : (a) irradiation du sommet des plots texturés ; (b) détail des pas en x et y. Les cercles symbolisent les impacts laser, ils ne sont pas à l'échelle mais leur taille est représentative de la zone recevant l'énergie maximale due au faisceau gaussien.*

Les paramètres laser utilisés sont spécifiés dans le **Tableau 2.4**, ils sont sensiblement similaires à la texturation des plots, à l'exception du nombre de passages qui est de 3 au lieu de 150. Après plusieurs tests, ce nombre de 3 passages est choisi car il répond bien à deux critères essentiels. Le premier étant de ne pas ablater une quantité trop importante de matière. En effet, cela entraînerait une diminution conséquente de la hauteur du plot et modifierait ainsi l'échelle micrométrique que l'on souhaite garder fixe. Le second critère est d'engendrer une modification de l'échelle nanométrique, par l'apparition de ripples notamment.

Tableau 2.4 *Paramètres laser pour le surfaçage non homogène sur des échantillons d'acier 316L – irradiation du sommet des plots.*

Longueur d'onde (nm)	1030	Diamètre faisceau (µm)	33
Durée impulsion (fs)	650	Focale (mm)	100
Vitesse de balayage (m/s)	8,125	**Nombre de passages**	**3**
Fréquence (kHz)	325	Pas en x (µm)	25
Puissance moyenne (W)	0,60 – 27,0	Pas en y (µm)	25
Fluence (J/cm^2)	**0,50 – 10,1**	Temps d'usinage pour 1 cm^2 (s)	5

Ce surfaçage non homogène est également réalisé sur des échantillons bruts d'acier 316L, sur lesquels aucun plot n'est texturé. Dans ce cas, le chemin laser est identique (**Figure 2.9**), les paramètres laser le sont aussi (**Tableau 2.4**) sauf le diamètre du faisceau qui est de 34,2 µm au lieu de 33 µm, cet écart est dû à un comportement différent du laser le jour des essais.

1.2.6. SURFAÇAGE HOMOGÈNE

Dans la littérature portant sur la texturation femtoseconde, on retrouve traditionnellement des surfaçages homogènes. Afin de comparer les deux types de surfaçage, i.e. avec et sans recouvrement du faisceau laser, un surfaçage avec un recouvrement important du faisceau laser est fait sur des échantillons bruts d'acier 316L, toujours en utilisant des fluences croissantes. Afin de pouvoir comparer ces différents types de texturations, des paramètres laser identiques au surfaçage non homogène sont utilisés, à l'exception des pas en x et y pour avoir le recouvrement souhaité (**Tableau 2.5**).

Tableau 2.5 *Paramètres laser pour le surfaçage homogène sur des échantillons d'acier 316L.*

Longueur d'onde (nm)	1030	Diamètre faisceau (µm)	33
Durée impulsion (fs)	650	Focale (mm)	100
Vitesse de balayage (m/s)	1,625	Nombre de passages	3
Fréquence (kHz)	325	**Pas en x (µm)**	**5**
Puissance moyenne (W)	0,48 – 28,2	**Pas en y (µm)**	**5**
Fluence (J/cm^2)	0,20 – 10,1	Temps d'usinage pour 1 cm^2 (s)	84

1.3. STOCKAGE DES ÉCHANTILLONS

Après texturation et soufflage à l'azote, les échantillons sont stockés dans du papier aluminium et laissés à l'air ambiant.

Pour ce qui concerne l'étude de l'environnement de stockage, qui est présentée dans la section 3 du chapitre 3, une enceinte est spécialement conçue et construite par le laboratoire (**Figure 2.10**). Elle permet le stockage de plusieurs échantillons dans un environnement spécifique. Dans le cadre de ces travaux de thèse, les échantillons sont stockés dans un environnement CO_2 pendant plusieurs semaines et sont sortis uniquement de l'enceinte pour les essais de mouillabilité au cours du temps.

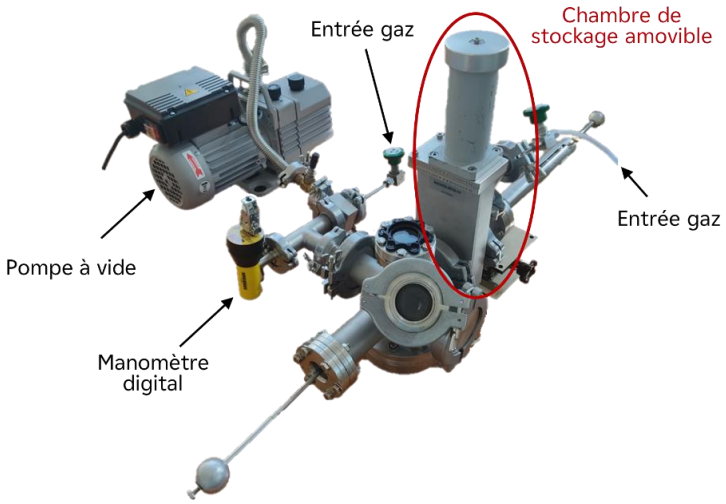


Figure 2.10 Enceinte de stockage des échantillons en environnement spécifique.

Pour obtenir une atmosphère la plus pure en CO_2 dans l'enceinte, trois cycles de pompage sont réalisés. Le nombre de cycle de pompage est déterminé grâce à la limite de pompage de la pompe utilisée, qui est d'environ 10^{-1} mbar, et au ratio $\frac{air}{CO_2}$ à l'intérieur de l'enceinte. Trois cycles de pompage permettent ainsi d'avoir une atmosphère composée à 99,96% de CO_2.

2. CARACTÉRISATION DES SURFACES

Après avoir texturé les surfaces métalliques, il est nécessaire de vérifier que les dimensions demandées dans le cahier des charges sont concordantes. Afin de pouvoir rendre compte rigoureusement du caractère multi-échelle des structures générées, deux méthodes sont utilisées pour la caractérisation topographique des surfaces : l'interférométrie à partir de laquelle les dimensions des plots peuvent être trouvées, ainsi que différents paramètres de rugosité pertinents à cette échelle, et la microscopie à force atomique (AFM) permettant d'avoir accès aux dimensions nanométriques des surfaces d'étude. Une analyse visuelle et qualitative est aussi faite par microscopie électronique à balayage (MEB). Comme nous avons pu le voir dans le chapitre 1, la surface de l'échantillon est réactive après texturation et cela pendant plusieurs jours voire semaines. Il s'agit donc d'un paramètre important à prendre en compte lors des caractérisations.

En ce qui concerne la caractérisation chimique des surfaces texturées, celle-ci est réalisée par spectrométrie photoélectronique X (XPS) permettant de mieux comprendre l'évolution de la chimie de surface. La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) est utilisée pour l'analyse des surfaces après contamination à l'argent colloïdal.

2.1. CARACTÉRISATION TOPOGRAPHIQUE

2.1.1. MICROSCOPIE INTERFÉROMÉTRIQUE

Afin de pouvoir contrôler les dimensions des plots texturés, l'interférométrie est utilisée. Il s'agit d'une méthode optique rapide, non destructive et sans contact d'analyse de la topographie, ainsi celle-ci peut être réalisée même si la chimie de la surface n'est pas stabilisée.

Le principe de la mesure repose sur le phénomène d'interférence des ondes lumineuses [182]. Une source de lumière, dont la longueur d'onde est connue, est émise. Elle traverse une lame séparatrice semi-réfléchissante pour être divisée en deux faisceaux ayant des chemins optiques différents comme le montre le schéma de la **Figure 2.11 (a)**. Un faisceau se dirige vers l'échantillon et l'autre vers un miroir de référence, qui est déporté dans le cas d'un objectif de Michelson (**Figure 2.11 (a)**) et intégré à l'objectif dans le cas d'un objectif de Mirau. Les deux faisceaux réfléchis par l'échantillon et le miroir de référence sont ensuite recombinés et focalisés sur un détecteur. Lorsque l'échantillon est à la distance focale, les différences entre les chemins optiques des deux faisceaux entraînent l'apparition d'interférences destructives alors que des chemins optiques identiques créent des interférences constructives, c'est ce que l'on appelle des franges d'interférence [182].
Si la surface d'étude est plane, les franges sont rectilignes avec un interfrange constant. Un défaut de planéité entraîne l'apparition de franges déformées. Au cours de la mesure, un balayage en profondeur est effectué, les franges d'interférence apparaissent dès que la distance focale est atteinte, ce qui arrive plusieurs fois dans le cas de plots texturés du fait de leur profondeur, et la topographie de la surface peut ainsi être reconstruite.

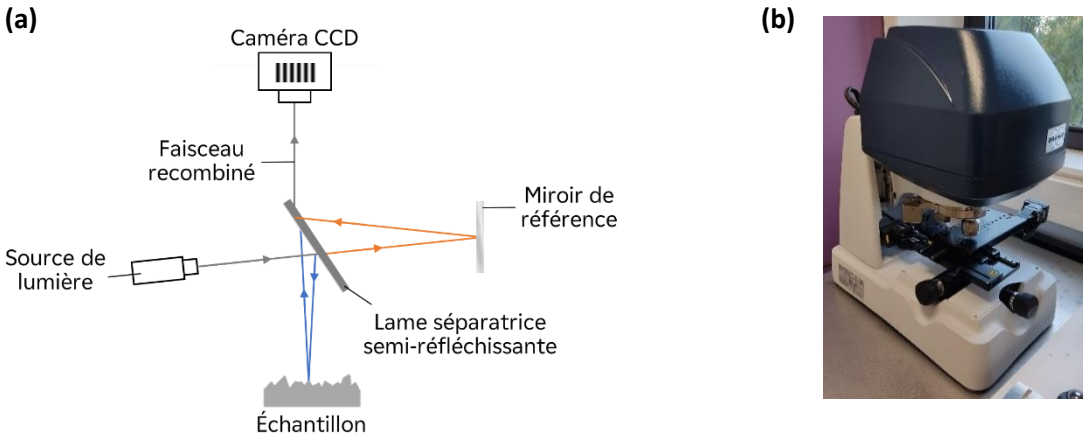


***Figure 2.11 (a)** Principe de fonctionnement de l'interféromètre avec un objectif de Michelson ; **(b)** Photo de l'interféromètre utilisé au LTDS.*

Un interféromètre GT-K1 de la marque Bruker est à disposition au LTDS (**Figure 2.11 (b)**). La topographie est enregistrée avec un objectif Michelson (x5) dont les caractéristiques sont détaillées dans le **Tableau 2.6**, une lentille x2, le mode VSI (Vertical Scanning Interferometry) et avec une source de lumière verte. Le mode VSI est choisi car il est approprié pour des échantillons dont les hauteurs de marches sont supérieures à 120 nm, ce qui est notre cas puisque les plots texturés ont une hauteur de 20 µm. Enfin, la lumière verte, ayant une bande passante bien plus courte (environ 25 nm), constitue le meilleur compromis dans le but d'avoir un nombre de points non mesurés qui ne soit pas trop important.

Tableau 2.6 *Caractéristiques de l'objectif de Michelson pour l'interféromètre à disposition.*

Grossissement	x5	
Distance focale (mm)	6,7	
Ouverture numérique	0,12	
Pentes maximales pour une surface lisse (°)	5,5	
Pentes maximales pour une surface rugueuse (°)	65	
Résolution verticale (nm)	< 0,1	
Lentille	**Zone observée (mm)**	**Résolution latérale (µm)**
x0,55	2,3x1,7	3,6
x1,0	1,3x1,0	2
x2,0	0,6x0,5	1

Par la suite, les fichiers sont analysés avec le logiciel *MountainsMap* développé par DigitalSurf pour obtenir les dimensions des texturations ainsi que différents paramètres de rugosité, notamment Ra, Rsk, Rku et Sdr. Aucun filtre n'est appliqué à la surface, seuls les points sont rebouchés d'après leurs points voisins. Le protocole d'analyse est le même pour tous les échantillons. Il s'agit d'extraire une zone afin d'obtenir un profil moyen à partir duquel toutes les mesures seront effectuées (largeur des plots, largeur des rainures, hauteur des plots, périodes, pente des plots) comme le montre la **Figure 2.12**. Ceci est répété dans plusieurs directions comme le montre la **Figure 2.13**.

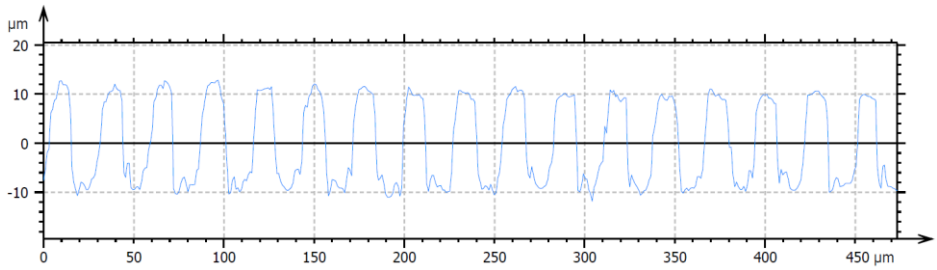


Figure 2.12 Exemple d'un profil obtenu dans le cas de texturation de plots.

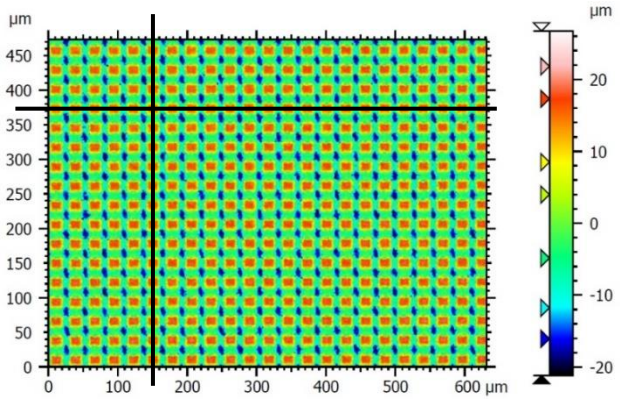


Figure 2.13 Orientation des profils extraits sur chaque échantillon pour déterminer les dimensions des plots texturés.

2.1.2. MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est nécessaire pour faire apparaître l'échelle nanométrique des surfaces texturées. Bien que cela serait pertinent d'utiliser cette technique sur les surfaces texturées par des plots micrométriques, l'AFM est, dans une première approche, uniquement utilisée sur les échantillons pour lesquels un surfaçage homogène ou non homogène est fait.

Le principe de base de l'AFM est l'interaction entre une pointe et l'échantillon [183] (**Figure 2.14 (a)**). La pointe est fixée à un micro-levier flexible, l'ensemble est communément appelé cantilever et va balayer horizontalement et verticalement la surface grâce à un tube piézoélectrique placé sous l'échantillon. En mode statique, le mode utilisé dans cette étude, la pointe est en contact avec l'échantillon. Elle est repoussée par les aspérités de la surface ce qui va provoquer une déviation du cantilever. Cette déviation est analysée grâce à un faisceau laser réfléchi sur le cantilever puis sur un détecteur photodiode qui traduit ce signal lumineux en tension électrique. Les différences de tensions mesurées sont directement liées aux forces

d'interaction et donc à la hauteur des aspérités de la surface. La topographie peut ainsi être reconstruite.

L'appareil utilisé est un CoreAFM de la marque Nanosurf (**Figure 2.14 (b)**) qui est à disposition à la plateforme SURFAB du Campus Région du numérique à Charbonnières-les-Bains. Les analyses ont été réalisées en mode statique sur une zone de 25x25 μm^2 avec 512 lignes et un temps par ligne de 2,5 secondes. La limite de résolution axiale en z est d'environ 200 pm et la résolution latérale est de quelques nanomètres. Les fichiers collectés sont analysés avec le logiciel *MountainsMap* développé par DigitalSurf afin d'en extraire le paramètre Sdr. Un exemple de surface 3D et de profil obtenus est donné en **Figure 2.15**.

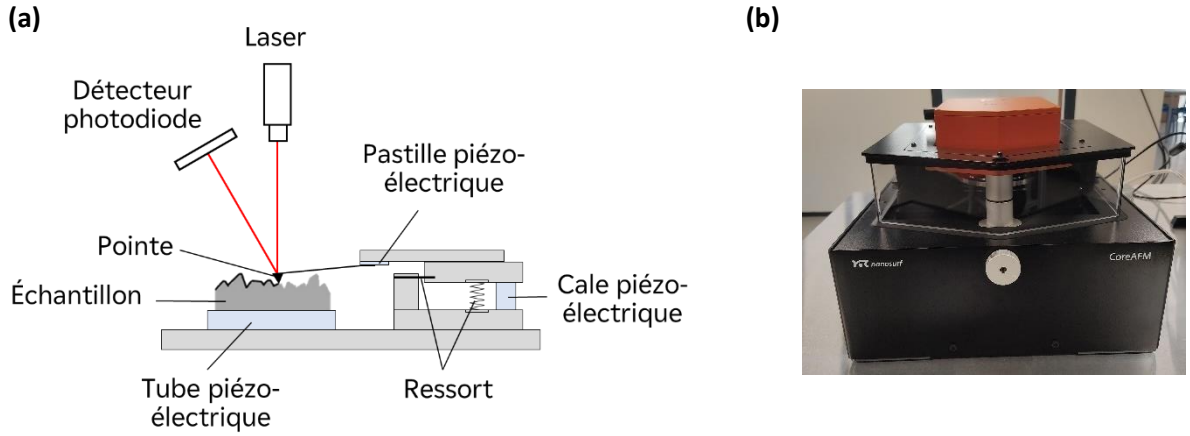


Figure 2.14 (a) *Principe de fonctionnement de l'AFM ;* ***(b)*** *Photo de l'AFM utilisé.*

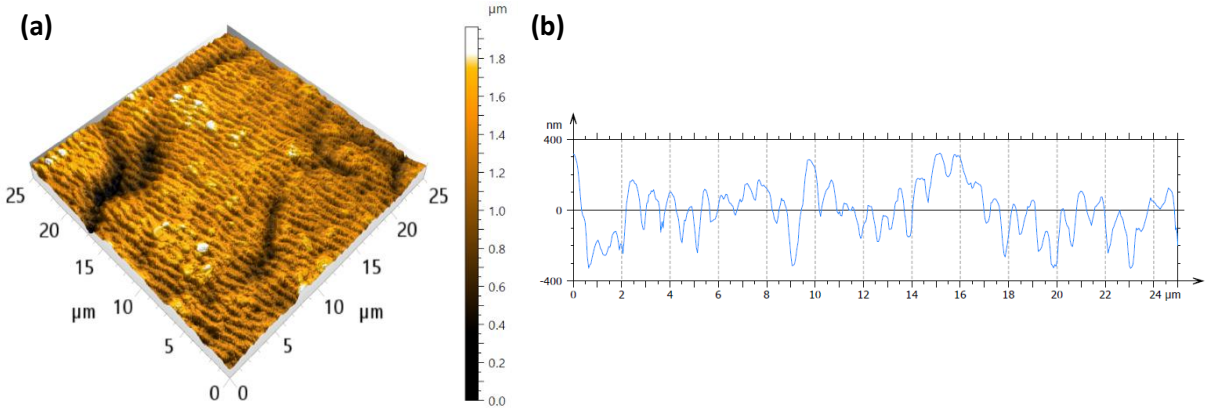


Figure 2.15 *Exemples de surface 3D et profil obtenus par AFM pour un surfaçage homogène.*

2.1.3. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des images des texturations à forte résolution, permettant ainsi une étude visuelle de la morphologie des échantillons, notamment pour voir l'état de perturbation des surfaces et la topographie multi-échelle.

Pour cette analyse, il est nécessaire d'avoir un matériau conducteur, ce qui est le cas des surfaces métalliques texturées présentées ici. En revanche, pour la visualisation des végétaux, il est impératif de procéder à une étape de métallisation qui consiste à recouvrir la surface d'une fine couche d'or de l'ordre de quelques nanomètres.

Dans le cas des surfaces texturées, cette analyse peut être source de contamination au carbone conduisant à la perturbation de l'évolution de la chimie de surface. Ainsi, les échantillons sont observés seulement quand les surfaces sont chimiquement stables, c'est-à-dire quand l'angle de contact n'évolue plus.

Le principe de fonctionnement du MEB (**Figure 2.16 (a)**) est de balayer, sous vide, l'échantillon avec un faisceau focalisé d'électrons primaires [184]. Ce faisceau est généré en haut de la colonne du microscope en chauffant une pointe de tungstène à haute température (environ 2 800 K). Il est ensuite mis en forme par différentes lentilles électromagnétiques et un stigmateur qui peut être modulé par l'opérateur pour corriger l'astigmatisme du faisceau. Le faisceau va exciter la surface d'étude qui va ainsi émettre différentes particules. Parmi celles-ci, on retrouve les électrons secondaires (SE) qui proviennent d'électrons de valence arrachés aux atomes de la surface d'étude par ionisation (interaction inélastique avec les électrons primaires). Ces électrons secondaires sont captés par un détecteur spécifique qui transcrit le flux d'électrons en photons grâce à un scintillateur permettant ainsi la formation d'une image point par point. Dans le cadre de ces travaux, les images sont obtenues à partir des électrons secondaires, on ne précise donc pas les autres types de particules ou rayonnements entrant en jeu.

Au LTDS, un MEB FEG MIRA3 de la marque Tescan (**Figure 2.16 (b)**) est à disposition et, au centre EDF R&D des Renardières, il s'agit d'un MEB SIGMA de la marque Zeiss (**Figure 2.16 (c)**). Les surfaces métalliques sont observées avec une tension d'accélération de 10 kV. Les végétaux sont observés avec une tension d'accélération entre 3 et 10 kV. Quelle que soit la surface d'étude, différents grossissements entre x200 et x10 000 sont utilisés.

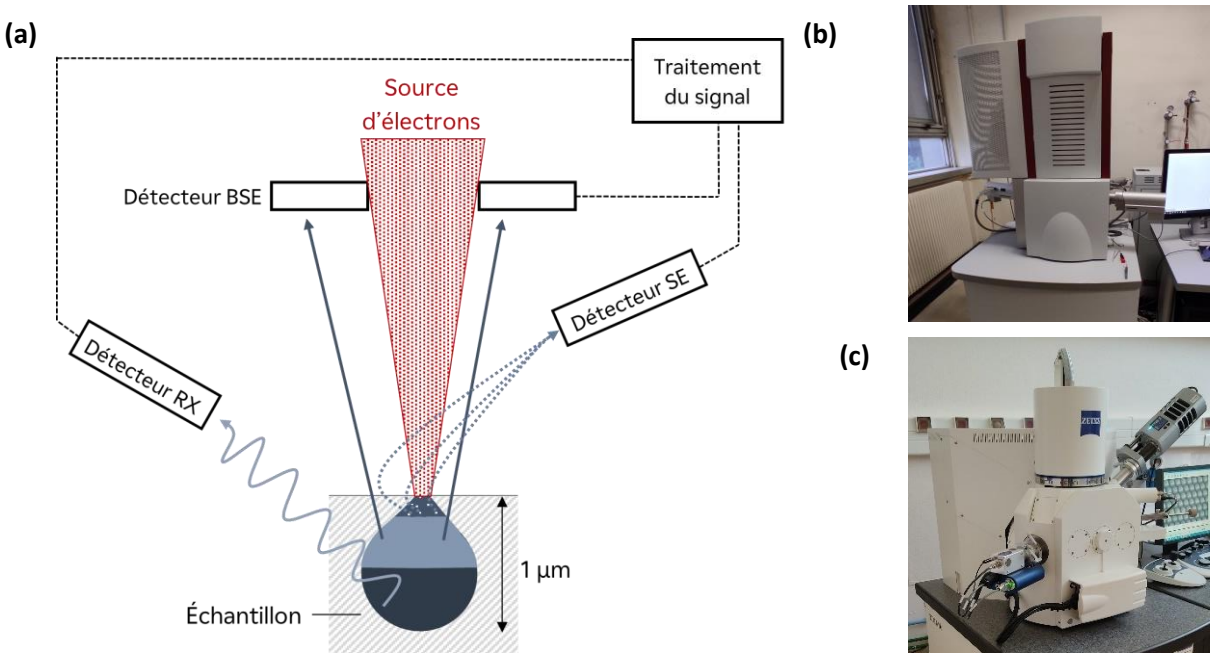


Figure 2.16 (a) *Schéma d'un microscope électronique à balayage (MEB) ;* ***(b)*** *Photo du MEB à disposition au LTDS ;* ***(c)*** *Photo du MEB à disposition au centre EDF R&D des Renardières.*

2.2. CARACTÉRISATION CHIMIQUE

2.2.1. SPECTROMÉTRIE PHOTOÉLECTRONIQUE X (XPS)

Dans le chapitre 1, nous avons abordé le fait que les surfaces métalliques texturées par un laser femtoseconde sont superhydrophiles juste après texturation. La transition progressive vers un régime hydrophobe est causée par l'évolution de la chimie de surface en interagissant avec l'atmosphère environnante. La spectrométrie photoélectronique X (XPS) est une technique intéressante permettant d'analyser la chimie de surface. Ainsi, dans le cadre de ces travaux de thèse, l'analyse XPS est réalisée juste après texturation et également une fois que la surface a fini d'évoluer chimiquement afin de tenter de comprendre les mécanismes mis en jeu dans la transition du régime hydrophile vers le régime hydrophobe.

Le principe de l'XPS (**Figure 2.17 (a)**) est d'irradier, sous vide, l'échantillon par un rayonnement électromagnétique X d'énergie connue $h\nu$ et d'analyser en énergie les électrons émis en réponse par la surface grâce à un spectromètre [185]. En effet, les photons émis d'énergie $h\nu$ vont permettre d'éjecter les électrons de valence ou de cœur tant que leur énergie de liaison E_L est inférieure à $h\nu$. L'énergie $h\nu$ résiduelle est transférée à l'électron éjecté sous forme

d'énergie cinétique E_C ce qui va le propulser dans le matériau jusqu'à passer dans le vide si cette énergie est suffisante. Une fois dans le vide, les électrons sont collectés par un détecteur où leur énergie cinétique est analysée afin de retrouver leur énergie de liaison puisqu'il y a conservation de l'énergie (équation (**2.1**)).

$$E_L = h\nu - E_C \qquad \textbf{(2. 1)}$$

L'énergie d'un électron est caractéristique d'un atome émetteur et de la nature des liaisons chimiques. Ainsi, il est possible de déterminer la composition chimique de la surface de l'échantillon. L'XPS est une technique d'analyse d'extrême surface (profondeur d'analyse d'une dizaine de nanomètres) considérée comme non destructive où tous les éléments sauf l'hélium et l'hydrogène peuvent être détectés.

Le spectromètre utilisé est le modèle Ulvac-Phi Versaprobe II appartenant au LTDS (**Figure 2.17 (b)**). Il possède une source monochromatique d'Al Kα à 1486,6 eV avec un diamètre de faisceau de 200 µm. En pratique, l'analyse XPS génère un spectre du nombre de coups en fonction de l'énergie de liaison des éléments chimiques présents où l'on retrouve trois types d'électrons émis : des photoélectrons, des électrons Auger et des électrons de perte.

(a) **(b)**

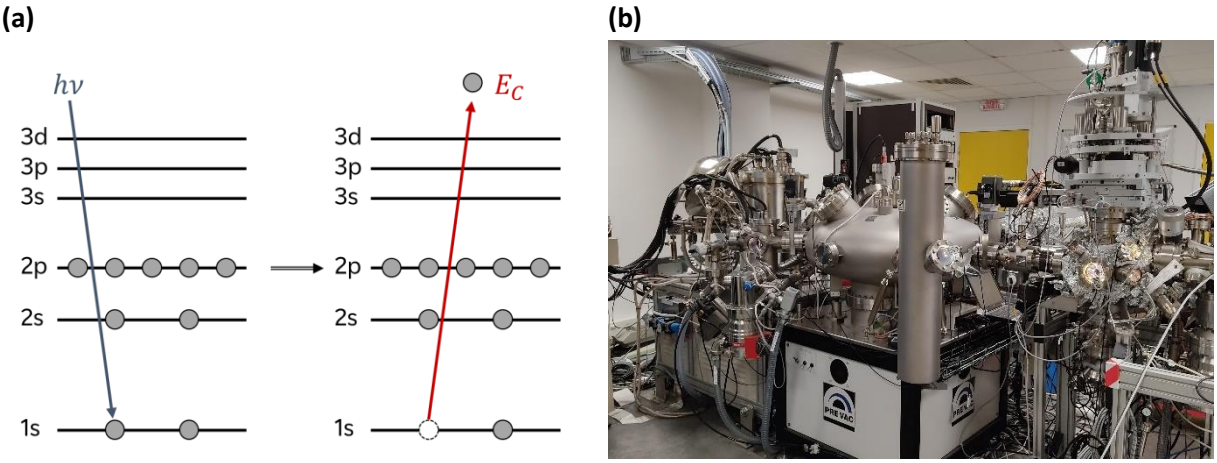


Figure 2.17 (a) Schéma de l'enceinte XPS ; (b) Photo de l'XPS à disposition au LTDS.

Deux types de spectres sont enregistrés : les spectres de survol présentant tous les éléments présents entre 0 et 1250 eV et les spectres en haute résolution d'un élément spécifique permettant d'obtenir des informations sur la nature des liaisons de cet élément. Dans cette étude, les spectres de survol sont enregistrés avec une énergie de passage de 224,0 eV et une incrémentation toutes les 200 ms. Les spectres de haute résolution du carbone et de l'oxygène

sont également enregistrés mais avec une énergie de passage de 27,0 eV et une incrémentation toutes les 1000 ms. Pour corriger les résidus d'effets de charge, les pics sont calibrés afin que le pic du carbone C1s corresponde à sa valeur de référence, soit 284,8 eV. D'après les spectres de survol, la quantité relative de carbone et d'oxygène est calculée en faisant le rapport $\frac{C}{O}$ et le spectre de haute résolution du carbone permet de déterminer les liaisons en jeu (**Figure 2.18**).

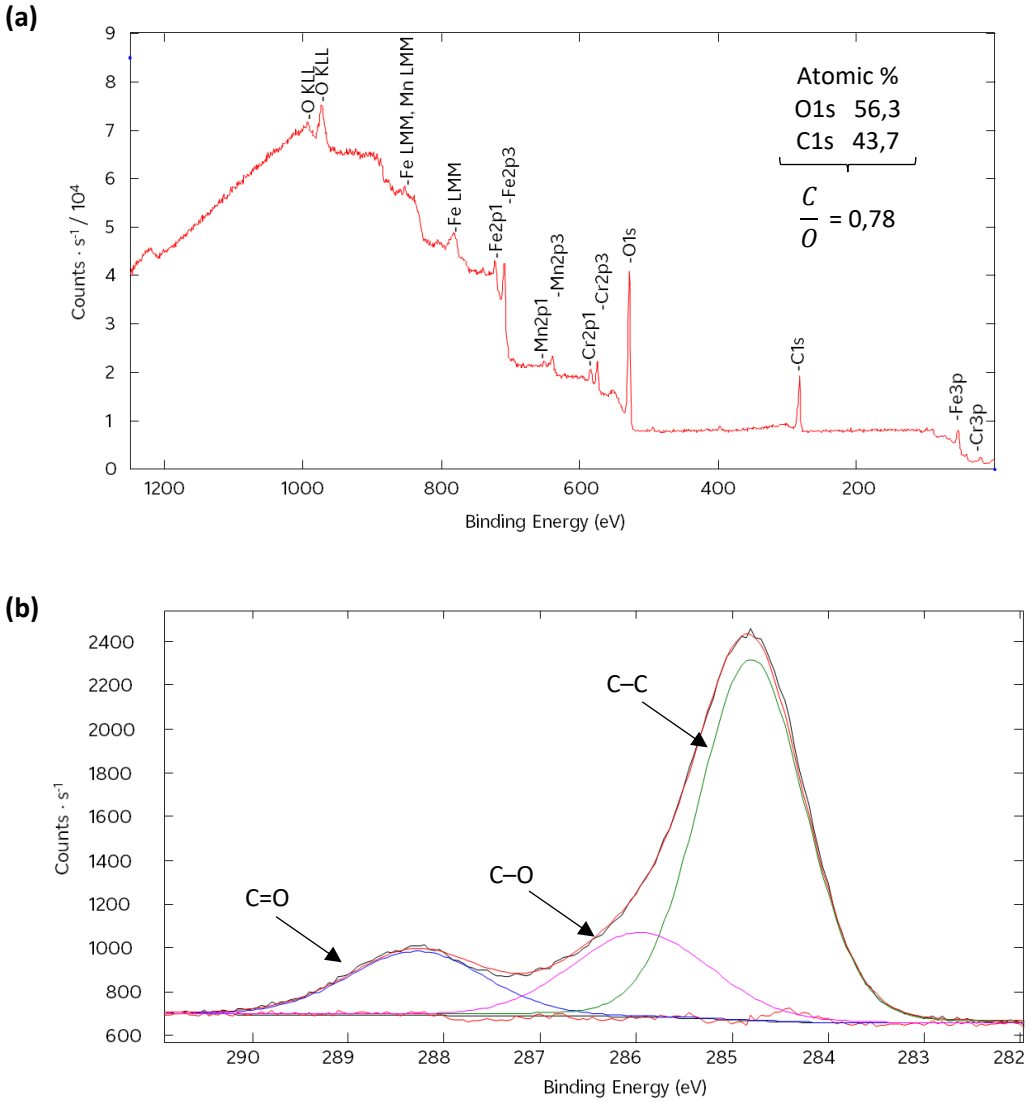


Figure 2.18 *Exemple de spectre de* ***(a)*** *survol ;* ***(b)*** *haute résolution du carbone pour un échantillon d'acier 316L texturé.*

2.2.2. SPECTROSCOPIE DE RAYONS X À DISPERSION D'ÉNERGIE (EDX)

Dans ces travaux, la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) sert à l'analyse des échantillons après les essais de contamination dont le protocole est détaillé dans la partie 3.2 et les résultats donnés dans le chapitre 3. Le but est de vérifier la quantité d'argent colloïdal sur des surfaces brutes et texturées d'acier 316L et d'aluminium.

En effet, l'EDX permet l'analyse chimique et élémentaire d'un échantillon placé dans un microscope électronique. Le principe de l'EDX [186] est d'envoyer un faisceau d'électrons sur la surface d'étude. L'échantillon va alors évacuer cet excès d'énergie absorbée en éjectant un électron du noyau, créant ainsi une lacune électronique qui est comblée par un électron plus énergétique. La différence d'énergie est alors émise sous la forme de rayons X dont le spectre est caractéristique de l'atome d'origine (**Figure 2.19**).

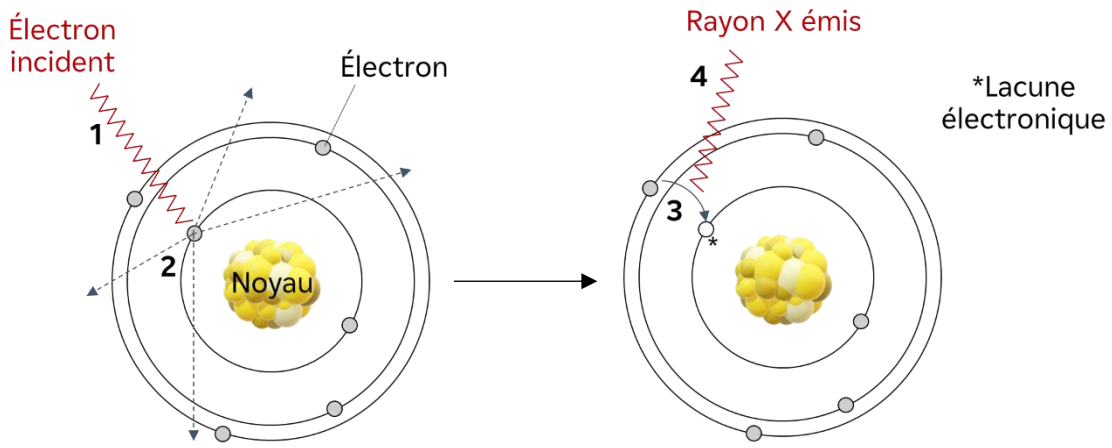


Figure 2.19 *Principe d'émission des rayons X d'un matériau après exposition à un faisceau d'électrons → **(1)** l'électron incident arrive sur un électron du noyau qui **(2)** est éjecté dans n'importe quelle direction et laisse place à une lacune électronique ; **(3)** cette lacune est comblée par un électron tout en émettant un rayon X **(4)**.*

Pour cette analyse, le microscope électronique utilisé est le MEB décrit précédemment (section 2.1.3.) avec une tension d'accélération de 20 kV. L'analyse des données se fait avec le logiciel *Aztec* développé par Oxford Instruments.

En pratique, il est possible d'enregistrer un spectre à un endroit donné mais une cartographie peut également être générée en balayant le faisceau électronique sur la surface de l'échantillon. C'est ce qui est choisi dans notre cas afin de visualiser la présence d'argent sur les surfaces d'étude. Un exemple est montré en **Figure 2.20**.

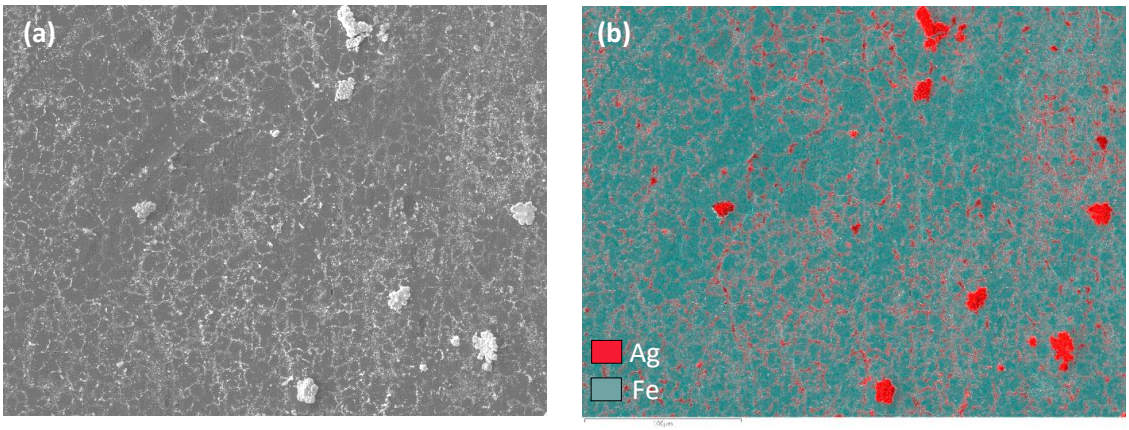


Figure 2.20 (a) Image MEB d'un échantillon brut d'acier 316L après contamination à l'argent colloïdal ; (b) Cartographie correspondante réalisée par EDX.

3. EFFICACITÉ DES SURFACES

Différents essais sont mis en œuvre afin de tester l'efficacité des surfaces. Tout d'abord, afin de confirmer la nature superhydrophobe des surfaces métalliques texturées, des analyses de mouillabilité sont faites. Puis, pour rendre compte de l'efficacité de ces surfaces directement en ce qui concerne les applications visées, des essais de contamination à l'argent colloïdal ainsi que des essais de condensation en MEB environnemental sont également effectués.

3.1. MOUILLABILITÉ

L'objectif de ces travaux de thèse est de rendre des surfaces métalliques superhydrophobes. Cette propriété peut être caractérisée par des essais de mouillage qui consistent à venir déposer une goutte d'eau sur la surface d'étude puis à analyser l'angle de contact que fait cette goutte avec la surface.

Dans le cadre de ces travaux, le goniomètre DSA30 de la marque Kruss (**Figure 2.21 (a)**) est principalement utilisé. Le principe de fonctionnement est de créer une goutte d'eau distillée de 3 µL grâce à une seringue automatisée, sur laquelle est montée une aiguille en téflon ou un capillaire en verre, puis de déposer cette goutte sur la surface d'étude. Pour ce faire, plusieurs méthodes existent : **(1)** la seringue est progressivement approchée de la surface jusqu'à ce que la goutte entre en contact avec celle-ci et se détache de la seringue, **(2)** même principe mais c'est la surface qui est progressivement approchée de la goutte, **(3)** la goutte est lâchée d'une certaine hauteur pour atterrir sur la surface. Chaque méthode comporte des avantages et inconvénients et dépend généralement du goniomètre utilisé. Dans notre cas, le goniomètre à disposition fonctionne avec la méthode (2) où la surface est approchée de la goutte formée.

La goutte formée est ensuite visible sur le logiciel *Drop Shape Analysis* grâce à un rétro-éclairage et une caméra CCD (**Figure 2.21 (b)**) et l'angle de contact est calculé avec la méthode Tangent-2. Cette méthode consiste à adapter l'enveloppe de la goutte proche de la ligne de base pour la faire correspondre à une fonction polynomiale. L'angle de contact à gauche et à droite de la goutte peut ensuite être déterminé à partir de la pente au niveau du point triple puisqu'il correspond à l'angle entre la tangente au point triple et la ligne de base (**Figure 2.22 (c)**).

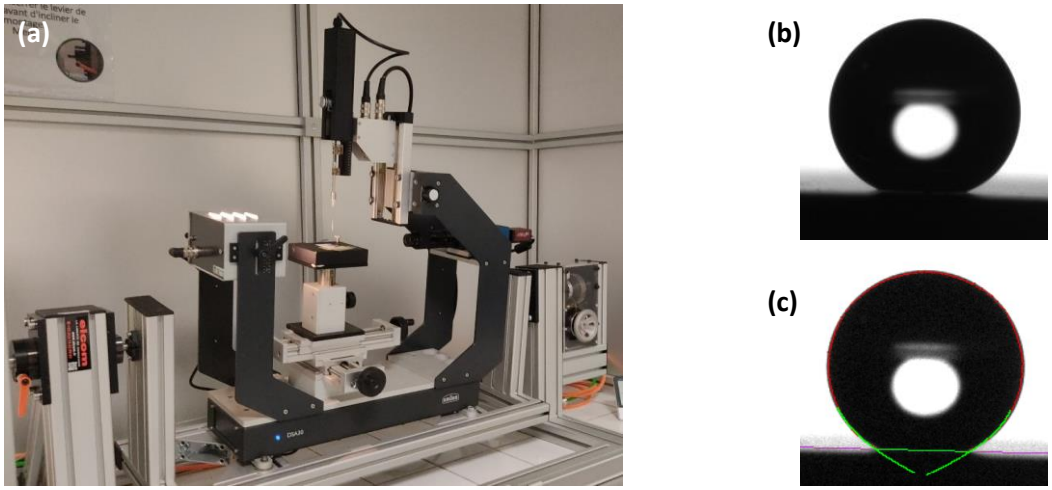


Figure 2.21 (a) *Photo du goniomètre DSA30 de la marque Kruss utilisé au LTDS ;* ***(b)*** *Image d'une goutte déposée sur une surface d'acier 316L texturé ;* ***(c)*** *Exemple de mesure de l'angle de goutte d'une goutte avec la méthode Tangent-2.*

Pour les travaux de ce manuscrit, dès que la goutte est déposée, une vidéo d'une durée minimale de 60 secondes est enregistrée. Cela permet de mesurer l'angle de contact une fois la goutte stabilisée sur la surface. De plus, afin de s'assurer de la reproductibilité des mesures, cinq gouttes sont déposées à des endroits différents.

La plupart des études présentées ici concernent l'évolution de l'angle de contact en fonction du temps après texturation laser. Dans ce cas, des mesures d'angle de contact sont faites quelques heures après texturation puis régulièrement au cours du temps jusqu'à 250 jours après texturation. Quand des échantillons ne sont pas concernés par cette étude de l'évolution de l'angle de contact au cours du temps, les essais de mouillabilité sont faits une fois que la surface est chimiquement stable et, en moyenne, entre 30 et 50 jours après texturation.

L'hystérèse est également mesurée pour tous les échantillons. Comme nous avons pu le voir dans la section 2.1.5. du chapitre 1, il existe deux méthodes principales pour faire cette mesure : **(1)** en inclinant la surface sur laquelle une goutte est déposée, **(2)** en ajoutant puis en retirant un certain volume de liquide d'une goutte déposée sur une surface plane. Ces deux méthodes

sont employées à des fins de comparaison, chacune présentant des inconvénients difficiles à outrepasser. En ce qui concerne la première méthode, l'inconvénient principal est la potentielle adhérence des gouttes sur la surface. En effet, lorsqu'une goutte est déposée puis que la surface est inclinée jusqu'à atteindre 90° d'inclinaison, si la goutte ne décroche pas et reste accrochée à la surface, alors il n'est pas possible de mesurer des angles d'avancée et de reculée car ces angles se mesurent quand un mouvement de la ligne triple est observé. On peut seulement mesurer une différence d'angles $\theta_{max} - \theta_{min}$. La seconde méthode présente également un inconvénient non négligeable qui est dû au protocole de mesure : après avoir déposé la goutte, l'aiguille y est introduite de façon à être le plus proche de la surface plane tout en étant bien centrée afin de ne pas déformer la goutte. Le problème est l'action de l'aiguille sur la goutte qui peut permettre une transition du régime Cassie-Baxter vers le régime Wenzel, modifiant potentiellement le comportement de la goutte dans la suite de l'essai.

Dans ces essais, les deux méthodes sont faites juste après avoir enregistré la vidéo servant à la mesure de l'angle de contact. Pour la méthode avec inclinaison de la surface, celle-ci est inclinée jusqu'à 90° (**Figure 2.22**) à une vitesse de 1° par seconde et cinq photos sont enregistrées par seconde. Les angles d'avancée et de reculée sont mesurés juste avant décrochage total de la goutte, l'angle d'inclinaison pour lequel la goutte décroche est également noté. Dans le cas où la goutte ne décroche pas, la mesure se fait à 90° d'inclinaison mais aussi dès qu'un décrochage partiel de la ligne triple est observé. Pour la méthode avec ajout et retrait de liquide, un volume d'eau est ajouté jusqu'à augmentation du diamètre de base et à une vitesse lente et constante de 10 µL/min afin de ne pas induire une dynamique d'évolution de la goutte. L'angle d'avancée est ainsi mesuré juste avant le déplacement du point triple. Puis, l'eau est retirée à la même vitesse. L'angle de reculée peut être relevé juste avant que le diamètre de base ne diminue.

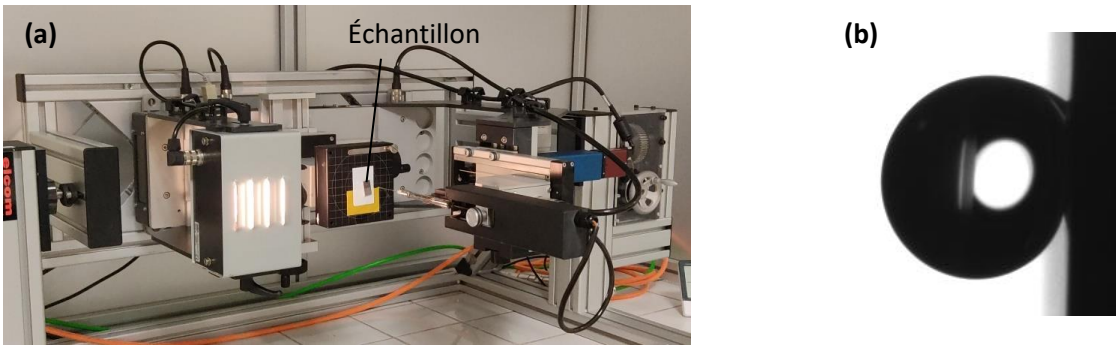


Figure 2.22 (a) *Photo du goniomètre DSA30 incliné à 90° pour les mesures d'hystérèse ;* ***(b)*** *Image d'une goutte ancrée sur une surface inclinée à 90°.*

3.2. PRÉVENTION DE LA CONTAMINATION

Une des applications visées par ce travail de thèse concerne la prévention de la contamination radioactive. En milieu nucléaire, on retrouve des contaminations particulaires, colloïdales et solubilisées. Ces contaminations proviennent essentiellement de produits de corrosion (^{58,60}Co, ^{110m}Ag, ^{51}Cr, ^{59}Fe, ^{63}Ni…) remis en suspension lors de l'arrêt de tranche et véhiculés par l'eau en contact avec le combustible. Les essais décrits dans ce manuscrit concernent uniquement la contamination colloïdale réalisée grâce au protocole détaillé ci-dessous.

Afin d'être dans des conditions similaires aux situations dans les centrales nucléaires, une solution d'eau primaire (eau distillée contenant 1000 ppm d'acide borique et 15 ppm d'hydroxyde de lithium) est préparée. Un excès d'argent colloïdal est ensuite ajouté. L'argent colloïdal est choisi car il constitue une part importante de la contamination rencontrée dans le circuit primaire et l'acier 316L n'en contient pas, ce qui simplifie la détection et l'identification d'argent par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) sur les surfaces d'étude. Une fois cette solution préparée, l'échantillon est collé avec du ruban double face sur un support polymère réalisé en impression 3D. Au moyen d'un dip-coater, l'ensemble est immergé progressivement dans la solution à une vitesse de 5 mm/min, vitesse semblable à celle utilisée pour le remplissage et la vidange d'une piscine du bâtiment réacteur (**Figure 2.23**). L'immersion est maintenue pendant 48 heures sans procéder à quelconque agitation afin de ne pas favoriser le dépôt de contamination sur une partie de la surface en particulier. Le temps de 48 heures correspond aux conditions réelles lors des arrêts de tranche. En effet, il est intéressant de vérifier si le régime de mouillage transite d'un état Cassie-Baxter vers un état Wenzel au bout d'un certain temps car cela pourrait impacter le dépôt de contamination. Au bout de 48 heures, les surfaces sont sorties de la solution à la même vitesse (5 mm/min) puis laissées à l'air libre afin de sécher. Une fois sèches, les surfaces sont directement observées par MEB et EDX afin de visualiser le dépôt d'argent colloïdal.

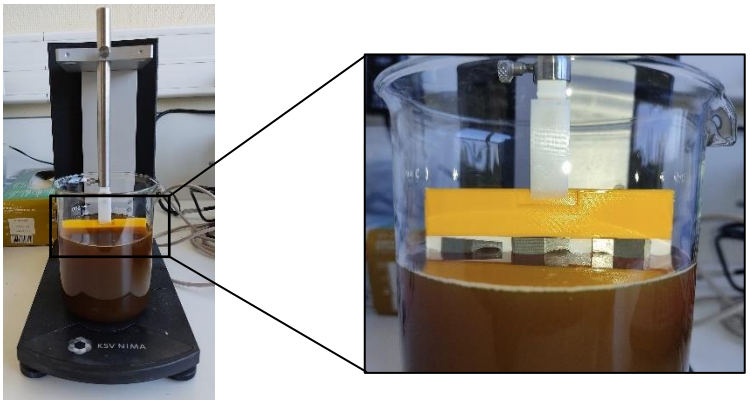


Figure 2.23 *Montage pour les essais de contamination à l'argent colloïdal.*

3.3. CONDENSATION

En présence de surfaces superhydrophobes, une condensation sous forme de gouttes est attendue. La vérification de cette particularité peut se faire grâce à un MEB environnemental. Pour cette étude, les essais sont faits au centre R&D d'EDF et plus particulièrement au MAI (Materials Ageing Institute) dans le cadre d'un projet innovation.
Avant chaque essai, l'échantillon est soufflé à l'azote. Il est ensuite déposé sur une platine Peltier et de la laque d'argent est utilisée pour assurer une bonne conductivité. L'ensemble est ensuite introduit dans la chambre du MEB environnemental puis de l'eau est progressivement injectée en modulant la pression dans la chambre.

Un protocole précis est établi permettant d'obtenir des images de condensation progressive de gouttes d'eau sur l'échantillon. Il consiste à procéder à un premier pompage pour atteindre une pression de 200 Pa. La température de la platine Peltier est ensuite descendue à 3,0°C. Une fois la température stabilisée, la pression est augmentée à 600 Pa puis par palier de 5 Pa avec une vitesse de 6 Pa par minute jusqu'à apercevoir de l'eau qui se condense. À ce moment-là, la pression reste stabilisée et des photos sont enregistrées continuellement jusqu'à ce que le volume d'eau n'augmente plus. La pression peut alors être augmentée comme précédemment. Ces étapes sont répétées tant que la surface n'est pas complètement recouverte d'eau. Un exemple de photos illustrant la condensation progressive sur des surfaces texturées est montré en Figure 2.24.

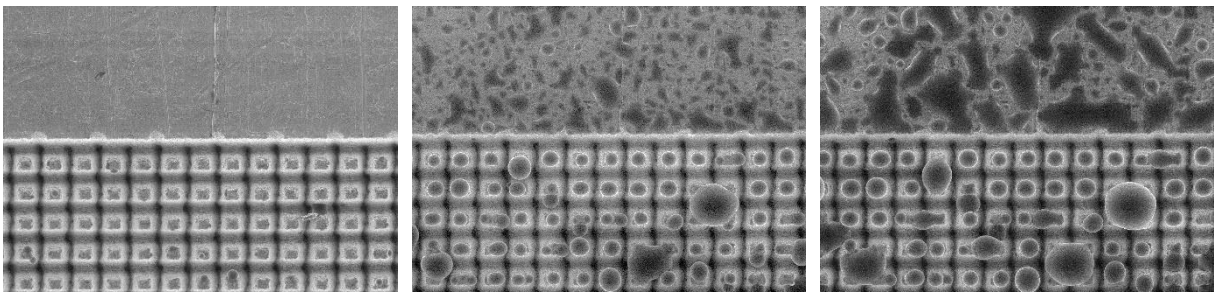


Figure 2.24 Condensation progressive sur un échantillon d'acier 316L brut (partie haute) et texturé par un réseau carré de plots carrés micrométriques (partie basse).

4. SYNTHÈSE DU CHAPITRE

Ces travaux de thèse reposent sur la texturation par laser femtoseconde de surfaces métalliques afin de les rendre hydrophobes en ayant une approche biomimétique. Différentes études sont menées et ce chapitre détaille tous les protocoles de texturation et de stockage des échantillons. Une fois texturés, les échantillons d'acier 316L et d'aluminium sont caractérisés par différentes techniques. La topographie par interférométrie peut être faite à n'importe quel moment suivant la texturation alors que l'analyse visuelle qualitative par MEB est la dernière analyse effectuée afin de ne pas fausser les résultats de mouillabilité et de chimie de surface par XPS.

Après avoir caractérisés les échantillons, leur efficacité vis-à-vis de la prévention de la contamination et de la condensation sous forme de gouttes est testée.

Les prochains chapitres se concentrent sur les trois études majeures menées à partir de ces séries d'échantillons :

- Les paramètres pouvant accélérer la transition vers l'hydrophobie après la texturation laser : la fluence laser, l'environnement de texturation, l'environnement de stockage
- Les motifs pertinents pour atteindre une superhydrophobie robuste sur le 316L et l'aluminium
- L'efficacité des surfaces pour la prévention de la contamination à l'argent colloïdal et pour l'amélioration de la condensation

CHAPITRE 3

OPTIMISATION DE LA CHIMIE DE SURFACE

Bien que la texturation de surface en régime femtoseconde soit un procédé reconnu pour rendre des surfaces métalliques superhydrophobes, elle présente un inconvénient majeur qui est la superhydrophilie des surfaces consécutivement au procédé laser [96,97]. On sait que l'hydrophobie d'une surface dépend de sa rugosité mais aussi de sa chimie de surface. Dans le cas des aciers considérés dans ces travaux de thèse, la rugosité ne pouvant pas évoluer spontanément au cours du temps, la transition de l'hydrophilie vers l'hydrophobie se fait progressivement par la modification de la chimie de surface en fonction de l'environnement. Afin d'accélérer l'évolution vers la superhydrophobie, il est possible de procéder à des traitements thermiques et/ou chimiques à postériori. Ces derniers impliquent l'utilisation de composés chimiques de plus en plus controversés de nos jours et, surtout, proscrits en environnement nucléaire. L'enjeu est donc de trouver des alternatives afin d'arriver à un compromis entre la superhydrophobie et le temps nécessaire pour l'atteindre.

Ce chapitre relate les différentes études qui ont été menées au cours de ces travaux de thèse afin de répondre à cet enjeu. La première étude concerne celle de l'effet de la fluence laser sur la topographie et le mouillage. Dans une deuxième partie, la topographie, le mouillage et la chimie de surface sont étudiés en fonction de l'environnement de texturation, puis suivant l'environnement de stockage après texturation dans une troisième partie.

SOMMAIRE DU CHAPITRE 3

1. LA FLUENCE LASER.....119
1.1. Échantillons étudiés.....119
1.2. Analyse de la topographie.....120
1.2.1. Texturation d'un réseau carré de plots micrométriques.....120
1.2.2. Surfaçage non homogène.....124
1.2.3. Surfaçage homogène.....126
1.3. Analyse de l'évolution de la mouillabilité dans le temps.....129
1.3.1. Surfaçage non homogène.....129
1.3.2. Surfaçage homogène.....131
1.3.3. Texturation d'un réseau carré de plots micrométriques.....133
1.4. Contributions chimique et physique du mouillage.....137

2. L'ENVIRONNEMENT DE TEXTURATION.....139
2.1. Échantillons étudiés.....139
2.2. Analyse de la topographie.....140
2.3. Évolution de la mouillabilité et régime de mouillage.....143
2.3.1. Échantillons sans irradiation sur le sommet des plots.....145
2.3.2. Échantillons avec irradiation du sommet des plots à différentes fluences....146
2.3.3. Régime de mouillage et effet des essais réguliers de mouillabilité sur les angles de contacts stabilisés et la chimie de surface.....148

3. L'ENVIRONNEMENT DE STOCKAGE.....154
3.1. Échantillons étudiés.....155
3.2. Analyse de l'évolution de la mouillabilité dans le temps.....156
3.2.1. Étude du temps de résidence en enceinte CO2 avant la première mesure de mouillabilité.....156
3.2.2. Étude de l'environnement de stockage sur l'évolution de la mouillabilité.....158
3.2.3. Étude de l'environnement de stockage sur la mouillabilité finale.....161
3.3. Étude de la chimie de surface.....163

4. SYNTHÈSE DU CHAPITRE.....165

1. LA FLUENCE LASER

La fluence laser est un paramètre laser défini dans la section 4.2.1.1. du chapitre 1. Elle correspond à l'énergie de l'impulsion laser par unité de surface et est exprimée en J/cm^2. Comme nous avons pu le voir, de nombreuses publications relatent l'effet de la fluence sur les propriétés de topographie et la mouillabilité des surfaces texturées. Toutefois, ces études traitent ces deux propriétés simultanément et ne présentent pas une analyse de la fluence envers la mouillabilité exclusivement. Cette décorrélation de la topographie et du mouillage en fonction de la fluence peut s'avérer complexe. En effet, lorsque la fluence est augmentée, une énergie plus importante est délivrée par le laser, ainsi la topographie se retrouve considérablement modifiée. De plus, la topographie a un impact sur le comportement des surfaces vis-à-vis de la mouillabilité : l'augmentation de la rugosité surfacique peut entraîner une augmentation de l'angle de contact [13,187]. Ainsi, en changeant la topographie, par augmentation de la fluence par exemple, la mouillabilité de la surface est également impactée. Dans cette étude, il est donc choisi de figer l'échelle micrométrique en texturant des plots carrés micrométriques avec une fluence fixe de 0,20 J/cm^2, puis de venir irradier le sommet des plots texturés en utilisant des fluences croissantes (de 0,50 à 10,1 J/cm^2) et en adaptant d'autres paramètres laser pour que l'échelle micrométrique ne soit pas affectée.

1.1. ÉCHANTILLONS ÉTUDIÉS

Pour cette partie, les échantillons étudiés sont en acier 316L de 20 x 10 x 2 mm comme décrits dans la section 1.1.1. du chapitre 2. Trois séries d'échantillons sont réalisées et détaillées dans le **Tableau 3.1**. Dans un premier temps, des plots carrés micrométriques sont texturés en réseau carré puis le sommet de chaque plot est irradié à différentes fluences (de 0,5 à 10,1 J/cm^2). Trois irradiations sont faites sur le sommet de chaque plot. Cette seconde étape a deux intérêts : le premier est de s'assurer que toute la surface soit vue par le laser, le second est de permettre une analyse de l'effet de la fluence sur le mouillage sans avoir une topographie aléatoire à l'échelle micrométrique. Parmi cette série, un échantillon est seulement concerné par la première étape de texturation, les sommets des plots ne donc pas irradiés et il est par la suite référencé sous le nom de « sans irradiation du sommet des plots ». Les autres échantillons sont référencés selon la fluence utilisée pour irradier le sommet des plots. Dans un deuxième temps, une série est faite en faisant seulement le surfaçage non homogène correspondant au même procédé laser que l'irradiation du sommet des plots. Dans ce cas, les travaux de surfaçage sont réalisés sur des échantillons plans, non préalablement texturés par des plots.

Enfin, afin d'étudier l'effet de l'homogénéité du surfaçage, un surfaçage homogène est réalisé dans une dernière série.

Ces séries sont texturées et stockées à l'air ambiant. Après texturation, les échantillons sont soufflés à l'azote mais aucun nettoyage n'est réalisé.

Tableau 3.1 Détail des trois séries d'échantillons réalisées pour l'étude de l'effet de la fluence.

Motif texturé	Description du protocole (chapitre 2)	Fluence utilisée (J/cm^2)				
		0,20	0,50	4,0	8,0	10,1
Plots carrés en réseau carré*	Section 1.2.3. et 1.2.5.	*	x	x	x	x
Surfaçage non homogène	Section 1.2.5.	x	x	x	x	x
Surfaçage homogène	Section 1.2.6.	x	x	x	x	x

*Les plots carrés en réseau carré sont texturés à une *fluence fixe de 0,20 J/cm^2* puis le sommet des plots est irradié à différentes fluences (0,50, 4,0, 8,0 et 10,1 J/cm^2). Pour faciliter les discussions, la plupart du temps, seules les fluences explicitées dans ce tableau sont analysées, mais d'autres fluences sont également utilisées : 0,50 – 1,0 – 2,0 – 3,0 – 4,0 – 5,0 – 6,0 – 7,0 – 8,0 – 9,0 – 10,0 – 10,1 J/cm^2. L'irradiation du sommet des plots suit le même protocole que le surfaçage non homogène.

1.2. ANALYSE DE LA TOPOGRAPHIE

1.2.1. TEXTURATION D'UN RÉSEAU CARRÉ DE PLOTS MICROMÉTRIQUES

La topographie jouant un rôle important dans l'hydrophobie de la surface, la première partie de cette étude porte sur l'analyse de la topographie des différentes séries texturées. Tout d'abord, pour la première série, celle concernant la texturation de plots carrés micrométriques en réseau carré, il s'agit de vérifier les dimensions demandées dans le cahier des charges, à savoir une largeur au sommet de 10 µm, une hauteur de 20 µm et un espacement entre deux plots au sommet de 20 µm.

La **Figure 3.1** montre que ces dimensions sont plutôt bien respectées : la largeur des plots est de 11,3 ± 0,8 µm, la hauteur des plots est de 20,3 ± 0,8 µm et l'espacement entre deux plots est de 16,4 ± 0,6 µm.

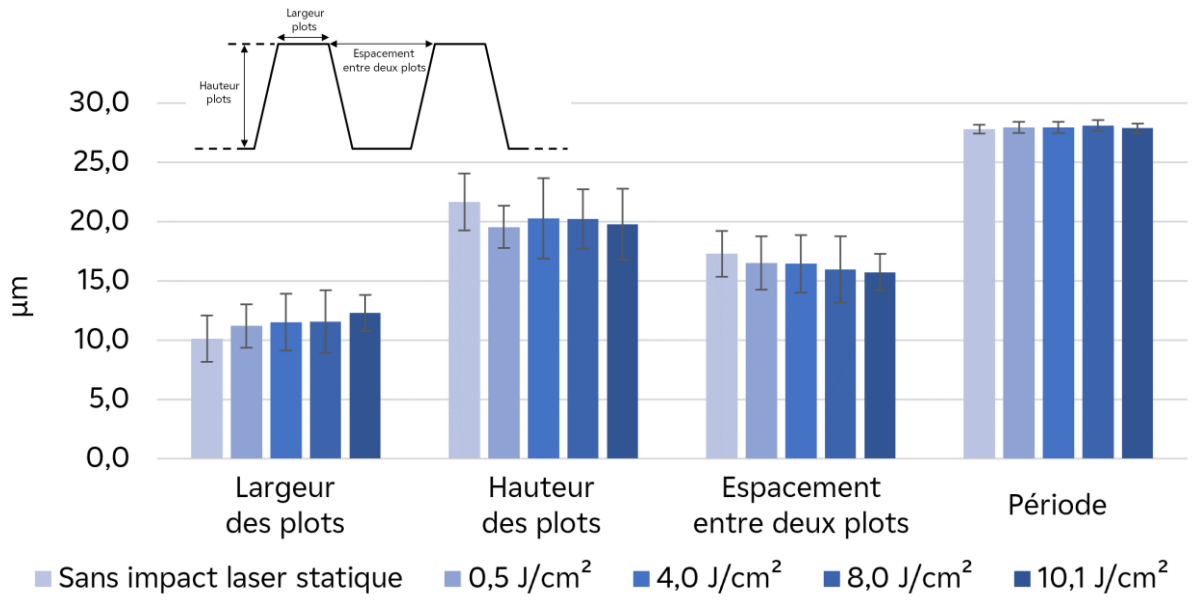


Figure 3.1 Dimensions des plots carrés micrométriques texturés en réseau carré sur de l'acier 316L sur lesquels les sommets des plots sont ou ne sont pas irradiés à différentes fluences.

Il est intéressant de noter que, dès lors que le sommet des plots est irradié, la largeur des plots augmente tandis que leur hauteur et l'espacement entre deux plots diminuent. Quant à la période, elle reste identique, peu importe la fluence (28,2 ± 0,3 µm) puisque la largeur des plots augmente d'autant que l'espacement entre deux plots diminue. Cette augmentation et ces diminutions sont de l'ordre de 2 µm quand le sommet des plots est irradié avec la plus haute fluence, soit 10,1 J/cm^2. Cela est dû au faisceau gaussien qui est utilisé. En effet, un faisceau gaussien implique des pentes de plots qui ne sont pas verticales (les mesures interférométriques montrent des pentes d'environ 67°). Ainsi, lorsqu'une énergie plus importante impacte le sommet des plots, une certaine quantité de matière est ablatée provoquant une diminution de la hauteur et de l'espacement entre deux plots mais une augmentation de la largeur des plots (**Figure 3.2**), et cela même si les paramètres laser sont sélectionnés afin de limiter cette problématique.

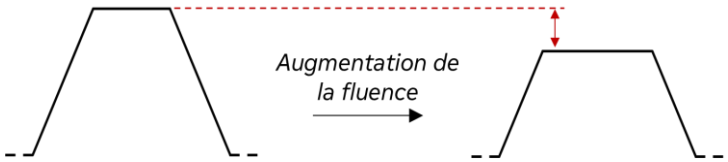


Figure 3.2 Schéma illustrant la baisse de hauteur d'un plot provoquée par une augmentation de la fluence lors de l'irradiation du sommet des plots avec un faisceau gaussien.

L'analyse visuelle grâce aux images MEB (**Figure 3.3**) démontre que le réseau carré est homogène et l'augmentation de la fluence impacte peu l'échelle micrométrique (**Figure 3.3 (a)**).

En revanche, l'échelle nanométrique est considérablement modifiée (**Figure 3.3 (b)**) : lorsque le sommet des plots n'est pas irradié, la surface est entièrement recouverte de ripples mais, dès que le laser irradie le sommet des plots, les ripples disparaissent au profit de zones lisses et d'autres structures de tailles plus importantes. Ces zones lisses sont d'autant plus grandes que la fluence augmente et leur surface s'agrandit jusqu'à la quasi-disparition des ripples. L'échelle nanométrique disparaît donc et est, en partie, remplacée par des structures de l'ordre du micromètre.

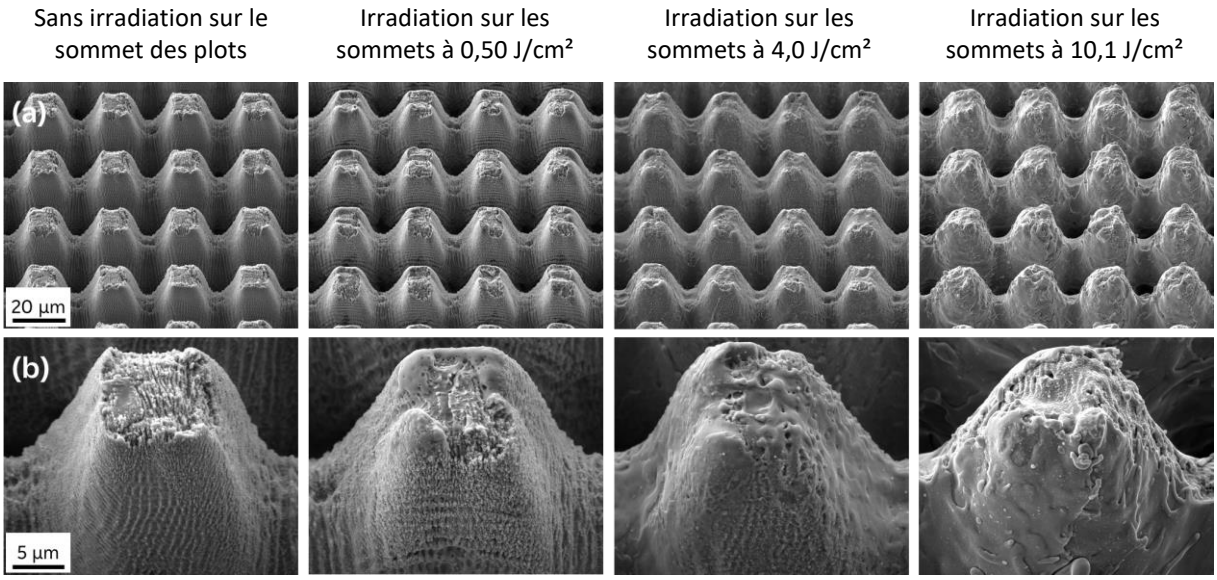


Figure 3.3 *Images MEB des plots carrés texturés en réseau carré sur de l'acier 316L avec une inclinaison de 35° et un grossissement* ***(a)*** *x2000 et* ***(b)*** *x7000.*

Ce changement d'aspect est le résultat de la fusion de la matière au lieu de sa sublimation. Ce phénomène s'explique par le seuil d'ablation de l'acier 316L. Lors de la texturation en régime femtoseconde, deux régimes d'ablation se produisent simultanément [163] : une ablation douce avec sublimation de la matière et formation de ripples sur la surface et une ablation forte avec explosion de phase qui entraîne l'apparition de matière fondue. Ces régimes d'ablation apparaissent à des seuils différents. À titre d'exemple, Mannion *et al.* [163] ont trouvé un seuil d'ablation du 316L égal à 0,13 J/cm^2 et 1,25 J/cm^2 dans le cas d'une ablation douce et forte, respectivement, en prenant en compte 100 impulsions laser de 150 fs et un taux de répétition de 100 kHz. Toutefois, il est nécessaire de préciser que les paramètres laser utilisés peuvent modifier ces seuils d'ablation. J. Schille *et al.* [188] ont montré que l'augmentation du taux de répétition provoque une baisse du seuil d'ablation dans le cas du 316L. J. Winter *et al.* [189] ont prouvé la dépendance de la durée d'impulsion laser sur ces seuils d'ablation : une durée d'impulsion plus longue entraîne une valeur plus élevée du seuil d'ablation.

Pour expliquer ces différences morphologiques, il faut aussi prendre en compte la distribution en forme de cloche de l'énergie du faisceau gaussien. Plus on s'éloigne du sommet du faisceau gaussien, plus l'intensité est faible ce qui amoindrit l'interaction laser-matière. Ainsi, pour une puissance crête donnée, seule une certaine partie de la distribution d'énergie est au-dessus du seuil d'ablation et peut donc causer des dommages sur la surface. Lorsque la fluence est augmentée, la puissance crête l'est aussi, ce qui permet d'avoir une plus grande distribution d'énergie se situant au-dessus du seuil d'ablation augmentant ainsi le diamètre du faisceau laser pouvant altérer la surface. Au-delà d'une fluence de 0,50 J/cm^2, on retrouve un régime d'ablation forte et l'augmentation de la fluence explique l'élargissement des zones lisses.
Enfin, on peut également noter que la matière fondue se réorganise chaotiquement et déforme l'aspect carré du plot.

Des images interférométriques en 3D sont données en **Figure 3.4** et à partir de celles-ci, des paramètres de rugosité sont calculés : Ra, Rsk, Rku et Sdr, définis dans la section 2.2.5.1. du chapitre 1. Ces paramètres sont mesurés pour une fenêtre de 480 x 640 µm. Ils permettent d'apporter une analyse plus complète. Le graphique en **Figure 3.5** montre qu'une hausse de la fluence utilisée entraîne une augmentation du paramètre Sdr qui est exprimé comme un pourcentage de la surface supplémentaire et confirme ainsi que les zones fondues et les nouvelles structures de l'ordre du micromètre contribuent à augmenter l'aire surfacique. Bien que la tendance du paramètre Ra indique une légère diminution, celle-ci ne prend pas en compte les écarts-types qui tendent à indiquer une indépendance de Ra par rapport à la fluence. Des résultats différents ont déjà été rapportés [91], ils ne prennent pas en compte une échelle micrométrique fixe avec l'augmentation de la fluence, ce qui explique pourquoi, dans notre cas, nous observons une indépendance du paramètre Ra avec l'augmentation de la fluence. Le paramètre Rku, qui correspond au facteur d'aplatissement augmente légèrement mais reste inférieur à 3 qui est la valeur seuil et le paramètre Rsk, le facteur d'asymétrie, diminue tout en restant négatif. Ces deux paramètres confirment que les sommets des plots sont des plateaux qui présentent une rugosité accrue quand la fluence est augmentée, probablement due à la matière fondue qui se réorganise chaotiquement.

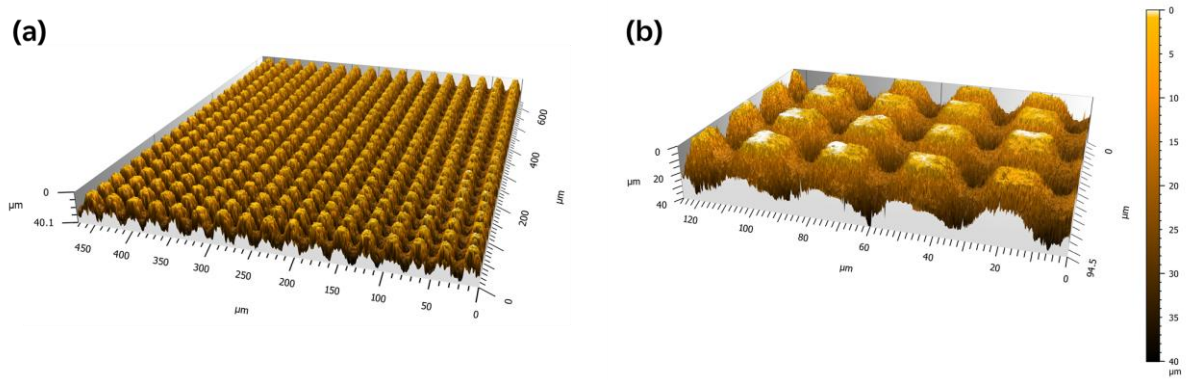


Figure 3.4 *Exemple de surfaces 3D obtenues par interférométrie pour l'échantillon texturé par un réseau carré de plots micrométriques sans irradiation du sommet des plots avec un objectif* ***(a)*** *x50 et* ***(b)*** *x10.*

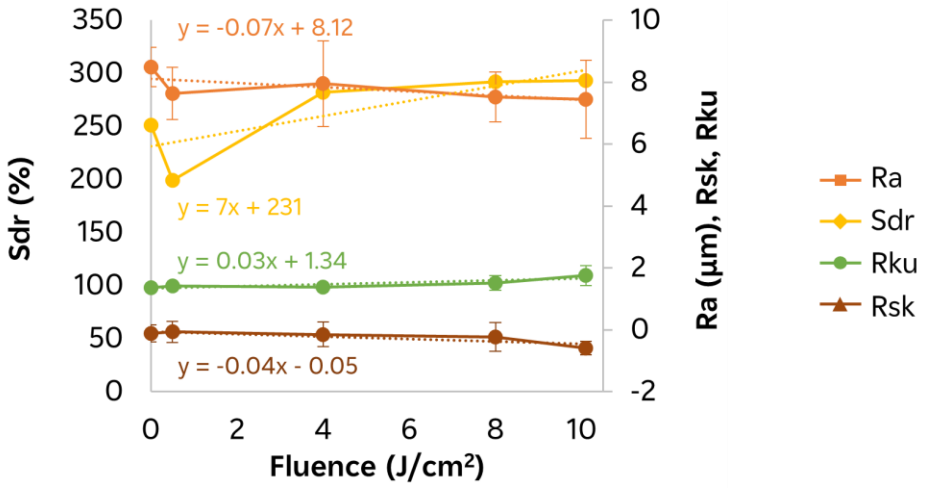


Figure 3.5 *Paramètres de rugosité (Ra, Rsk, Rku et Sdr) en fonction de la fluence utilisée pour irradier le sommet des plots.*

1.2.2. SURFAÇAGE NON HOMOGÈNE

En ce qui concerne les impacts laser avec un faible recouvrement du faisceau (surfaçage non homogène), une analyse visuelle est effectuée. Les images MEB de la **Figure 3.6** montrent qu'à faible fluence, des ripples sont générés au centre de l'impact laser mais la surface brute d'acier 316L reste visible en périphérie et sous la zone de ripples. Cette zone est légèrement plus large pour une fluence de 0,50 J/cm² (> 20 µm de diamètre) que pour une fluence de 0,20 J/cm² (≈ 15 µm de diamètre). Quand on a recours à des fluences plus élevées (supérieures ou égales à 4 J/cm²), la surface initiale de l'acier disparait au profit d'une zone lisse au centre de l'impact laser et des ripples en périphérie. De plus, en augmentant la fluence, la surface paraît plus

désordonnée, avec plus de matière qui a fusionné et qui s'est réorganisée aléatoirement sur la surface. Ainsi, l'augmentation de la fluence change considérablement l'aspect des impacts laser statiques. L'explication de ces modifications morphologiques est donnée dans la partie précédente et des résultats similaires ont déjà été reportés par Mannion *et al.* [163].

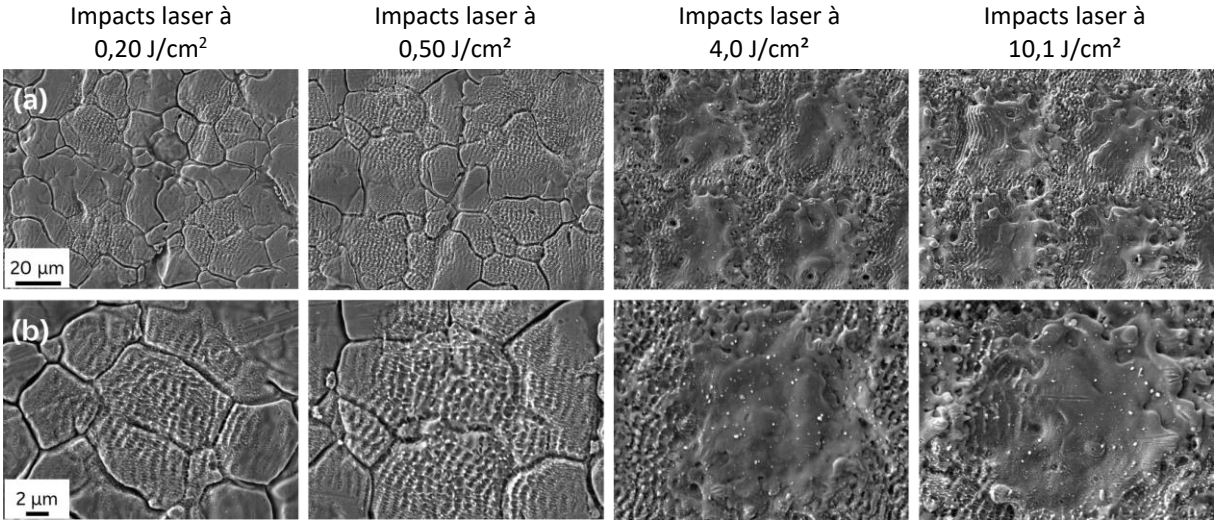


Figure 3.6 *Images MEB d'impacts laser (3 impulsions) réalisés à différentes fluences sur de l'acier 316L avec un grossissement* ***(a)*** *x4000 et* ***(b)*** *x10000.*

Les échantillons à 0,20 J/cm² et à 10,1 J/cm² sont également analysés par AFM (**Figure 3.7**) afin de pouvoir déterminer leur paramètre Sdr qui vaut 6,8 % et 11,6 %, respectivement, et Ra qui vaut 0,09 ± 0,01 µm et 0,16 ± 0,05 µm, respectivement. Afin d'avoir une meilleure visibilité de la morphologie générée, il aurait fallu faire les essais sur une plus grande fenêtre. Les paramètres calculés sont donc à prendre avec précaution.

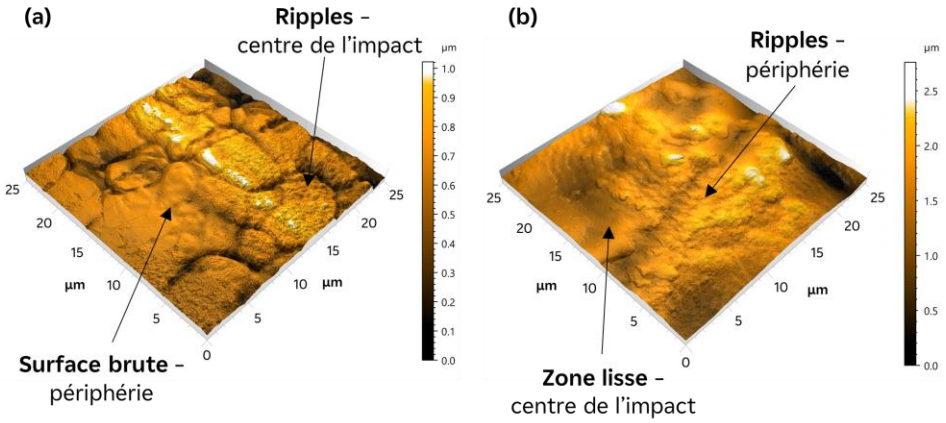


Figure 3.7 *Surfaces 3D obtenues par AFM pour les échantillons avec des impacts laser réalisés à* ***(a)*** *0,20 J/cm² et* ***(b)*** *10,1 J/cm².*

1.2.3. SURFAÇAGE HOMOGÈNE

Pour le surfaçage homogène, l'analyse visuelle par MEB (**Figure 3.8**) montre également que la fluence a un effet non négligeable sur la topographie, ce qui a déjà été montré dans de nombreuses études [90,97]. À faible fluence, la surface est entièrement couverte de ripples fines. Ces ripples sont perpendiculaires à la polarisation du faisceau laser et leur période est d'environ 600 nm. À partir de 2,0 J/cm^2, des « coarse » ripples perpendiculaires aux ripples fines apparaissent. Leur période est d'environ 3 µm. Des pores apparaissent également. Leurs diamètre et profondeur augmentent avec la fluence. À 10,1 J/cm^2, de nombreux pores recouverts de ripples sont présents sur la surface. Ils sont plus ou moins larges (1 – 10 µm) et profonds (5 – 20 µm). En conclusion, l'augmentation de la fluence provoque la formation de structures plus imposantes changeant considérablement la rugosité de la surface.

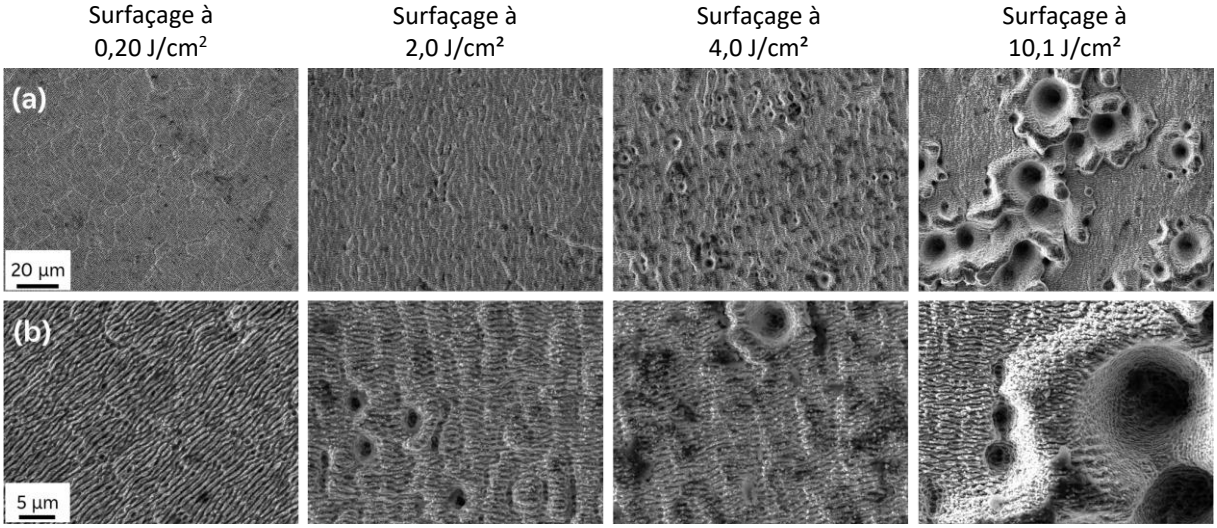


Figure 3.8 *Images MEB d'échantillons d'acier 316L sur lesquels un surfaçage homogène est réalisé à différentes fluences avec un grossissement* ***(a)*** *x2000 et* ***(b)*** *x7000.*

L'analyse par AFM (**Figure 3.9**) permet d'obtenir les paramètres Sdr, Sa et Ra (**Tableau 3.2**). Le paramètre Sdr augmente avec la fluence, ce qui est cohérent avec la proéminence des structures générées engendrant la hausse de l'aire surfacique. Le paramètre Ra est identique car il est mesuré sur les mêmes orientations de profils qui ne prennent pas en compte les coarse ripples qui apparaissent dès 2,0 J/cm^2. En sélectionnant un profil où figurent les coarse ripples, l'échantillon texturé à 2,0 J/cm^2 a un Ra de 0,18 ± 0,01 µm, soit une augmentation de 0,07 µm par rapport au Ra calculé pour un profil de ripples fines. Enfin, il y a bien une hausse du paramètre Sa. Toutefois, telle que réalisée ici, l'analyse topographique par AFM n'est pertinente que pour les surfaçages inférieurs ou égaux à 2,0 J/cm^2. En effet, l'AFM est utilisée

sur une fenêtre de 25 µm, ce qui n'est pas suffisant pour rendre compte de l'homogénéité de la surface et des structures générées qui ont une taille supérieure à celle de cette fenêtre. De plus, les pores sont trop profonds pour être caractérisés par cette technique. Ainsi, l'interférométrie est également utilisée afin de pouvoir mieux observer les pores et quantifier leurs profondeurs. Des exemples de surfaces et profils obtenus sont donnés en **Figure 3.10**.

Tableau 3.2 *Paramètres Sdr, Sa et Ra calculés pour les échantillons plans sur lesquels un surfaçage homogène est réalisé à différentes fluences.*

Fluence utilisée pour le surfaçage (J/cm^2)	$\boldsymbol{Sdr}$ (%)	$\boldsymbol{Sa}$ (µm)	$\boldsymbol{Ra}$ (µm)
0,20	18,3	0,12	0,08 ± 0,02
2,0	19,1	0,22	0,11 ± 0,02
4,0	26*	0,27	0,12 ± 0,01*
10,1	14,6 *	0,43	0,28 ± 0,04 *

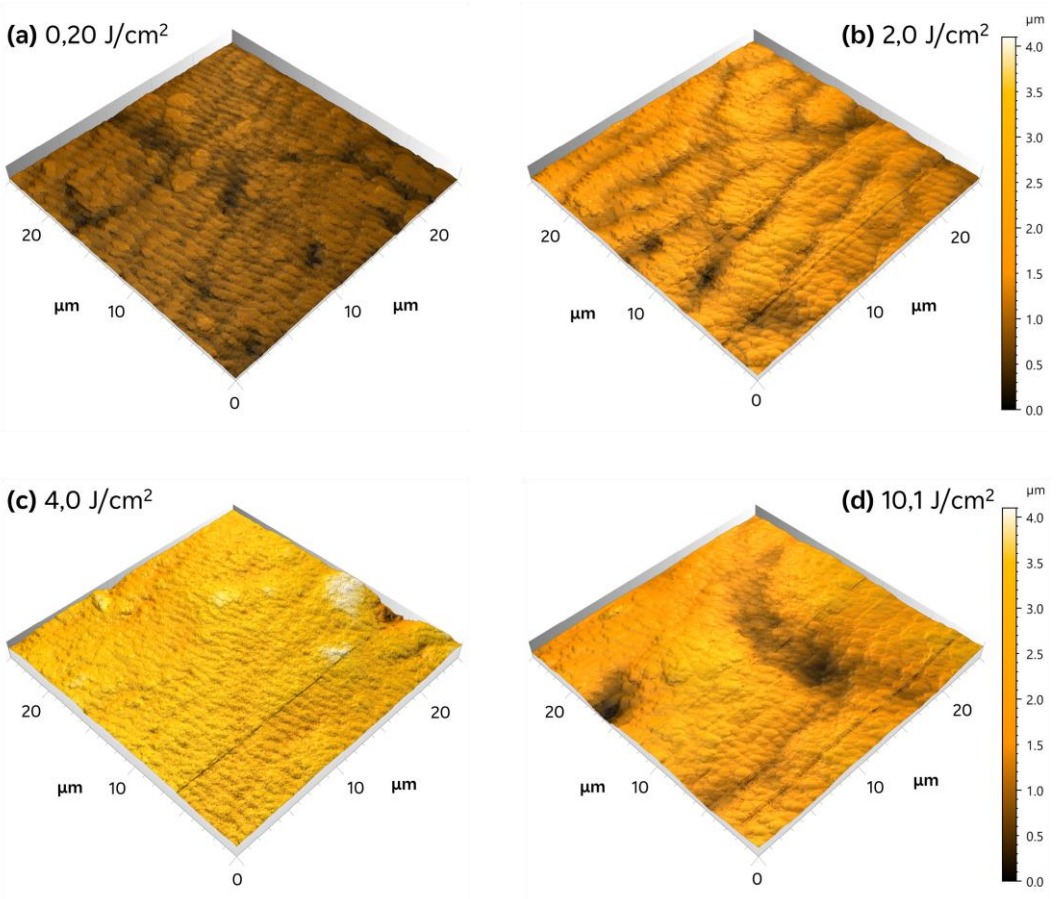


Figure 3.9 *Surfaces 3D obtenues par AFM pour les échantillons sur lesquels un surfaçage homogène est réalisé à différentes fluences.*

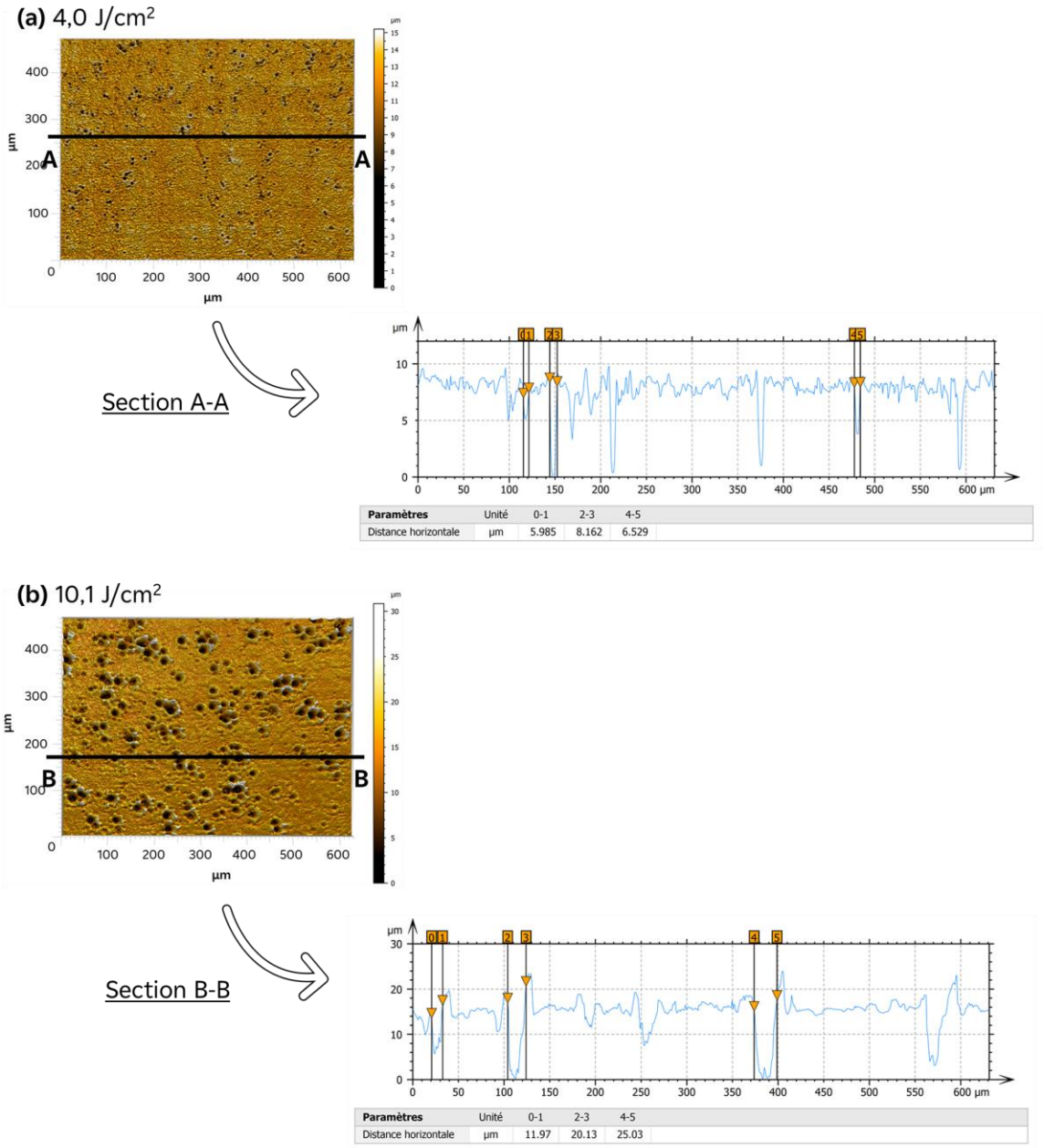


Figure 3.10 Surfaces et profils obtenus par interférométrie confocale pour des échantillons où des pores recouvrent la surface.

Un autre paramètre est également important à prendre en compte dans l'analyse de la topographie des surfaces texturées, il s'agit des pentes des plots texturés. Bien que ce paramètre n'ait pas pu être analysé de façon exhaustive dans ces travaux, il convient de mentionner que plus la pente est importante, plus l'aire de contact solide-liquide est faible pour un ancrage de goutte à profondeur identique. Ainsi, selon le critère de Gibbs, la surface tend à être plus hydrophobe. Cette approche énergétique a été démontré par E. Bormashenko [221] et confirme l'approche mécanique de C. W. Extrand. L'approche de C. W. Extrand [222] souligne une condition nécessaire mais non suffisante pour la stabilité de la goutte en régime

Cassie-Baxter : $\theta_{a,0} + \omega$ doit être supérieur à 180°. Dans ces travaux de thèse, les pentes ω des plots texturés sont d'environ 60°. Ainsi, afin d'obtenir un état Cassie-Baxter stable, la modification de la chimie de surface engendrée par le laser doit donner, sur une surface équivalente lisse, un angle d'avancée supérieur à 120°. Ces conditions de pente ont également été validées expérimentalement par S. Utech *et al.* [223], ce qui confirme l'importance de ce critère.

1.3. ANALYSE DE L'ÉVOLUTION DE LA MOUILLABILITÉ DANS LE TEMPS

1.3.1. SURFAÇAGE NON HOMOGÈNE

Lors du surfaçage non homogène, le faisceau laser impacte, avec un faible recouvrement, la surface de l'échantillon. Nous venons de voir que les morphologies générées dépendent de la fluence mais il reste intéressant d'étudier l'effet de la fluence sur l'évolution du mouillage (**Figure 3.11**).

Le graphique en **Figure 3.11 (a)** montre que, juste après texturation, toutes les surfaces sont plus hydrophiles que la surface brute d'acier 316L et ont un angle de contact de 32 ± 9°, alors que celui de l'acier 316L est de 76 ± 2°. On note également que plus la fluence utilisée est importante, plus cet angle est faible à J-0 (**Tableau 3.3**). Cela peut être expliqué par le fait que, lorsque la fluence est augmentée, la profondeur de matière ablatée par le laser est plus grande, permettant ainsi d'accéder au métal brut et d'exposer les liaisons métalliques et donc d'avoir une surface devenue hydrophile plus importante. Les zones lisses qui peuvent être observées à partir de 4,0 J/cm^2 peuvent également expliquer cette baisse de l'angle de contact car elles ont une rugosité plus faible.

Toutes les surfaces évoluent progressivement vers l'hydrophobie sans réellement l'atteindre et sans qu'aucune surface ne dépasse significativement l'angle de contact de l'acier 316L brut. Pour les échantillons texturés à 0,20 J/cm² et 0,50 J/cm² cela n'est cependant pas très surprenant puisqu'une grande partie de la surface est celle de l'acier brut et on peut supposer que la rugosité générée par les ripples n'est pas suffisante pour induire une hydrophobie. Pour les échantillons texturés à une fluence supérieure ou égale à 4 J/cm², cela peut paraître plus inattendu. En effet, à l'exception de certaines études [190], dans la littérature [96,178,191,192], générer de simples ripples permet d'atteindre l'hydrophobie. Il convient toutefois de rappeler

que des zones lisses occupent une partie non négligeable des surfaces texturées, ce qui n'est pas le cas dans les études rapportées. On peut donc penser que la présence de ces zones lisses impacte fortement la mouillabilité de la surface.

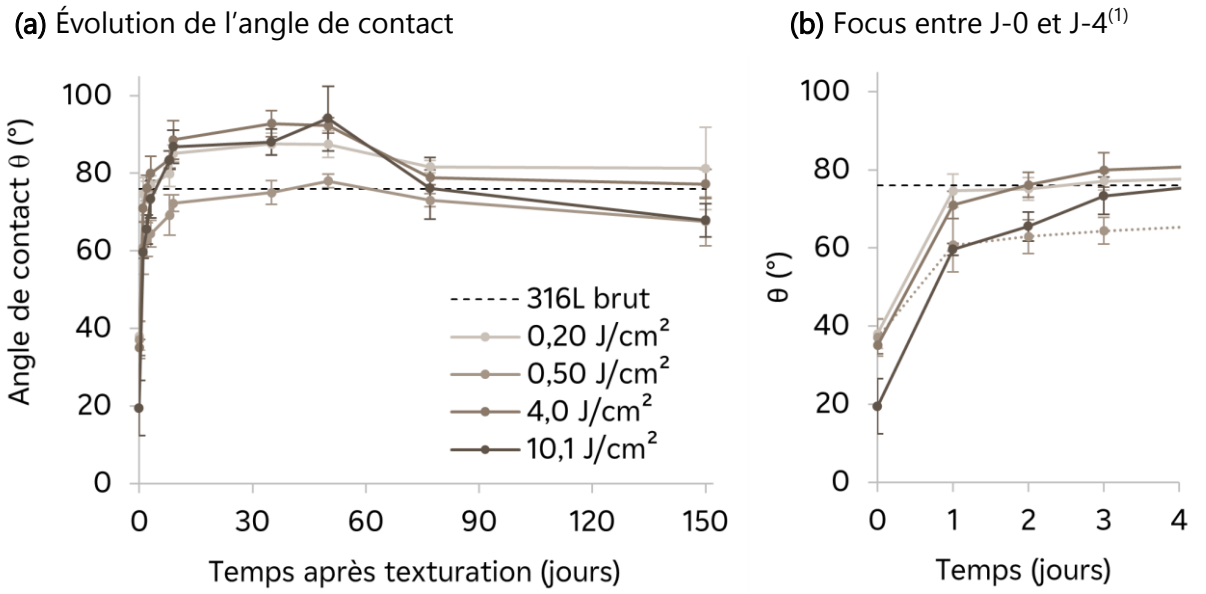


Figure 3.11 (a) Évolution de l'angle de contact en fonction du temps pour les échantillons sur lesquels des impacts laser sont faits à différentes fluences ; (b) Agrandissement de la zone entre 0 et 4 jours après texturation.

(1) La courbe en pointillés correspond à la fluence de 0,50 J/cm² et permet de mieux visualiser la différence de cinétique de cet échantillon par rapport aux autres.

Enfin, il est difficile de noter un effet de la fluence sur l'évolution de l'angle de contact. En regardant plus précisément l'évolution entre 0 et 4 jours (**Figure 3.11 (b)**), il semblerait que les cinétiques d'évolution de l'angle de contact soient très proches, à l'exception de l'échantillon texturé à 0,50 J/cm^2. Il est étonnant que le comportement de cet échantillon soit différent de celui texturé à 0,20 J/cm^2 puisque nous avons vu qu'ils ont une morphologie quasiment identique, la seule différence étant le diamètre plus important de la zone de ripples dans le cas d'une fluence de 0,50 J/cm^2. Le fait que les échantillons ne soient pas poli-miroirs et soient seulement nettoyés avant texturation peut expliquer cette différence étant donné que, d'une part les impacts laser à ces fluences ne modifient que très peu la surface brute de l'acier 316L, d'autre part, le protocole de nettoyage ne permet pas un nettoyage en profondeur des surfaces comme le peut une ablation laser, il peut donc potentiellement y avoir des différences de chimie de surface et de rugosité.

Tableau 3.3 *Angles de contact mesurés à J-0 et J-150 sur des surfaces d'acier 316L sur lesquels des impacts laser sont réalisés à différentes fluences.*

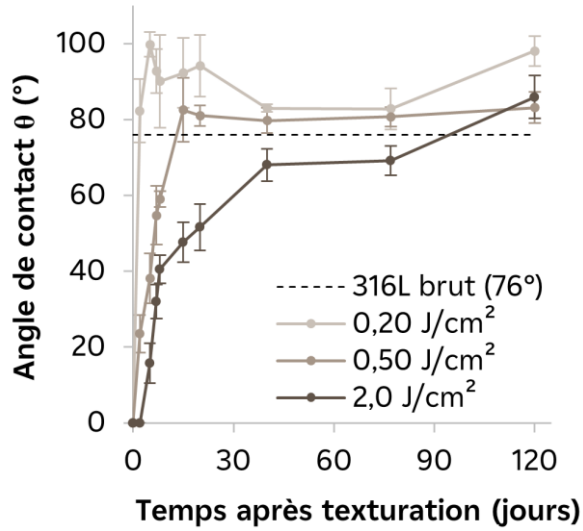
Fluence (J/cm²)	θ à J-0 (°)	θ à J-150 (°)
0,20	38 ± 4	81 ± 11
0,50	37 ± 5	68 ± 6
4,0	35 ± 2	77 ± 4
10,1	19 ± 7	68 ± 4

Note : L'angle de contact de l'acier 316L brut est de 76 ± 2°.

1.3.2. SURFAÇAGE HOMOGÈNE

Semblablement au surfaçage non homogène, l'augmentation de la fluence lors d'un surfaçage homogène avec un important recouvrement du faisceau laser entraîne une modification significative des morphologies générées. Cependant, dans ce cas-ci, aucune zone lisse n'est observée sur les surfaces texturées.

(a) Fluences entre 0,20 et 2,0 J/cm²



(b) Fluences entre 4,0 et 10,1 J/cm²

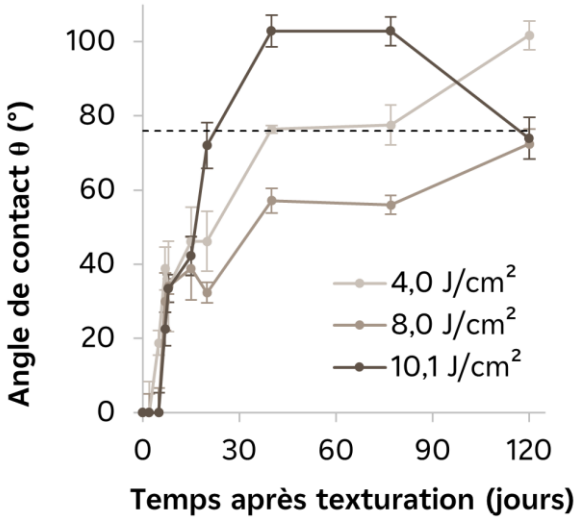


Figure 3.12 *Évolution de l'angle de contact en fonction du temps pour les échantillons sur lesquels un surfaçage homogène est réalisé à des fluences* ***(a)*** *entre 0,20 et 2,0 J/cm² et* ***(b)*** *entre 4,0 et 10,1 J/cm².*

D'après la **Figure 3.12**, juste après texturation, tous les échantillons sont superhydrophiles, ce qui est cohérent avec nos précédents résultats et la littérature. Les angles de contact sont largement inférieurs à ceux mesurés sur les échantillons sur lesquels des impacts laser avec un faible recouvrement sont faits, ce qui confirme l'hypothèse que, plus la surface est ablatée par le laser, plus celle-ci est hydrophile juste après texturation.

Dans la partie précédente, nous avons vu qu'à partir de 4,0 J/cm^2, un nombre important de pores commencent à apparaître sur la surface qui n'est plus uniquement recouverte de ripples, changeant ainsi considérablement la rugosité et l'aire surfacique. Lorsque la surface est exclusivement recouverte de ripples, le graphique en **Figure 3.12 (a)** montre clairement que l'augmentation de la fluence ralentit l'évolution de l'angle de contact. Pour atteindre 80°, plus de 80 jours sont nécessaires pour l'échantillon texturé à 2,0 J/cm^2 alors que 15 jours suffisent pour celui texturé à 0,50 J/cm^2 et 2 jours pour celui à 0,20 J/cm^2. Cet effet de la fluence a déjà été rapporté dans plusieurs publications et il convient de rappeler que la topographie n'est pas identique pour tous les échantillons considérés [97].
Au bout de 120 jours, ces trois échantillons ont un angle de contact supérieur à celui de l'acier 316L brut mais seul l'échantillon texturé à 0,20 J/cm^2 est réellement hydrophobe et dépasse les 90° (**Tableau 3.4**). En ce qui concerne les échantillons texturés à plus de 4,0 J/cm^2 (**Figure 3.12 (b)**), la cinétique d'évolution est très similaire jusqu'à J-15 bien que plus rapide pour la fluence la plus faible (4,0 J/cm^2). À partir de J-20, l'échantillon texturé avec la fluence la plus élevée, 10,1 J/cm^2, augmente beaucoup plus rapidement que pour les autres fluences.

Dans le cas où seuls des ripples sont présents, nous venons de voir que l'augmentation de la fluence entraîne un ralentissement de l'évolution de l'angle de contact. En revanche, en présence de pores, il est difficile d'interpréter l'effet de la fluence sur l'évolution de l'angle de contact. La raison peut être l'hétérogénéité des morphologies. En effet, les pores ne sont pas harmonieusement répartis sur les surfaces des échantillons et le dépôt d'une goutte sur une surface présentant des pores peut avoir un comportement différent que sur une surface avec des ripples. Cela peut également expliquer les grands écarts-types des mesures d'angle de contact trouvées pour ces échantillons (**Tableau 3.4**). La présence de ces pores impacte grandement l'évolution du mouillage comme le montrent les graphiques en **Figure 3.12**. Les dimensions mises en jeu sont très différentes : les pores ont des dimensions de l'ordre du micromètre (diamètre entre 5 et 20 µm et profondeur allant jusqu'à 20 µm environ pour la fluence la plus élevée) alors que les ripples ont une période de quelques centaines de nanomètres, voire de quelques microns pour les coarse ripples avec une hauteur inférieure à 1 µm. La rugosité impactant directement le mouillage, il est ainsi difficile d'interpréter l'effet de la fluence sur le mouillage tant les dimensions varient.

Enfin, bien que des angles de contact supérieurs à ceux trouvés dans le cas du surfaçage non homogènes sont mesurés ici, les surfaces texturées par des ripples ne sont pas

superhydrophobes, contrairement à ce qui peut être présenté dans la littérature [97,178,193]. Cependant, la plupart de ces études réalisent un post-traitement chimique afin d'atteindre la superhydrophobie [88-95].

Tableau 3.4 *Angles de contact mesurés et J-150 sur des surfaces d'acier 316L sur lesquels un surfaçage homogène est réalisé à différentes fluences.*

Fluence (J/cm^2)	θ à J-120 (°)
0,20	98 ± 4
0,50	83 ± 4
2,0	86 ± 6
4,0	102 ± 8
8,0	72 ± 10
10,1	74 ± 10

Note : L'angle de contact de l'acier 316L brut est de 76 ± 2°.

1.3.3. TEXTURATION D'UN RÉSEAU CARRÉ DE PLOTS MICROMÉTRIQUES

Contrairement aux deux autres types de surfaces que l'on vient de présenter, la texturation, à une fluence fixe de 0,20 J/cm^2, d'un réseau carré de plots micrométriques suivi de l'irradiation du sommet des plots à différentes fluences permet d'étudier l'effet de la fluence sur le mouillage en gardant une échelle micrométrique fixe.

Tableau 3.5 *Principaux résultats des essais de mouillabilité pour les échantillons sur lesquels un réseau carré de plots carrés micrométriques est texturé à 0,20 J/cm^2, suivi de l'irradiation du sommet des plots à différentes fluences.*

Fluence (J/cm^2)	Temps pour atteindre l'hydrophobie (jours)	Temps pour θ stable (jours)	θ à J-250 (°)	$\theta_{max} - \theta_{min}$ à 90° d'inclinaison et à J-250 (°)
0[(1)]	22 – 28	+250	122 ± 5	12 ± 7
0,50	2 – 16	50	138 ± 2	10 ± 4
4,0	1 – 2	43	131 ± 3	9 ± 5
8,0	0 – 1	36	131 ± 2	10 ± 3
10,1	0 – 1	21	133 ± 2	10 ± 5

[(1)]Pas d'irradiation sur le sommet des plots.

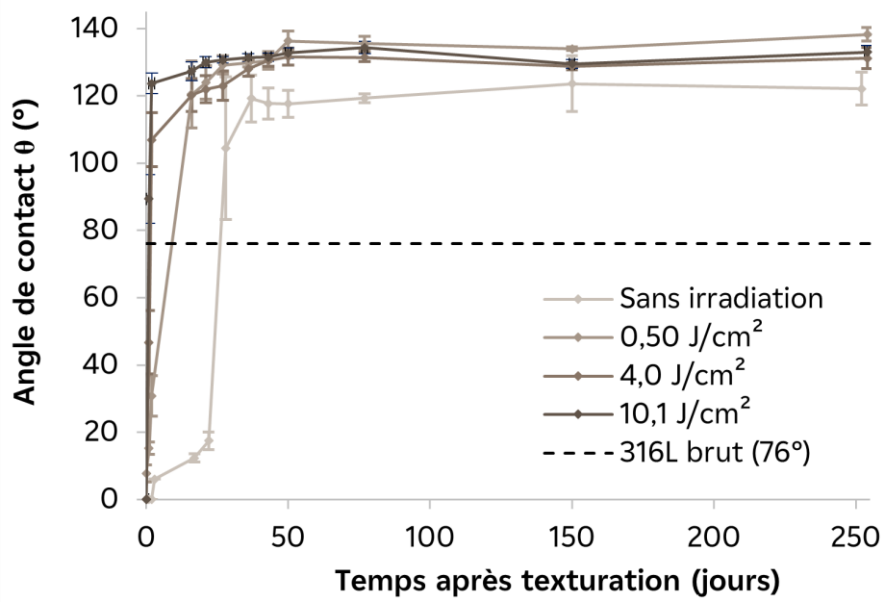


Figure 3.13 Évolution de l'angle de contact en fonction du temps pour les échantillons sur lesquels un réseau carré de plots carrés micrométriques est texturé à 0,20 J/cm², suivi d'impacts laser sur le sommet des plots à différentes fluences.

Le graphique en **Figure 3.13** montre que tous les échantillons sont extrêmement hydrophiles juste après texturation [191,194,195]. Maximum 30 jours après texturation, tous les échantillons ont une valeur d'angle de contact supérieure à celle de l'acier 316L brut non texturé. On remarque également que l'évolution de l'angle de contact n'est pas la même selon la fluence utilisée pour irradier le sommet des plots. Contrairement à ce que l'on vient de démontrer dans la partie précédente et ce que rapporte la littérature [97], on note ici que la transition vers le régime hydrophobe se fait plus rapidement à fluences élevées : entre J-22 et J-28 après texturation pour l'échantillon pour lequel le sommet des plots n'est pas irradié, entre J-2 et J-16 et J-1 et J-2 après texturation pour les échantillons pour lesquels le sommet des plots est irradié à 0,50 J/cm² et 4,0 J/cm², respectivement, et entre J-0 et J-1 après texturation pour les échantillons avec irradiation du sommet des plots à 8,0 J/cm² et 10,1 J/cm². Le temps nécessaire pour avoir un angle de contact stabilisé est également plus court à fortes fluences (**Tableau 3.5**).

À J-250, tous les échantillons ont une valeur d'angle de contact statique relativement proche comprise entre 130° et 140°. Seul l'échantillon pour lequel le sommet des plots n'est pas irradié a un angle de contact inférieur : 122 ± 5°. Une autre mesure est faite à J-575 et l'angle de contact vaut 141 ± 3°. Ce temps d'évolution considérablement long n'est pas retrouvé pour d'autres échantillons et, à notre connaissance, n'a pas déjà été reporté dans la littérature. Bien

que similaires, les valeurs d'angles de contact, une fois la surface stabilisée, dépendent de la fluence comme le montre la **Figure 3.14**. À partir de 2,0 J/cm^2, la fluence n'a plus d'effet sur l'angle de contact qui reste égal à environ 130°. Cela peut s'expliquer par la présence des zones lisses. En effet, nous avons remarqué que, dans le cas d'impacts laser, ces zones lisses impactent fortement la mouillabilité. Enfin, la légère augmentation de l'angle de contact à 10,1 J/cm^2 peut être due à l'explosion de phase où la matière fusionnée se réorganise plus chaotiquement à fluence élevée ce qui amplifie la rugosité.

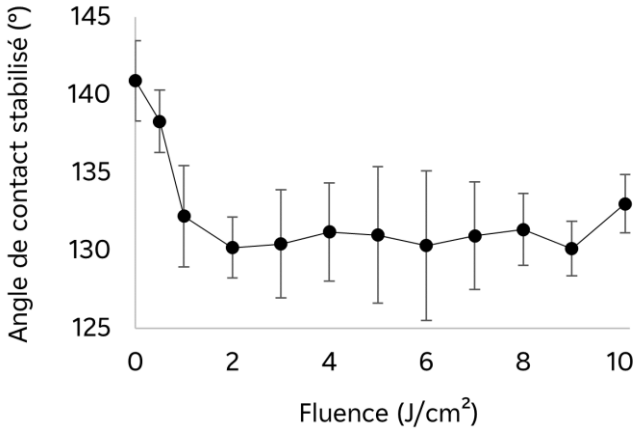


Figure 3.14 Angles de contact stabilisés des échantillons sur lesquels un réseau carré de plots carrés micrométriques est texturé à 0,20 J/cm^2, suivi de l'irradiation du sommet des plots à différentes fluences.

Les échantillons présentés en **Figure 3.14** ayant des angles de contact très importants, l'hystérèse de l'angle de contact est également mesurée afin de vérifier si les surfaces sont déperlantes, donc que les gouttes n'adhèrent pas à la surface. La méthode par inclinaison est utilisée. Son inconvénient principal est que l'hystérèse peut seulement être calculée lorsque les gouttes décrochent de la surface, l'hystérèse est alors mesurée juste avant ce décrochage.
Comme le montre la **Figure 3.15**, peu importe la fluence utilisée pour irradier le sommet des plots, toutes les gouttes restent accrochées à la surface quand celle-ci est inclinée à 90°. Cela témoigne d'une grande hystérèse bien que l'on ne puisse pas définir sa valeur exacte en utilisant cette technique. En revanche, il est possible de calculer la différence entre θ_{max} et θ_{min} à 90° d'inclinaison de la surface, comme illustré en **Figure 3.16**. Cette différence donne une indication quant à la déformation de la goutte en fonction de l'inclinaison. Une valeur faible signifie que la goutte se déforme peu lors de l'inclinaison impliquant un bon ancrage de cette goutte dans les aspérités. Les valeurs de $\theta_{max} - \theta_{min}$ données dans le **Tableau 3.5** sont similaires indépendamment de la fluence : 10 ± 2°. L'échelle nanométrique est celle qui est le plus altérée

selon la fluence utilisée, on peut donc supposer que $\theta_{max} - \theta_{min}$ ne dépend pas de l'échelle nanométrique et les zones lisses présentes aux fluences élevées n'ont pas d'impact.

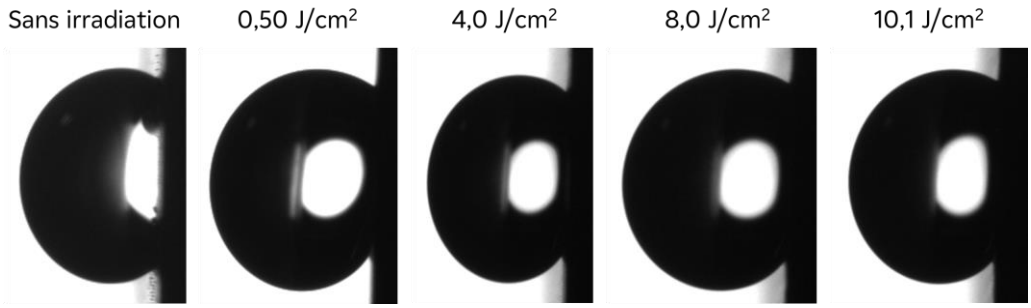


Figure 3.15 *Images des gouttes de 3 µL accrochées sur la surface de différents échantillons inclinés à 90°.*

Si l'on compare ces résultats avec les angles de contact obtenus sur les échantillons présentant un surfaçage à différentes fluences, on remarque que c'est la texturation de plots qui est responsable de la grande hydrophobie des surfaces d'acier 316L avec une différence de 61 ± 6° (**Figure 3.17**). En revanche, ces dimensions de motifs ne permettent pas d'avoir une surface superhydrophobe avec déperlance des gouttes.

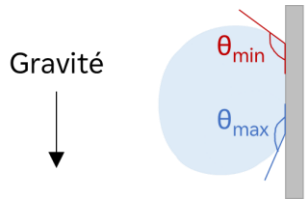


Figure 3.16 *Schéma illustrant la mesure de* $\theta_{max} - \theta_{min}$ *quand la goutte est toujours présente sur une surface inclinée à 90°.*

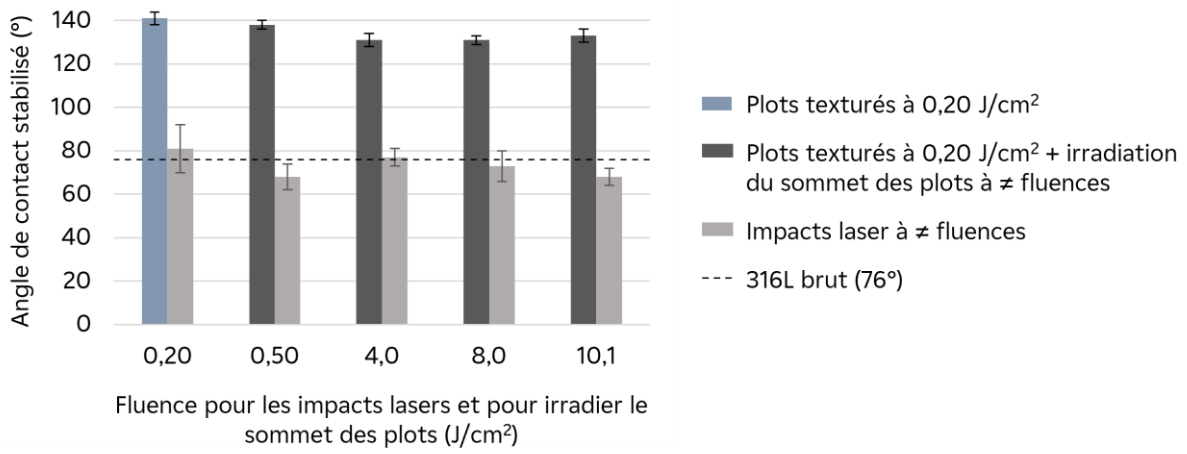


Figure 3.17 *Angles de contact stabilisés des échantillons texturés par des plots dont le sommet est irradié à différentes fluences et des échantillons texturés uniquement par ces mêmes irradiations.*

1.4. CONTRIBUTIONS CHIMIQUE ET PHYSIQUE DU MOUILLAGE

Dans le chapitre 1, nous avons vu que l'hydrophobie d'une surface peut être atteinte en modifiant la topographie et/ou la chimie de surface. Dans le cas de la texturation laser, ces deux paramètres jouent un rôle crucial mais il est compliqué de séparer ces deux contributions. Les séries d'échantillons dont nous venons d'évoquer les résultats de mouillabilité peuvent constituer une première piste pour tenter de comprendre ces mécanismes. Dans cette partie, nous allons seulement considérer trois échantillons : l'acier 316L non texturé, l'échantillon ayant eu un surfaçage homogène à 0,20 J/cm^2 et l'échantillon texturé par un réseau carré de plots carrés micrométriques à 0,20 J/cm^2 sans irradiation du sommet des plots après leur texturation.

Lorsqu'un surfaçage homogène est réalisé, la topographie ne joue pas un rôle conséquent sur la mouillabilité et les gouttes déposées sont en régime Wenzel. Ainsi, d'après la théorie de Wenzel, il est possible de remonter à la contribution chimique de cette texturation laser grâce à l'équation **(3.1)** où θ correspond à l'angle de contact mesuré, θ_y correspond à l'angle de contact de la surface lisse théorique et $\tilde{r}$ est le facteur de rugosité. Dans le cas d'une surface en régime de Wenzel, ce facteur peut être calculé grâce au paramètre Sdr d'après l'équation **(3.2)**.

$$\cos\theta = \tilde{r}.\cos\theta_y \qquad (3.1)$$

$$\tilde{r} = Sdr + 1 \qquad (3.2)$$

L'angle de contact de l'acier 316L non texturé est de 76 ± 2°. L'angle de contact θ de la surface ayant eu un surfaçage homogène à 0,20 J/cm^2 et étant recouverte de ripples vaut 98 ± 4° et son paramètre Sdr est égal à 18,3 %. À partir des équations **(3.1)** et **(3.2)**, l'angle de contact de la surface lisse théorique, θ_y, est calculé et vaut 97°. Ainsi, la contribution chimique à l'hydrophobie est de 21° et la contribution topographique nanométrique est de 1°. Les ripples seules contribuent très faiblement à l'hydrophobie de la surface, leur contribution est majoritairement chimique.

En ayant le même raisonnement avec l'échantillon texturé par des plots et en le comparant à l'échantillon ayant eu un surfaçage homogène et qui est alors recouvert de ripples, il serait possible de remonter à la contribution topographique de l'échelle micrométrique. En revanche, il est nécessaire que les paramètres laser utilisés pour la texturation de ces deux échantillons soient identiques. Ce n'est pas le cas dans ces travaux de thèse puisque le nombre de passages

sont différents : 3 passages laser dans le cas du surfaçage homogène et 150 dans le cas de la texturation de plots. Ainsi, la comparaison de ces deux échantillons permet de remonter à la contribution topographique de l'échelle micrométrique couplée à une contribution chimique, notamment due au fait que le laser irradie plus la surface lors de la texturation de plots. En prenant en compte une valeur de θ de 141 ± 3°, correspondant à l'échantillon texturé par un réseau carré de plots carrés micrométriques à 0,20 J/cm^2 sans irradiation du sommet des plots, cette contribution de l'échelle micrométrique est alors de 43°. Cette valeur est largement supérieure aux contributions de l'échelle nanométrique confirmant ainsi le caractère essentiel de l'échelle micrométrique pour atteindre l'hydrophobie.

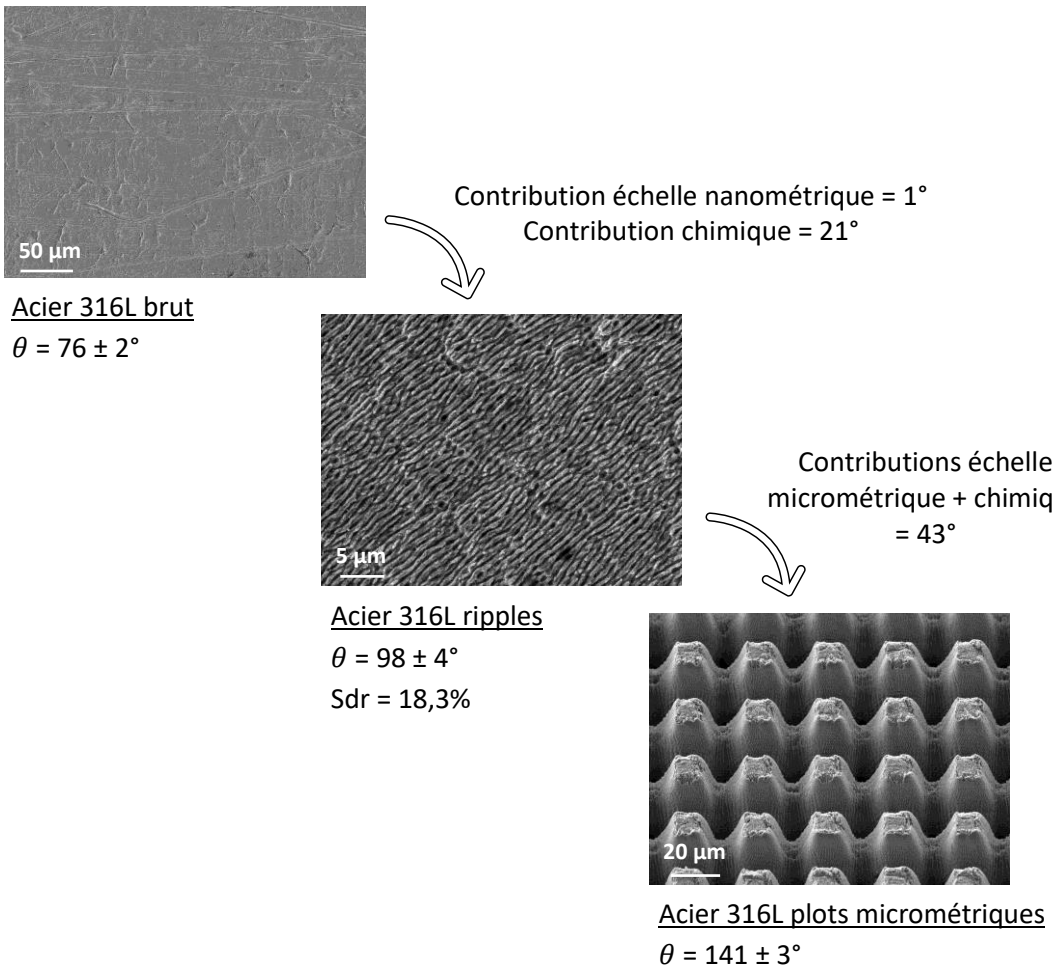


Figure 3.18 Illustration de la méthode de séparation partielle des contributions topographique et chimique du mouillage.

Afin de déterminer rigoureusement ces différentes contributions, un surfaçage homogène réalisé avec 150 passages laser serait nécessaire. Il n'en demeure pas moins que ces premiers essais permettent d'ébaucher une première étude sur la séparation des contributions physique

et chimique du mouillage. Pour l'échelle nanométrique, les résultats montrent que la chimie contribue à l'hydrophobie à hauteur de 21° et la topographie des ripples à hauteur de 1°. Bien que les contributions physique et chimique de l'échelle micrométrique ne puissent pas être décorrélées, ces essais prouvent que cette échelle est importante pour atteindre l'hydrophobie puisqu'elle y contribue à hauteur de 43°.

2. L'ENVIRONNEMENT DE TEXTURATION

Nous avons déjà évoqué le fait qu'après texturation, les surfaces sont superhydrophiles et évoluent progressivement vers un régime hydrophobe grâce à la modification de leur chimie de surface. Cette transition est possible soit par l'adsorption de composés organiques à la surface [98], soit par l'adsorption dissociative du dioxyde de carbone présent dans l'air ambiant [97] grâce à la présence d'oxydes en surface qui sont déficients en oxygène, comme de la magnétite dans le cas de l'acier 316L [99-101]. Afin d'accélérer la transition de l'hydrophilie vers l'hydrophobie, il peut être intéressant de texturer les surfaces métalliques directement dans un environnement propice à cette évolution. Dans cette étude, un flux de dioxyde de carbone est soufflé sur les échantillons pendant le processus de texturation.

2.1. ÉCHANTILLONS ÉTUDIÉS

Les échantillons étudiés sont en acier 316L de 20 x 10 x 2 mm comme décrits dans la section 1.1.1. du chapitre 2. Deux séries d'échantillons sont réalisées et détaillées dans le **Tableau 3.6.** Pour chaque série, quatre échantillons sont texturés par des plots carrés micrométriques en réseau carré puis, pour tous les échantillons sauf un, le sommet des plots est irradié à différentes fluences (0,5, 4,0 et 10,1 J/cm^2).

La différence entre les deux séries est l'environnement de texturation : l'une est réalisée à l'air ambiant, l'autre sous un flux constant de CO_2.

Après texturation, les échantillons sont soufflés à l'azote et stockés à l'air ambiant. Aucun nettoyage n'est effectué.

Tableau 3.6 *Détail des deux séries d'échantillons réalisées pour l'étude de l'effet de l'environnement de texturation.*

Motif texturé	Environnement de texturation	Fluence utilisée pour irradier le sommet des plots (J/cm^2)			
		0	0,50	4,0	10,1
Plots carrés en réseau carré à 0,20 J/cm^2 + irradiation du sommet des plots à différentes fluences	Air ambiant	x*	x	x	x
	Flux de CO_2	x*	x	x	x

*Le sommet des plots n'est pas irradié après la texturation des plots carrés en réseau carré, ces échantillons sont référencés comme « sans irradiation sur le sommet des plots ».

Les protocoles de texturation sont décrits dans le chapitre 2, sections 1.2.1. pour le dispositif de texturation sous flux de CO_2, 1.2.3. pour la texturation de plots en réseau carré et 1.2.5. pour l'irradiation sur le sommet des plots.

2.2. ANALYSE DE LA TOPOGRAPHIE

Plusieurs publications ont démontré que texturer dans un environnement spécifique et autre que l'air ambiant provoquait la formation de structures présentant des topographies différentes [180,196]. Ainsi, dans un premier temps, il est nécessaire de s'assurer que la texturation sous flux de CO_2 permet d'obtenir les mêmes dimensions de plots qu'à l'air ambiant et n'endommage pas l'échelle nanométrique.
Pour rappel, les dimensions souhaitées sont des plots ayant, au sommet, une largeur de 10 µm, une hauteur de 20 µm et un espacement entre deux plots de 20 µm.

La **Figure 3.19** et les valeurs détaillées dans le **Tableau 3.7** montrent que l'environnement de texturation n'engendre pas de différence dans les dimensions des plots. De plus, les effets dus au faisceau gaussien expliqués dans la partie précédente (section 1.2) sont également présents lors de la texturation sous flux de CO_2 : la largeur des plots augmente tandis que leur hauteur et l'espacement entre deux plots diminuent avec l'accroissement de la fluence.

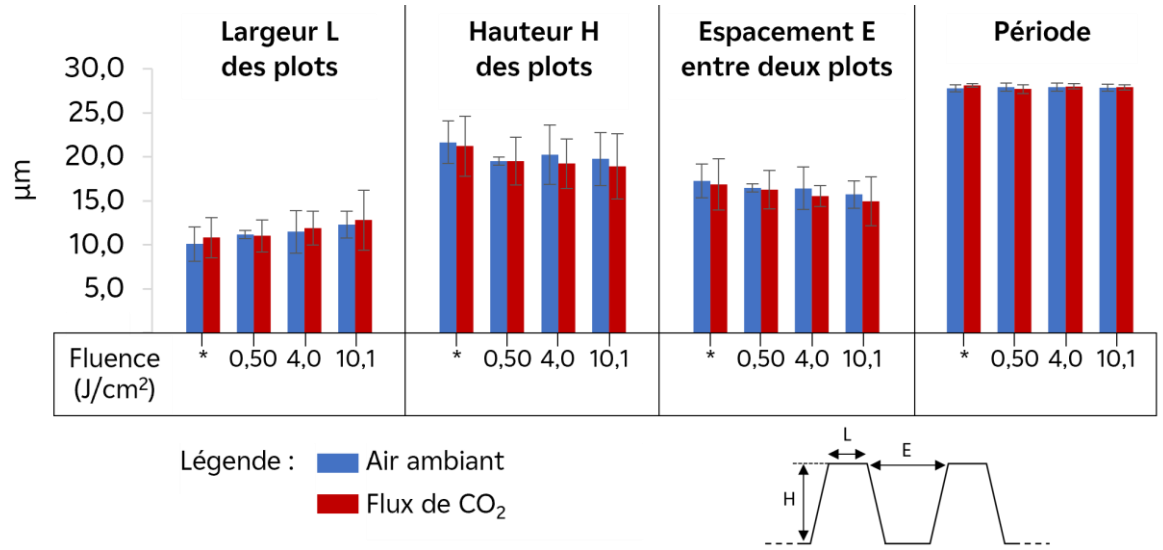


Figure 3.19 *Dimensions des plots carrés texturés sur de l'acier 316L dont les sommets sont irradiés à différentes fluences et dans deux environnements : air ambiant et flux de CO_2. Mesures faites à partir de l'analyse interférométrique.*
**échantillon sans irradiation du sommet des plots.*

Tableau 3.7 *Dimensions (en µm) des plots texturés à différentes fluences et dans différents environnements. Mesures faites à partir de l'analyse interférométrique.*

Environnement de texturation	Largeur des plots	Hauteur des plots	Espacement entre deux plots	Période
Air ambiant	11,3 ± 0,9	20,3 ± 1,0	16,5 ± 0,6	27,9 ± 0,1
Flux de CO_2	11,6 ± 0,9	19,7 ± 1,0	15,9 ± 0,8	27,9 ± 0,2

L'analyse par MEB (**Figure 3.20**) permet de constater visuellement que l'environnement, tel qu'utilisé ici, ne modifie pas considérablement la topographie générée par texturation au laser femtoseconde. Cependant, on peut noter que la forme des plots semble plus arrondie et pointue que plate lors de la texturation sous flux de CO_2 par rapport à l'air ambiant. Cela est d'autant plus vrai pour des fluences supérieures ou égales à 4,0 J/cm^2. Enfin, à fortes fluences, notamment à 10,1 J/cm^2, la réorganisation de matière fusionnée paraît plus chaotique sous flux de CO_2.

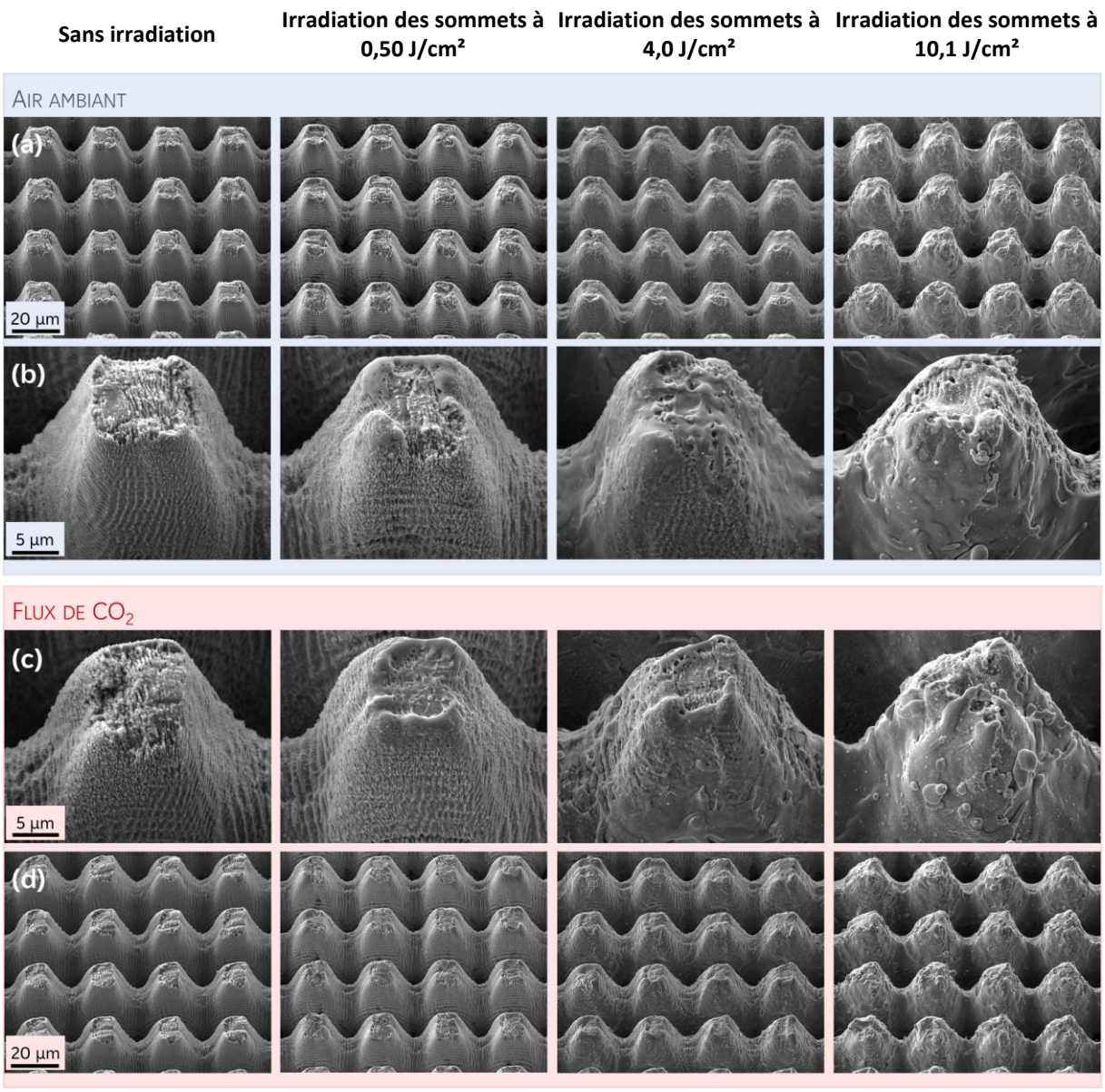


Figure 3.20 *Images MEB des plots carrés micrométriques texturés en réseau carré sur de l'acier 316L avec irradiation du sommet des plots à différentes fluences et dans deux environnements : **(a)** échantillons texturés à l'air ambiant, **(b)** zoom sur un plot réalisé à l'air ambiant, **(c)** échantillons texturés sous flux de CO_2, **(d)** zoom sur un plot réalisé sous flux de CO_2.*

Les paramètres de rugosité sont également similaires, quel que soit l'environnement de texturation (**Figure 3.21**). On peut noter une valeur de Rsk plus importante dans le cas d'une texturation sous flux de CO_2, ce qui est cohérent avec la forme du sommet des plots qui est moins plate. De plus, à partir d'une fluence de 4,0 J/cm^2, la valeur du Sdr est supérieure pour la texturation sous flux de CO_2. Ainsi, on peut supposer que le flux exerce une influence plus importante quand il y a fusion de la matière : la matière fusionnée se réorganise plus chaotiquement comme le confirment les images MEB (**Figure 3.20**).

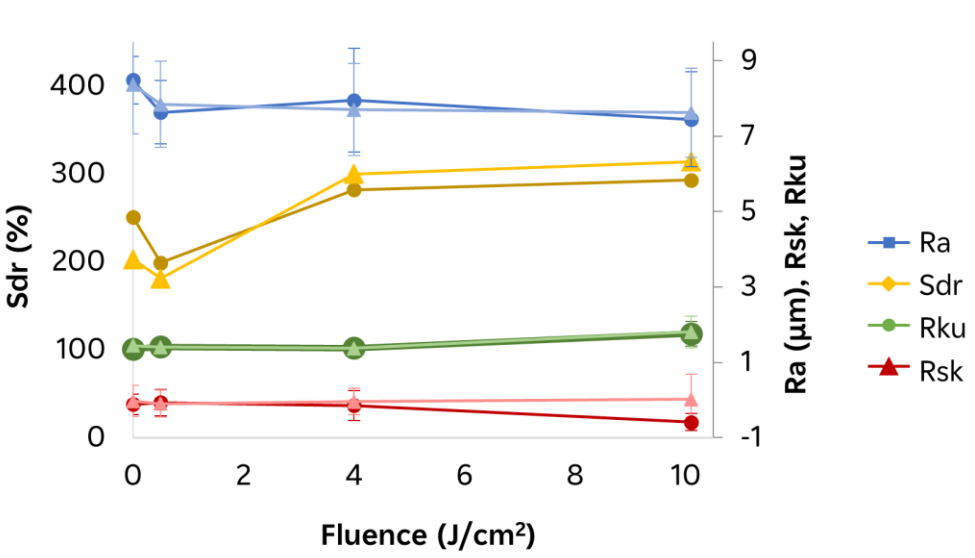


Figure 3.21 Paramètres de rugosité en fonction de l'environnement de texturation et de la fluence utilisée pour irradier le sommet des plots. Valeurs obtenues par interférométrie.

2.3. ÉVOLUTION DE LA MOUILLABILITÉ ET RÉGIME DE MOUILLAGE

Pour étudier la dépendance de l'environnement de texturation sur le comportement au mouillage au cours du temps, des mesures d'angle de contact sont effectuées régulièrement à partir du jour où l'échantillon est texturé et jusqu'à 250 jours après texturation (J-250). Dans cette étude, l'hystérèse est également mesurée au bout de 250 jours en utilisant la méthode par inclinaison mais aussi celle par ajout et retrait de liquide pour deux échantillons.
Les principaux résultats des essais de mouillabilité à J-250 sont rassemblés dans le **Tableau 3.8** et les courbes des angles de contact en fonction du temps sont données en **Figure 3.22**.

Il s'avère que l'évolution de l'angle de contact est similaire, quel que soit l'environnement de texturation quand le sommet des plots est irradié, cela est d'autant plus vrai que la fluence est élevée. En revanche, cette similarité n'est pas retrouvée pour les échantillons sans irradiation sur le sommet des plots.

Tableau 3.8 *Résultats de mouillabilité pour les échantillons d'acier 316L texturés à l'air ambiant et sous flux de CO_2 avec différentes fluences pour irradier le sommet des plots.*

	Fluence (J/cm²)	θ à J250 (°)	θ stable à J-	$\theta_{max} - \theta_{min}$ à 90° d'inclinaison
Air ambiant	*	122 ± 5°	37	12 ± 7°
	0,50	138 ± 2°	50	10 ± 4°
	4,0	131 ± 3°	43	9 ± 5°
	10,1	130 ± 1°	21	10 ± 5°
Flux de CO_2	*	139 ± 2°	43	10 ± 2°
	0,50	141 ± 2°	43	12 ± 4°
	4,0	131 ± 2°	36	11 ± 5°
	10,1	132 ± 2°	16	9 ± 2°

*Le sommet des plots n'est pas irradié.

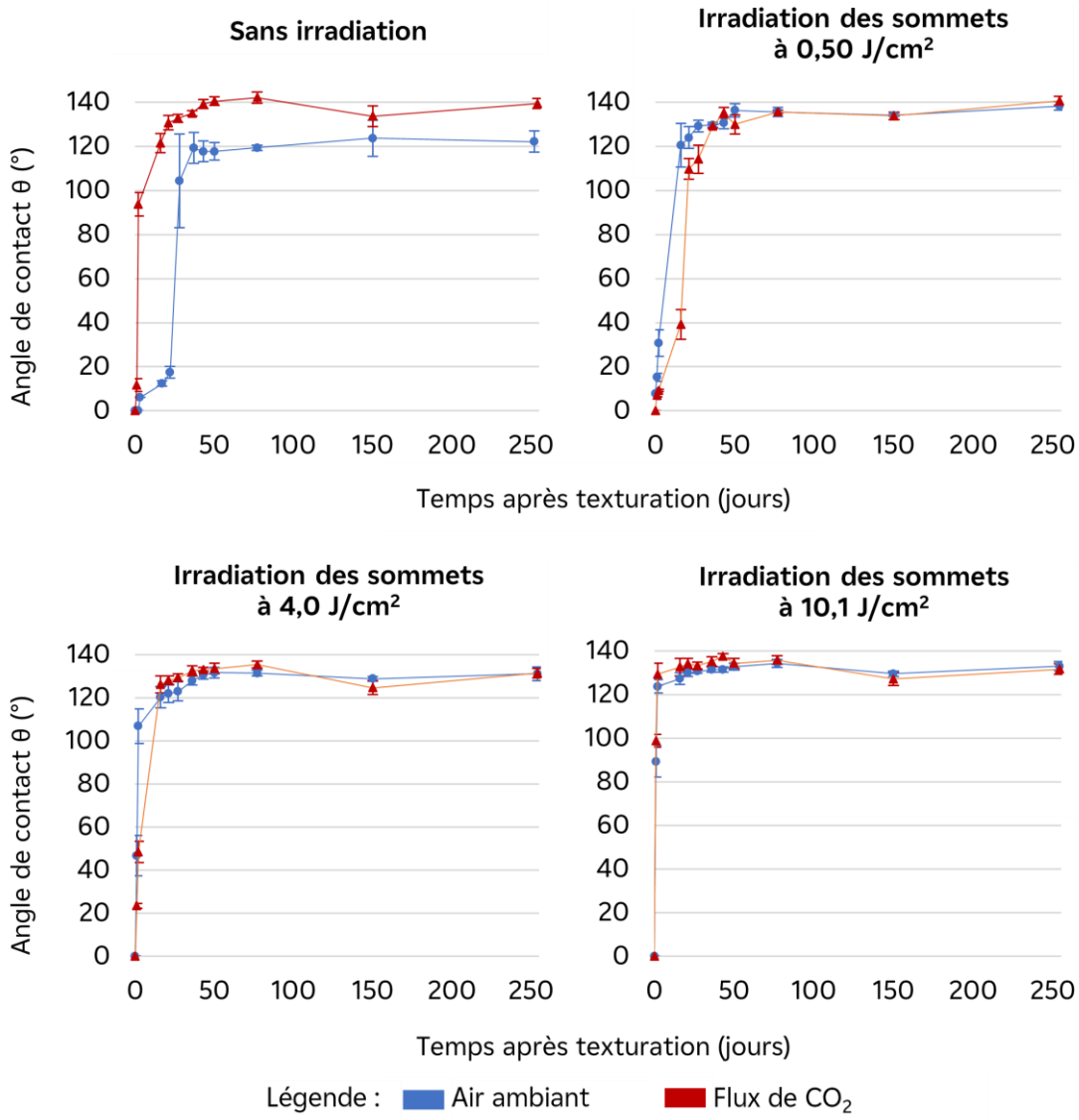


Figure 3.22 *Évolution de l'angle de contact en fonction du temps pour des échantillons d'acier 316L texturés à l'air ambiant et sous flux de CO_2 en utilisant différentes fluences pour irradier le sommet des plots.*

2.3.1. ÉCHANTILLONS SANS IRRADIATION SUR LE SOMMET DES PLOTS

Pour ces échantillons, l'évolution de l'angle de contact est très différente selon l'environnement. L'hydrophobie est atteinte beaucoup plus rapidement quand la texturation est réalisée sous flux de CO_2 : 2 jours sont nécessaires alors que la transition se fait entre 22 et 28 jours dans le cas de la texturation à l'air ambiant. Cependant, les angles de contact se stabilisent approximativement au même moment : au bout de 43 jours pour l'échantillon texturé sous flux de CO_2 et 37 jours pour celui fait à l'air ambiant. À J-150, une légère diminution de l'angle de contact à l'état stable peut être notée pour l'échantillon texturé sous flux de CO_2. Cela peut être dû aux impuretés adsorbées à la surface.

À J-250, l'échantillon texturé sous flux de CO_2 a un angle de contact de 139 ± 2° alors que celui à l'air ambiant est de 122 ± 5°, soit une différence d'environ 17°. Toutefois, une nouvelle mesure est faite à J-575 pour l'échantillon texturé à l'air ambiant et l'angle de contact vaut 141 ± 3°. Comme nous l'avons mentionné dans la partie précédente, cette évolution extrêmement lente est surprenante et, à notre connaissance, n'a pas déjà été rapportée dans la littérature.

En ce qui concerne les mesures d'hystérèse, les quatre gouttes déposées sur les surfaces sont toujours présentes à 90° d'inclinaison, quel que soit l'environnement. Ainsi, une authentique hystérèse ne peut pas être mesurée. Par conséquent, θ_{max} et θ_{min} sont considérés et leur différence est calculée à 90° d'inclinaison afin de quantifier la déformation de la goutte. Une valeur faible indique que la forme des gouttes ne change pas lors de l'inclinaison.

Pour l'échantillon texturé à l'air ambiant, $\theta_{max} - \theta_{min}$ est égal à 12 ± 7°, et pour celui sous flux de CO_2, $\theta_{max} - \theta_{min}$ vaut 10 ± 2°. Il est intéressant de mentionner que, pour certaines gouttes, des mouvements de la ligne triple sont observés lors de l'inclinaison. Pour l'échantillon texturé à l'air ambiant, ces mouvements sont observés à 49° et 30° d'inclinaison. Pour l'échantillon texturé sous flux de CO_2, cela arrive à 8°, 21°, 23° et 37° d'inclinaison.

Une autre méthode qui peut être employée pour déterminer l'hystérèse est la méthode par ajout et retrait de liquide. Cette méthode présente quelques inconvénients, notamment l'interaction entre l'aiguille et la goutte qui pourrait modifier le comportement de la goutte [14]. Pour ces deux échantillons, l'hystérèse est également mesurée en utilisant cette technique. La valeur $\theta_{avancée} - \theta_{reculée}$ s'avère être égale à 109 ± 1° pour l'échantillon texturé à l'air ambiant, et 110 ± 1° pour celui texturé sous flux de CO_2. Ces valeurs très élevées et aussi très proches d'hystérèses confirment la forte adhérence des gouttes.

Pour conclure, dans le cas de plots carrés en réseau carré texturés sans irradiation sur le sommet des plots, un environnement de texturation riche en CO_2 ne permet pas d'atteindre un angle de contact plus important qu'une texturation à l'air ambiant mais permet une évolution plus rapide de l'angle de contact. De plus, même si toutes les gouttes restent accrochées à la surface, la ligne triple bouge à des angles d'inclinaison plus faibles dans le cas de l'échantillon texturé sous CO_2. Toutefois, il n'y a pas d'effet notable du CO_2 sur l'hystérèse puisque des valeurs très proches sont observées pour une texturation à l'air ambiant et sous flux de CO_2.

2.3.2. ÉCHANTILLONS AVEC IRRADIATION DU SOMMET DES PLOTS À DIFFÉRENTES FLUENCES

Lorsque le faisceau laser irradie le sommet des plots carrés micrométriques à différentes fluences, l'évolution de l'angle de contact est remarquablement similaire, indépendamment de l'environnement de texturation, comme le montre la **Figure 3.22**. À 0,50 J/cm^2, l'échantillon texturé à l'air ambiant a un angle de contact de 138 ± 2° et, pour l'échantillon texturé sous un flux de CO_2, il vaut 141 ± 2°. Lorsque des fluences plus élevées sont utilisées, les angles de contact sont inférieurs, par rapport à la fluence de 0,50 J/cm², mais identiques dans les deux environnements considérés : 131 ± 3° et 131 ± 2° pour les échantillons ayant subi une irradiation du sommet des plots à 4,0 J/cm² à l'air ambiant et sous un flux de CO_2, respectivement. Pour la fluence de 10,1 J/cm², l'échantillon texturé à l'air ambiant a un angle de contact de 130 ± 1° alors que celui de l'échantillon texturé sous un flux de CO_2 est égal à 132 ± 2°. Le fait qu'une fluence plus élevée conduise à des angles de contact moins importants est contradictoire avec ce que l'on peut trouver dans la littérature [90,98,197] mais cohérent avec la topographie des échantillons correspondants. En effet, dans notre cas, avec une fluence plus élevée, les plots carrés sont plus lisses et avec moins de ripples. Ainsi, des angles de contact plus faibles sont attendus, ce qui est également rapporté par S. A. Jalil *et al.* [161] et d'autres [13,192].

En accord avec les résultats de Kietzig *et al.* [97], on constate que, lorsque la texturation est faite sous un flux de CO_2, l'angle de contact se stabilise plus tôt que lorsque celui-ci est réalisé à l'air ambiant. De plus, comme on peut le voir sur la **Figure 3.22** et le **Tableau 3.8**, l'augmentation de la fluence, utilisée pour l'irradiation du sommet des plots, conduit à une évolution plus rapide du mouillage. De fait, l'angle de contact se stabilise après 50 et 43 jours

pour les échantillons ayant subi une irradiation du sommet des plots à 0,50 J/cm², dans l'air ambiant et sous un flux de CO_2, respectivement. Pour la fluence de 4,0 J/cm², l'angle de contact se stabilise après 43 et 36 jours pour les échantillons réalisés à l'air ambiant et sous un flux de CO_2, respectivement, et, pour la fluence de 10,1 J/cm², la stabilisation de l'angle de contact a lieu après 21 et 16 jours pour les échantillons réalisés à l'air ambiant et sous un flux de CO_2, respectivement.

Pour ces échantillons, les gouttes déposées sont encore présentes quand la surface est inclinée à 90°. La différence $\theta_{max} - \theta_{min}$ est donc calculée et les valeurs trouvées sont très similaires, autour de 10° comme le montre la **Figure 3.23**. La similitude des valeurs $\theta_{max} - \theta_{min}$, indépendamment de la fluence utilisée pour irradier le sommet des plots, montre que $\theta_{max} - \theta_{min}$ ne dépend pas de l'échelle nanométrique car les aspérités nanométriques sont les principaux changements topographiques lors de l'augmentation de la fluence.

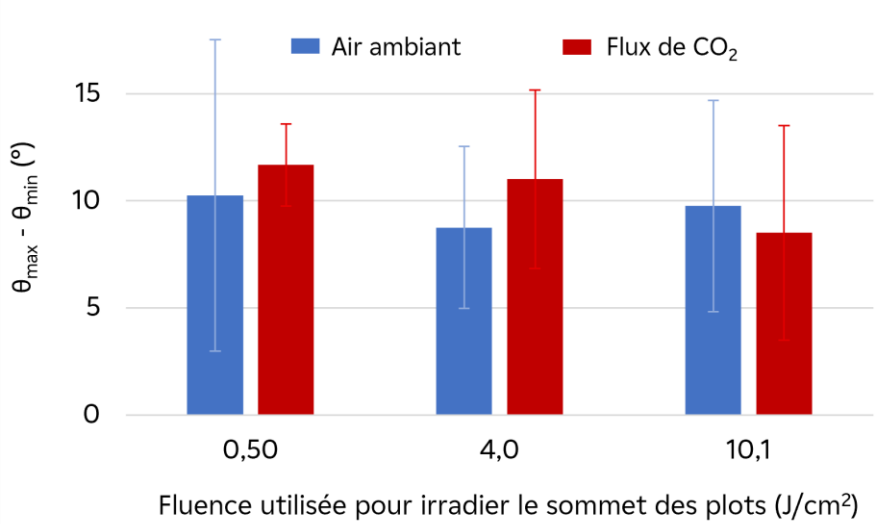


Figure 3.23 *Valeurs* $\theta_{max} - \theta_{min}$ *pour les échantillons texturés à l'air ambiant et sous un flux de* CO_2*. Ces valeurs sont mesurées à J-250 et à 90° d'inclinaison de la surface.*

Par manque de temps, la technique d'ajout et retrait de liquide n'a pas été utilisée pour déterminer l'hystérèse de ces échantillons. Toutefois, ils présentent une forte adhérence constatée par le maintien des gouttes à 90° d'inclinaison avec une déformation négligeable lors de l'inclinaison (faible valeur de $\theta_{max} - \theta_{min}$) et des résultats en termes d'angle de contact à l'état d'équilibre similaires aux échantillons sans irradiation du sommet des plots. On s'attend donc à avoir des hystérèses également similaires et très élevées.

2.3.3. RÉGIME DE MOUILLAGE ET EFFET DES ESSAIS RÉGULIERS DE MOUILLABILITÉ SUR LES ANGLES DE CONTACTS STABILISÉS ET LA CHIMIE DE SURFACE

Pour expliquer la forte adhérence des gouttes, deux cas de figure sont proposés. La première hypothèse est que la goutte est dans le régime de Wenzel (**Figure 3.24 (a)**). La deuxième est que nous sommes dans la configuration dite de pétale de rose [198] dans laquelle l'échelle nanométrique de la surface est dans le régime de Cassie-Baxter, l'eau ne pénètre pas dans les aspérités, tandis que l'échelle micrométrique est dans le régime de Wenzel, les aspérités micrométriques sont remplies d'eau (**Figure 3.24 (b)**). Les surfaces présentant l'effet pétale de rose sont connues pour avoir des valeurs d'hystérèses élevées [199].

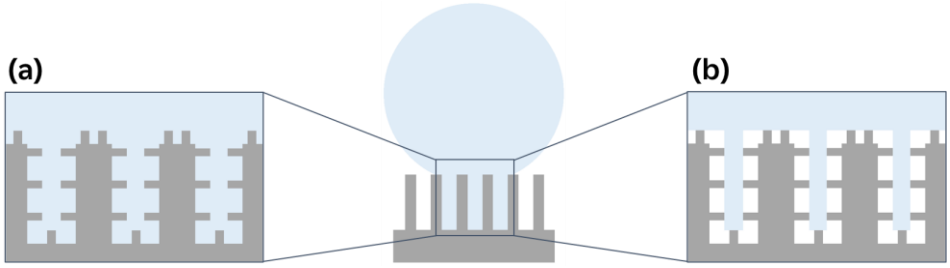


Figure 3.24 *Effet pétale de rose pour des échantillons texturés avec des plots micrométriques présentant une rugosité nanométrique.*

Les résultats présentés montrent des hystérèses supérieures à 100°, avec une forte adhésion des gouttes subissant une déformation minime pendant l'inclinaison de la surface (faibles valeurs de $\theta_{max} - \theta_{min}$ à 90° d'inclinaison). Ceci peut également être renforcé par la topographie spécifique générée par le procédé laser de cette étude puisque les surfaces ont des cavités dont la profondeur varie de 20 à 40 µm avec des rapports d'aspect supérieurs à 1, permettant un bon ancrage de la goutte. Ces cavités sont le résultat du croisement du faisceau laser permettant de générer des plots.

Afin de vérifier une des hypothèses et de mieux comprendre le régime de mouillage, l'effet du suivi régulier du mouillage sur la mouillabilité finale est étudié.
Pour ce faire, deux autres échantillons, sans irradiation du sommet des plots, sont texturés à l'air ambiant et sous un flux de CO_2 et sont stockés à l'air ambiant sans être touchés pendant plus de 250 jours. Après cette période, les angles de contact et $\theta_{max} - \theta_{min}$ sont mesurés et comparés aux valeurs obtenues pour les échantillons pour lesquels le suivi régulier du mouillage est fait. Les résultats sont présentés dans la **Figure 3.25**.

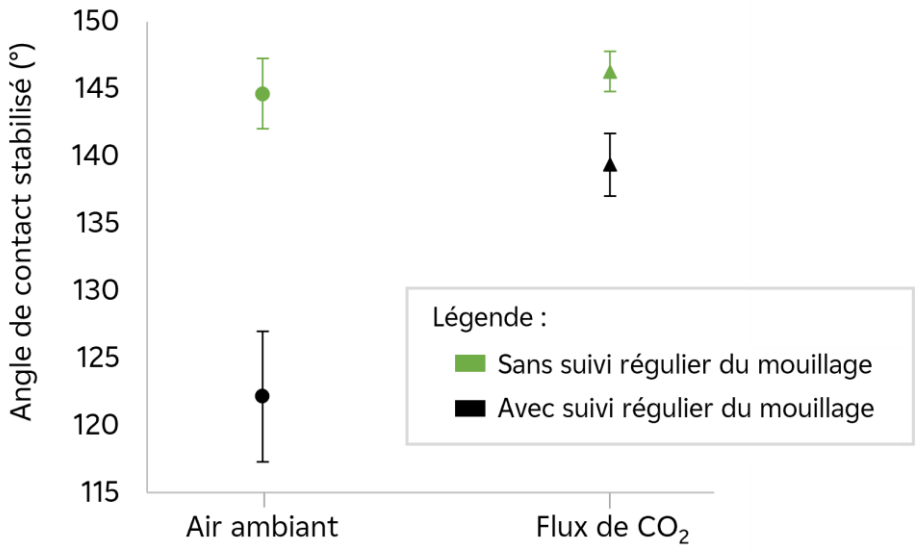


Figure 3.25 *Angles de contact considérés stabilisés (J-250) des échantillons texturés à l'air ambiant ou sous un flux de CO_2 pour lesquels le sommet des plots n'est pas irradié et pour lesquels des mesures régulières de mouillage ont été (en noir) ou non (en vert) effectuées au fil du temps.*

La **Figure 3.25** montre que lorsque les angles de contact ne sont pas mesurés régulièrement, l'angle de contact stabilisé est le même, que l'échantillon soit texturé à l'air ambiant ou sous un flux de CO_2 (145 ± 3° à l'air ambiant contre 146 ± 2° sous flux de CO_2). Par conséquent, l'utilisation d'un flux de CO_2 pendant le traitement laser ne conduit pas à des angles de contact stabilisés plus élevés. Ceci est en accord avec une autre étude rapportée récemment [190].

La **Figure 3.25** démontre également que procéder à des essais de mouillabilité sur une surface chimiquement instable modifie la mouillabilité finale de la surface. Lorsque l'échantillon est texturé à l'air ambiant, il y a une différence significative d'environ 23° de l'angle de contact s'il est mesuré régulièrement dans le temps après la texturation laser par rapport au cas où cette évolution de l'angle de contact n'est pas faite. Cette différence n'est que de 7° lorsque l'échantillon est texturé sous le flux de CO_2, ce qui implique que le flux de CO_2 a un impact positif et minimise l'effet des mesures régulières de mouillage.

Juste après le processus de texturation laser, la surface est superhydrophile en raison de la présence d'oxydes polaires de fer et de nickel-chrome [97]. Elle devient hydrophobe du fait de l'adsorption de composés organiques [98] ou à l'adsorption dissociative du dioxyde de carbone présent dans l'air ambiant [97,102,200]. Ces phénomènes sont possibles grâce à la présence d'oxydes déficients en oxygène à la surface. Néanmoins, ces oxydes déficients en oxygène

peuvent également catalyser l'adsorption dissociative de l'eau en H^+ et OH^- [113,201-203]. De plus, S. Wippermann *et al.* [204] ont démontré qu'une présence importante d'eau favorise la formation de structures complexes composées de monomères d'eau dissociés et non dissociés, ce qui pourrait empêcher la surface de réagir avec des composés favorables pour augmenter l'hydrophobie. Cette possibilité est probable lorsqu'une goutte est déposée sur un échantillon superhydrophile et chimiquement instable où l'eau pénètre dans ses aspérités et recouvre toute la surface.

Pour confirmer les changements locaux de la chimie de surface, des analyses XPS sont réalisées sur les échantillons texturés sous flux de CO_2 pour lesquels des mesures régulières de mouillage sont ou ne sont pas faites. D'après la **Figure 3.26**, les spectres haute résolution de l'oxygène O1s sont considérablement différents lorsque la surface a été régulièrement exposée à l'eau.

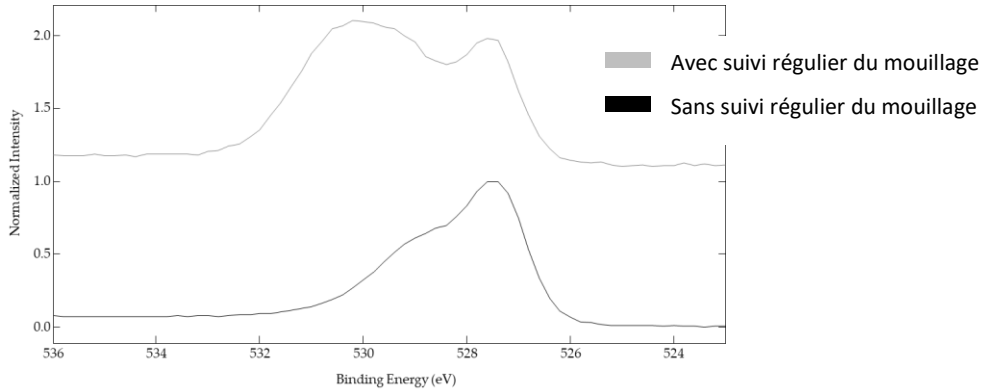


Figure 3.26 *Spectres haute résolution de l'oxygène O1s des échantillons texturés par des plots, sans irradiation de leur sommet, sous un flux de CO_2 et pour lesquels des essais de mouillabilité sont faits au cours du temps (spectre supérieur - ligne grise) ou ne sont pas faits (spectre inférieur - ligne noire).*

En déconvoluant ces spectres, trois pics sont détectés (**Figure 3.27 (a)** et **(b)**). Le premier pic à 529,5 eV correspond aux oxydes, le second à environ 531,5 eV correspond à l'oxygène du groupe hydroxyle et le troisième pic autour de 533 eV est attribué à l'oxygène de l'eau.

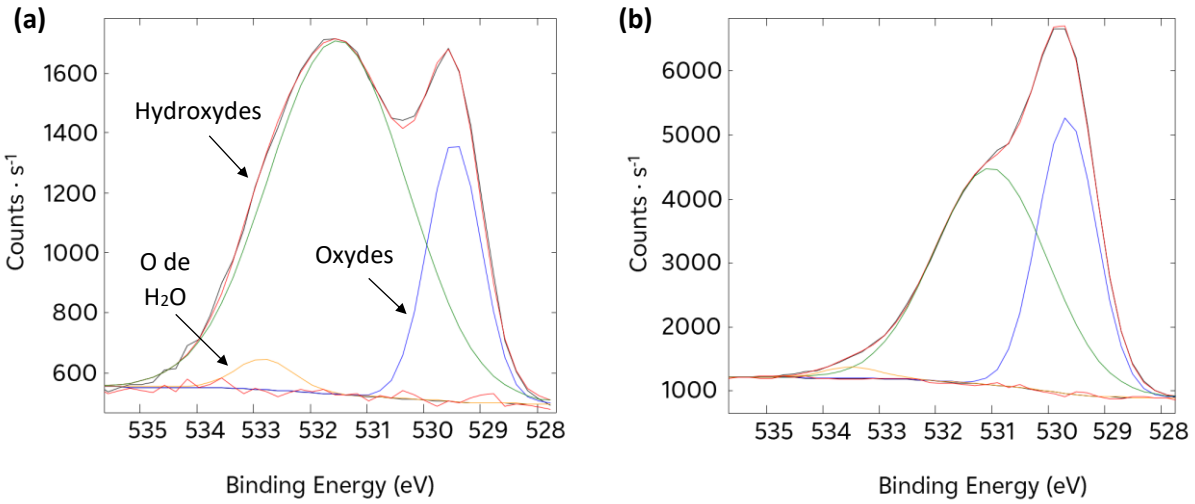


Figure 3.27 Déconvolution des spectres O1s des échantillons texturés par des plots sans irradiation de leurs sommets, sous flux de CO_2 et pour lesquels le suivi régulier du mouillage ***(a)*** *est fait et* ***(b)*** *n'est pas fait.*

Tableau 3.9 Pourcentages atomiques (At%) des différentes liaisons oxygène calculés d'après les spectres O1s des échantillons texturés par des plots sans irradiation de leurs sommets, sous flux de CO_2 et pour lesquels le suivi régulier du mouillage est fait ou n'est pas fait.

Type de liaisons	Énergie de liaison (eV)	At% avec suivi régulier du mouillage	At% sans suivi régulier du mouillage
Oxydes	529.5	22 %	39 %
Hydroxydes	531.5	75 %	59 %
Eau	533	3 %	2 %

L'échantillon exposé à l'eau présente un pourcentage atomique de groupes hydroxyle beaucoup plus élevé : 75 % contre 59 % pour l'échantillon n'ayant pas été exposé à l'eau. Il y a également une légère augmentation de l'oxygène de l'eau : 3 % contre 2 % (**Tableau 3.9**). Ces résultats confirment que l'exposition des surfaces chimiquement instables engendre des changements de la chimie de surface qui semblent contribuer à diminuer l'angle de contact à l'état stable.

La texturation sous un flux de CO_2 est bénéfique pour réduire cette influence des mesures régulières de mouillage et cela peut être expliqué par la haute énergie délivrée par le laser pendant le processus de texturation. Cette haute énergie peut activer son adsorption dissociative [97] et donc empêcher l'adsorption dissociative de l'eau, car la magnétite stœchiométrique inactive est partiellement restaurée.

Des spectres haute résolution de C1s sont également enregistrés (**Figure 3.28**) pour démontrer

qu'une teneur en carbone plus élevée, qu'elle provienne de la dissociation du CO_2 ou de l'adsorption de composés organiques, conduit à des angles de contact stabilisés plus élevés. Les échantillons considérés pour cette analyse sont les mêmes que pour les spectres O1s : texturés sous flux de CO_2 pour lesquels des mesures de mouillage régulières sont ou ne sont pas faites. Six pics sont visibles sur les spectres C1s : le pic à 284,8 eV correspond aux liaisons C-C et C-H, les pics autour de 286 et 287 eV correspondent aux liaisons C-O-H et C-O-C, les pics autour de 288 et 289 eV correspondent aux liaisons O-C=O et C=O, et le pic avec l'énergie de liaison la plus élevée est attribué aux carbonates.

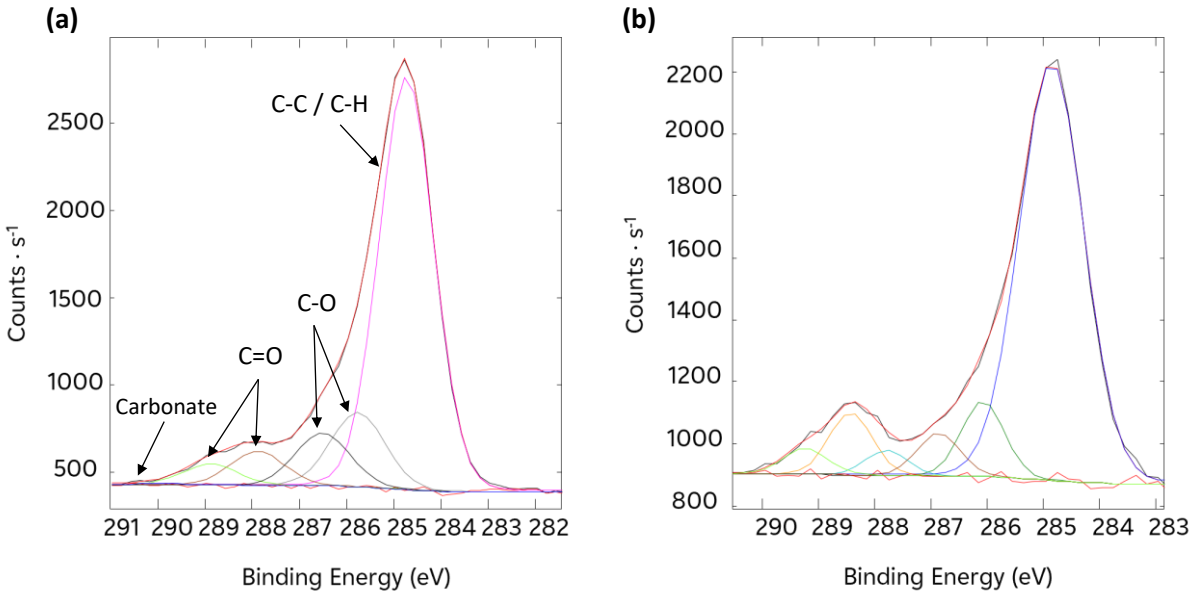


Figure 3.28 *Déconvolution des spectres C1s des échantillons texturés par des plots sans irradiation de leurs sommets, sous flux de CO_2 et pour lesquels le suivi régulier du mouillage* ***(a)*** *est fait et* ***(b)*** *n'est pas fait.*

Nous avons vu précédemment (**Figure 3.25**) que la surface non exposée à l'eau au cours de son évolution chimique présente un angle de contact stabilisé plus élevé (146 ± 2° contre 139 ± 2°). Il est possible de calculer le rapport entre les liaisons non polaires (C-C) et les liaisons polaires (C-O) à partir des pourcentages atomiques déterminés par l'analyse XPS. On remarque que ce rapport $C-C/C-O$ est plus élevé lorsque la surface n'a pas été exposée à l'eau : 3,2 contre 2,3. Ainsi, la surface est principalement composée de liaisons non polaires, ce qui tend à la rendre plus hydrophobe comme le confirment les essais de mouillabilité [205].

Tableau 3.10 *Pourcentages atomiques (At%) des différentes liaisons de l'atome de carbone calculés d'après les spectres C1s des échantillons texturés par des plots sans irradiation de leurs sommets, sous flux de CO_2 et pour lesquels le suivi régulier du mouillage est ou n'est pas fait.*

Type de liaison	Énergie de liaison (eV)	At% avec suivi régulier du mouillage	At% sans suivi régulier du mouillage
C-C / C-H	284.8	70 %	76 %
C-O-C / C-O-H	286	21 %	14 %
O-C=O / C=O	288	9 %	10 %

À propos de $\theta_{max} - \theta_{min}$ (**Figure 3.29**), toutes les gouttes déposées sur l'échantillon texturé à l'air ambiant et pour lesquelles l'évolution de l'angle de contact au cours du temps n'est pas faite sont encore présentes sur la surface inclinée à 90°. La valeur de $\theta_{max} - \theta_{min}$ est égale à 40 ± 4°. Pour le même échantillon, mais texturé sous le flux de CO_2, la valeur $\theta_{max} - \theta_{min}$ vaut 41 ± 2°, ce qui est très similaire aux valeurs trouvées pour l'échantillon texturé à l'air ambiant. Cependant, dans le cas du CO_2, de manière surprenante, deux gouttes décrochent complètement de la surface à des angles d'inclinaison de 46° et 50°. Une véritable hystérèse peut être mesurée et $\theta_{avancée} - \theta_{reculée}$ s'avère être égal à 33 ± 4°.

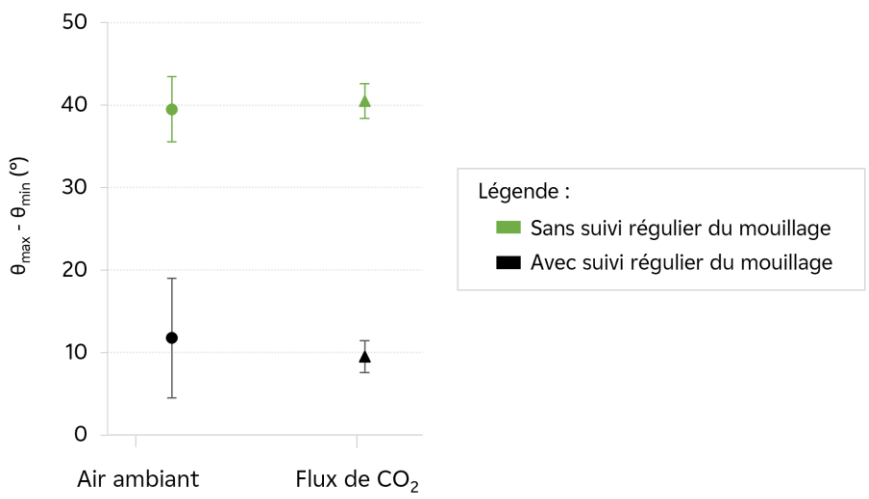


Figure 3.29 *Valeurs de $\theta_{max} - \theta_{min}$ (J-250) des échantillons texturés à l'air ambiant ou sous un flux de CO_2 pour lesquels le sommet des plots n'est pas irradié, et pour lesquels des mesures régulières de mouillage ont été (en noir) ou n'ont pas été (en vert) effectuées au fil du temps.*

La **Figure 3.29** illustre bien le fait que ces valeurs $\theta_{max} - \theta_{min}$ sont plus élevées que celles obtenues pour les échantillons exposés à l'eau. Cela signifie que la forme des gouttes est plus déformée lors de l'inclinaison. Ceci et le fait que pour un échantillon deux gouttes décrochent complètement de la surface lors de l'inclinaison annulent la possibilité d'être dans une configuration de pétale de rose. Par conséquent, les gouttes déposées sont toujours dans un

état intermédiaire où la goutte pénètre légèrement dans les aspérités micrométriques comme illustré dans la **Figure 3.30 (a)** car les gouttes peuvent adopter une forme différente lorsqu'elles sont soumises à la gravité lors de l'inclinaison. Lorsque des mesures régulières de mouillage sont effectuées sur une surface chimiquement instable, les gouttes sont également dans un état intermédiaire mais les changements locaux de la chimie de surface et l'eau chimisorbée des gouttes précédentes permettent à la prochaine goutte déposée de bien s'ancrer sur la surface comme illustré sur la **Figure 3.30 (b)**. Ainsi, lors de l'inclinaison, la goutte se déforme

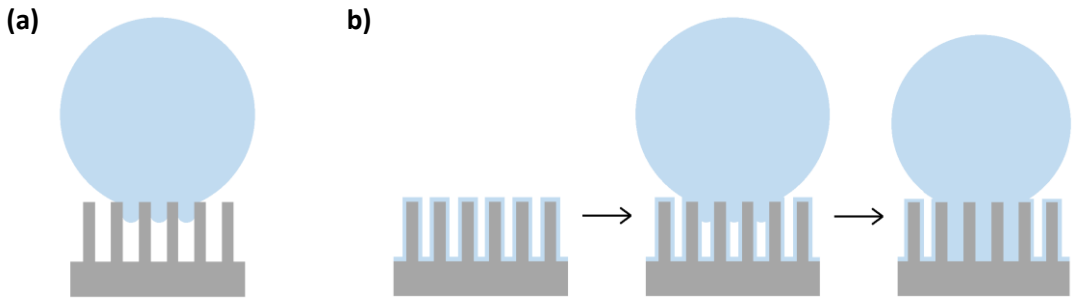


Figure 3.30 (a) *Première goutte déposée sur la surface texturée ;* ***(b)*** *eau chimisorbée et/ou changement de la chimie de surface permettant l'ancrage de la prochaine goutte déposée.*

peu et c'est pourquoi de faibles valeurs de $\theta_{max} - \theta_{min}$ sont observées durant le suivi régulier du mouillage.

Cette étude de l'environnement de texturation nous mène vers la conclusion que le réseau de plots carrés micrométriques texturé sur des échantillons d'acier 316L permet d'avoir un mouillage intermédiaire entraînant des angles de contact et des hystérèses élevés avec un ancrage des gouttes.

3. L'ENVIRONNEMENT DE STOCKAGE

Précédemment, nous avons vu que l'augmentation de la fluence permet d'accélérer l'évolution de l'angle de contact mais modifie l'échelle nanométrique des texturations entraînant des angles de contact plus faibles que ceux obtenus à faible fluence. De plus, les dimensions des texturations causent un ancrage des gouttes annulant la possibilité d'obtenir une surface déperlante. Quant à l'environnement de texturation riche en CO_2, il permet également d'accélérer la transition vers le régime hydrophobe mais n'a pas d'effet sur les angles de contact stabilisés. Toutefois, il permet d'avoir un impact sur la chimie de surface en minimisant les conséquences d'un suivi régulier du mouillage et en améliorant le décrochage des gouttes.

Cet environnement est donc une première piste d'amélioration de la déperlance des surfaces. En utilisant une enceinte spécialement conçue, l'effet d'un stockage dans un environnement de dioxyde de carbone pur est étudié en dernière partie de ce chapitre. L'évolution du mouillage est analysée ainsi que la chimie de surface afin de tenter de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans la transition hydrophilie-hydrophobie.

3.1. ÉCHANTILLONS ÉTUDIÉS

Les échantillons étudiés sont en acier 316L de 20 x 10 x 2 mm comme décrits dans la section 1.1.1. du chapitre 2. Ils sont texturés à l'air ambiant par des plots carrés en réseau carré et sans irradiation du sommet des plots tel que détaillé dans le protocole de la section 1.2.1. du chapitre 2. Cette campagne d'essai est réalisée avec des fluences deux fois plus élevées (0,40 J/cm^2) et un diamètre du faisceau laser plus petit (23 µm) en raison des conditions opératoires différentes des essais précédents. Après texturation, aucun nettoyage n'est effectué. Les échantillons sont soufflés à l'azote et stockés dans l'enceinte qui est ensuite saturée en CO_2 (protocole précisé dans la section 1.3. du chapitre 2).

Cinq échantillons identiques sont réalisés pour étudier séparément le mouillage et la chimie de surface (**Tableau 3.11**). L'échantillon référencé « 1_5A » est stocké à l'air ambiant. Les échantillons « 1_5M » et « 1_5M' » sont stockés dans l'enceinte CO_2 et utilisés pour le suivi régulier du mouillage dans le temps. La première mesure est faite après 24 heures de stockage dans l'enceinte CO_2 pour l'échantillon « 1_5M » alors que, pour « 1_5M' », la première mesure est faite après 2 heures en enceinte CO_2. L'échantillon « 1_5X » est stocké dans l'enceinte CO_2 et utilisé pour le suivi de la chimie de surface par XPS. Enfin, l'échantillon « 1_5R » est stocké dans l'enceinte jusqu'à stabilisation de l'angle de contact déterminé grâce à l'échantillon « 1_5M ». À ce moment-là, l'échantillon « 1_5R » est sorti de l'enceinte CO_2 afin de procéder aux essais de mouillabilité et d'XPS.

Tableau 3.11 *Détail des échantillons réalisés pour l'étude de l'environnement de stockage.*

Référence	1_5A	1_5M	1_5M'	1_5X	1_5R
Environnement de stockage	Air ambiant	Enceinte CO_2			
Suivi régulier du mouillage	Oui	Oui[(2)]	Oui[(3)]	Non	Non
Suivi de la chimie de surface	Oui[(1)]	Non	Non	Oui	Non

[(1)]L'analyse XPS est réalisée sur des zones n'ayant pas été en contact avec de l'eau.
[(2)]La première mesure est faite après 24 heures dans l'enceinte CO_2.
[(3)]La première mesure est faite après 2 heures dans l'enceinte CO_2.

Pour ces échantillons, les morphologies ne sont pas explicitées car identiques à celles décrites dans les parties précédentes.

3.2. ANALYSE DE L'ÉVOLUTION DE LA MOUILLABILITÉ DANS LE TEMPS

3.2.1. ÉTUDE DU TEMPS DE RÉSIDENCE EN ENCEINTE CO_2 AVANT LA PREMIÈRE MESURE DE MOUILLABILITÉ

D'après les résultats communiqués dans les parties précédentes et la littérature, nous savons que des surfaces nouvellement texturées sont superhydrophiles et peuvent évoluer rapidement vers l'hydrophobie. Il est donc légitime de vérifier si, juste après texturation, le maintien d'une surface texturée dans une enceinte saturée en CO_2 pendant quelques heures est suffisant. Les échantillons considérés ici sont ceux référencés « 1_5M » et « 1_5M' » qui sont restés 24 heures et 2 heures dans l'enceinte CO_2, respectivement, après texturation et avant de réaliser le premier essai de mouillabilité.

Le graphique en **Figure 3.31** montre l'évolution de l'angle de contact de ces surfaces en fonction du temps. Il est intéressant de noter que, pendant les trois premiers jours, les surfaces sont tellement hydrophiles qu'aucun angle de contact ne peut être mesuré. Puis, dès qu'une pause de quelques jours est faite, l'angle de contact évolue. Pour atteindre l'hydrophobie, soit 90°, il faut 7 jours pour l'échantillon qui a résidé 24 heures dans l'enceinte CO_2 avant la première mesure alors que 8 jours sont nécessaires pour celui qui y est resté 2 heures. Cette différence n'est pas significative. En revanche, l'angle de contact se stabilise plus rapidement lorsque la surface a séjourné 24 heures dans l'enceinte CO_2 : au bout de 30 jours contre 42 jours pour l'échantillon resté 2 heures dans l'enceinte CO_2. Aucune mesure n'est faite entre le 30ème et le 42ème jour, donc cette différence peut potentiellement être moins importante. Au bout de 70 jours, l'angle de contact est de 147 ± 3° pour l'échantillon resté 24 heures dans l'enceinte CO_2 et, pour celui qui y a séjourné 2 heures, l'angle de contact est égal à 142 ± 3°. Le fait de rester plus longtemps dans l'enceinte CO_2 avant d'être exposée à l'eau permet donc à la surface d'avoir un angle de contact légèrement plus important (gain de 5°).

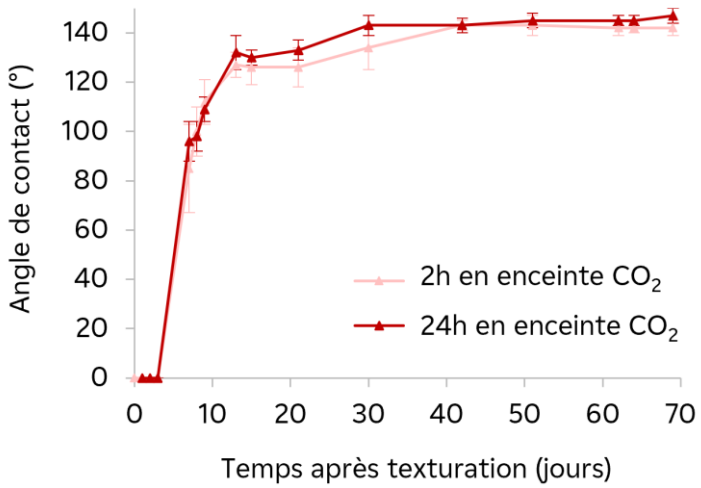


Figure 3.31 *Évolution de l'angle de contact pour des échantillons texturés par des plots carrés à l'air ambiant puis stockés dans l'enceinte CO_2 et pour lesquels la première mesure est faite après une période de 2 heures dans l'enceinte ou 24 heures.*

En ce qui concerne l'hystérèse, la méthode par inclinaison est utilisée et, comme ce que nous avons montré dans les parties précédentes, les gouttes restent accrochées à la surface même lorsqu'elle est inclinée à 90°. Ce sont donc les différences $\theta_{max} - \theta_{min}$ qui sont mesurées au cours du temps et à 90° d'inclinaison de la surface (**Figure 3.32**). Les mesures ne sont faites qu'à partir de J-7 lorsqu'un angle de contact peut être déterminé. Comme pour les angles de contact, les différences $\theta_{max} - \theta_{min}$ augmentent progressivement au cours du temps. Cette évolution est cohérente avec le régime de mouillabilité. Quand la surface est hydrophobe mais dans un régime Wenzel ou intermédiaire avec une pénétration importante de la goutte dans les aspérités, comme démontré dans la partie précédente, la différence $\theta_{max} - \theta_{min}$ est relativement faible puisque la goutte est ancrée profondément et ne peut donc pas se déformer pendant l'inclinaison de la surface. Plus la surface évolue, plus elle est hydrophobe et donc la goutte pénètre potentiellement de moins en moins profondément dans les aspérités ce qui lui permet de se déformer lorsque la surface est inclinée.

Dans le cas de l'échantillon qui a séjourné 24 heures dans l'enceinte CO_2 avant la première mesure, il est possible de distinguer trois paliers : entre J-7 et J-30, l'angle de contact n'est pas stabilisé et $\theta_{max} - \theta_{min}$ vaut 17 ± 3° ; entre J-30 et J-50, l'angle de contact se stabilise et $\theta_{max} - \theta_{min}$ est égal à 29 ± 5° ; après J-50, l'angle de contact est bien stabilisé et $\theta_{max} - \theta_{min}$ vaut 40 ± 1°. Il semble donc que la stabilité de l'angle de contact n'est pas le seul paramètre permettant de déterminer si la surface est chimiquement stable, puisque le comportement de la goutte continue d'évoluer pendant un certain temps après cette stabilisation de l'angle de contact.

Pour l'échantillon resté 2 heures dans l'enceinte CO_2 avant la première mesure, ces paliers

paraissent décalés : entre J-7 et J-30, l'angle de contact n'est pas stabilisé et $\theta_{max} - \theta_{min}$ vaut 18 ± 4° ; entre J-30 et J-60, l'angle de contact se stabilise et $\theta_{max} - \theta_{min}$ est égal à 26 ± 3° ; après J-60, l'angle de contact est bien stabilisé et $\theta_{max} - \theta_{min}$ vaut 33 ± 1°. À partir du moment où l'angle de contact est stabilisé, une baisse de 7° de $\theta_{max} - \theta_{min}$ est constatée par rapport à l'échantillon ayant résidé 24 heures dans l'enceinte CO_2 avant la première mesure.

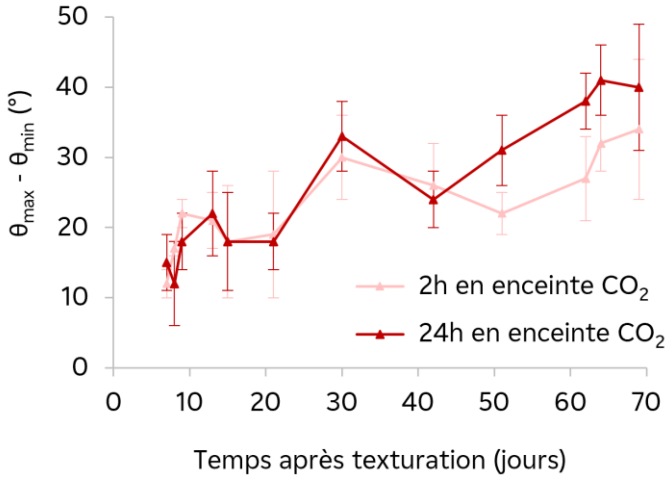


Figure 3.32 *Évolution des valeurs de $\theta_{max} - \theta_{min}$ pour des échantillons texturés par des plots carrés à l'air ambiant puis stockés dans l'enceinte CO_2 et pour lesquels la première mesure est faite après une période de 2 heures dans l'enceinte ou 24 heures.*

Pour conclure, plus l'échantillon reste longtemps dans l'enceinte CO_2 avant d'être exposé à l'eau, plus l'angle de contact ainsi que $\theta_{max} - \theta_{min}$ sont importants. Bien que les gouttes restent accrochées aux surfaces, ces valeurs sont intéressantes car elles suggèrent une surface plus hydrophobe où les gouttes pénètrent moins en profondeur dans les aspérités générées. De plus, l'environnement de stockage des échantillons semble être un paramètre crucial régissant la mouillabilité finale de l'échantillon, particulièrement dans les premières heures suivant la texturation. Des analyses complémentaires, notamment de chimie de surface, seraient nécessaires pour consolider ces résultats.

3.2.2. ÉTUDE DE L'ENVIRONNEMENT DE STOCKAGE SUR L'ÉVOLUTION DE LA MOUILLABILITÉ

Pour étudier l'effet de l'environnement de stockage sur l'évolution de la mouillabilité, deux échantillons sont pris en compte : « 1_5A », stocké à l'air ambiant, et « 1_5M », stocké dans l'enceinte CO_2. La première mesure est faite à J-2 pour l'échantillon « 1_5A » et J-1 pour

« 1_5M », soit après être resté 24 heures dans l'enceinte CO_2. L'évolution de l'angle de contact est beaucoup plus rapide lorsque l'échantillon est stocké à l'air ambiant (**Figure 3.33**). Dès J-2, jour de la première mesure, l'échantillon est hydrophobe avec un angle de contact de 113 ± 10° alors que l'échantillon stocké sous CO_2 est superhydrophile jusqu'à J-3 et atteint 96 ± 8° à J-7. La molécule de CO_2 étant stable [206], son adsorption dissociative semble donc être plus lente que l'adsorption de composés organiques présents dans l'atmosphère. Cela a déjà été montré dans une étude de J. Long *et al.* [98]. Il est nécessaire de rappeler que la première mesure de mouillabilité est faite un jour plus tôt pour l'échantillon stocké dans l'enceinte CO_2. Cette mesure pourrait impacter l'évolution de la mouillabilité. Le graphique en **Figure 3.33** montre que l'échantillon stocké dans l'enceinte CO_2 évolue jusqu'à atteindre des angles de contact très proches de ceux trouvés pour l'échantillon stocké à l'air ambiant dès J-30 : 143 ± 4° (CO_2) et 145 ± 5° (air ambiant). Il existe probablement deux phénomènes en compétition. L'adsorption dissociative du CO_2 qui est plus lente et peut être ralentie, voire momentanément bloquée, lorsque la surface trop réactive est mise en contact avec de l'eau, et l'adsorption de composés organiques de l'atmosphère qui est possible quand l'échantillon est sorti de l'enceinte afin de réaliser ces essais de mouillabilité. Il est à noter qu'il semble que l'adsorption dissociative du CO_2 gouverne majoritairement la transition vers l'hydrophobie d'une surface nouvellement texturée puisque lorsque l'échantillon est dans l'enceinte CO_2, la transition vers l'hydrophobie se fait.

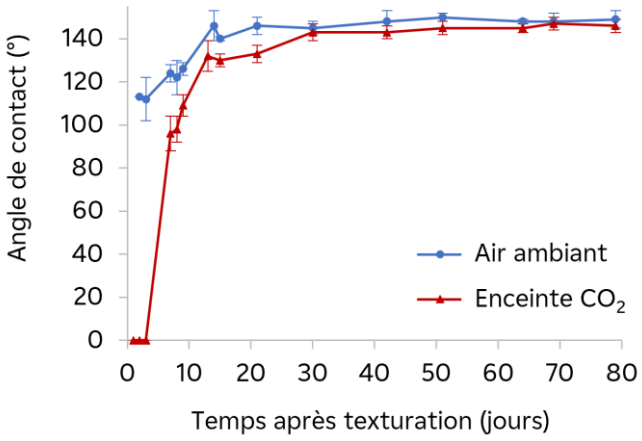


***Figure 3.33** Évolution de l'angle de contact pour des échantillons texturés à l'air ambiant sous forme de plots carrés puis stockés à l'air ambiant ou dans l'enceinte CO_2.*

En ce qui concerne les mesures d'hystérèse, les gouttes déposées restent ancrées même à 90° d'inclinaison de la surface. Les valeurs de $\theta_{max} - \theta_{min}$ mesurées au cours du temps sont globalement très similaires dans les deux cas (**Figure 3.34**). Encore une fois, bien que l'angle de

contact commence à se stabiliser dès J-30 pour l'échantillon stocké à l'air ambiant, $\theta_{max} - \theta_{min}$ continue d'augmenter et semble ne plus évoluer seulement à partir de J-64 pour les deux échantillons. Les valeurs $\theta_{max} - \theta_{min}$ sont plus faibles lorsque l'échantillon est stocké dans l'enceinte CO_2 : 33 ± 1° contre 44 ± 1° pour le stockage à l'air ambiant.

L'hétérogénéité des composés organiques adsorbés et la longueur de leurs chaînes alkyles pourrait expliquer cette différence. En effet, une valeur plus élevée de $\theta_{max} - \theta_{min}$ semble indiquer que les gouttes pénètrent moins en profondeur dans les aspérités de la surface permettant ainsi une déformation plus importante lors de l'inclinaison. Si les composés organiques adsorbés à la surface ont de longues chaînes carbonées, cela pourrait empêcher les gouttes de pénétrer plus en profondeur. Des analyses de chimie de surface seraient nécessaires pour vérifier cette hypothèse.

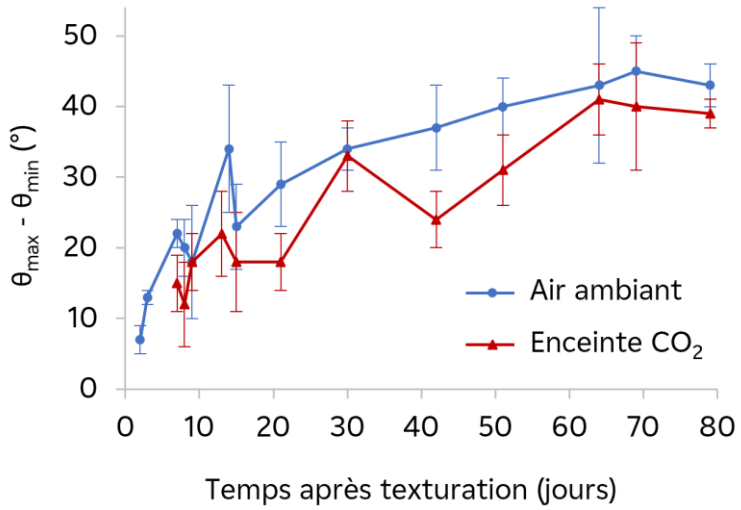


Figure 3.34 *Évolution des valeurs de* $\theta_{max} - \theta_{min}$ *pour des échantillons texturés par des plots carrés à l'air ambiant puis stockés à l'air ambiant ou dans l'enceinte* CO_2.

Pour conclure, le stockage dans l'enceinte CO_2 ne permet pas d'accélérer la transition vers le régime hydrophobe. En revanche, en prenant en compte les écarts-types, les angles de contact stabilisés ainsi que les valeurs $\theta_{max} - \theta_{min}$ sont semblables, peu importe l'environnement de stockage, ce qui tend à confirmer que l'adsorption dissociative du CO_2 gouvernerait majoritairement l'évolution de l'hydrophobie de la surface puisqu'un environnement CO_2 pur permet d'avoir les mêmes propriétés de mouillabilité qu'un échantillon stocké à l'air ambiant.

3.2.3. ÉTUDE DE L'ENVIRONNEMENT DE STOCKAGE SUR LA MOUILLABILITÉ FINALE

Afin d'étudier l'effet de l'environnement de stockage sur la mouillabilité finale, quatre échantillons sont considérés : (1) « 1_5A », stocké à l'air ambiant ; (2) « 1_5M », stocké dans l'enceinte CO_2 et sorti régulièrement pour procéder aux essais de mouillabilité, cet échantillon a donc été en contact avec de l'eau et l'air ambiant pendant son évolution ; (3) « 1_5X », stocké dans l'enceinte CO_2 et sorti trois fois pour réaliser les analyses XPS, cet échantillon a donc été en contact avec l'air ambiant ; (4) « 1_5R », stocké dans l'enceinte CO_2 et sorti uniquement à J-55 pour une analyse XPS et à J-80 pour les essais de mouillabilité, cet échantillon a donc été principalement en contact avec du CO_2 pur pendant son évolution.

D'après la **Figure 3.35 (a)**, l'échantillon ayant l'angle de contact le plus important (154 ± 2°) est celui qui est stocké majoritairement dans l'enceinte CO_2 avec quelques sorties dans l'air ambiant sans être en contact avec de l'eau puisque seuls des essais XPS sont réalisés (1_5X). Le deuxième échantillon ayant l'angle de contact le plus important est celui ayant seulement été exposé au CO_2 de l'enceinte (1_5R). Son angle de contact stabilisé à J-80 est de 150 ± 1°. Ainsi, la présence de CO_2 permet d'atteindre des angles de contact très élevés et la présence de composés organiques permet de les augmenter davantage. Le troisième échantillon est celui stocké à l'air ambiant (1_5A) avec un angle de contact stabilisé de 149 ± 3°. Enfin, l'échantillon 1_5M, stocké dans l'enceinte mais régulièrement sorti pour les essais de mouillabilité, présente l'angle de contact le plus faible (146 ± 3°). Cela est attendu au vu des résultats présentés précédemment où nous avons démontré que procéder à des essais de mouillabilité régulièrement, quand la surface n'est pas chimiquement stable, diminue l'angle de contact stabilisé.

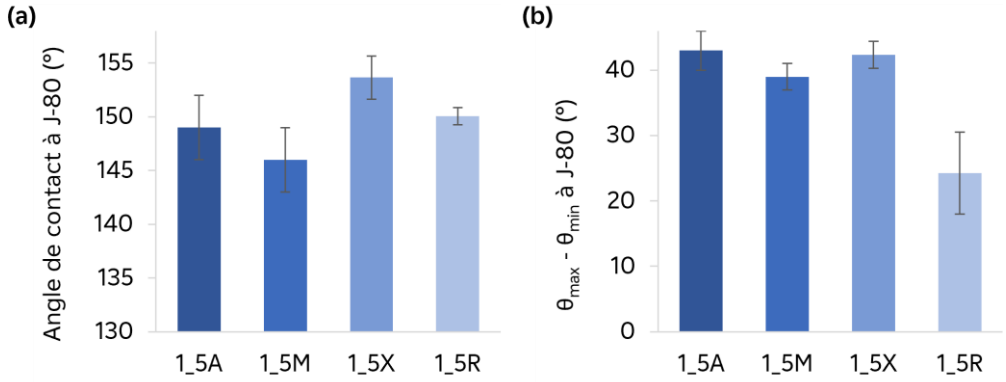


Figure 3.35 (a) *Angles de contact stabilisés à J-80 des échantillons d'acier 316L texturés par des plots carrés à l'air ambiant puis stockés à l'air ambiant (1_5A), stocké dans l'enceinte CO_2 et utilisé pour les essais de mouillabilité dans le temps (1_5M), stocké dans l'enceinte CO_2 et utilisé pour les essais XPS (1_5X), et stocké dans l'enceinte CO_2 de J-0 à J-80 (1_5R) ;* ***(b)*** *leur différence $\theta_{max} - \theta_{min}$ mesurée à 90° d'inclinaison de la surface.*

Lors de l'inclinaison des surfaces, les gouttes restent ancrées, même à 90° d'inclinaison. Ce sont donc les valeurs $\theta_{max} - \theta_{min}$ qui sont mesurées. La **Figure 3.35 (b)** montre que lorsque l'échantillon n'a pas été en contact avec l'air ambiant (1_5R), $\theta_{max} - \theta_{min}$ a une valeur considérablement inférieure aux autres échantillons : 24 ± 6° contre 41 ± 2° pour les échantillons ayant été exposés à l'air ambiant, même pour une courte durée. Cela signifie que les gouttes déposées sur l'échantillon n'ayant jamais été en contact avec l'air ambiant sont bien ancrées et se déforment peu lors de l'inclinaison de la surface.

Il est important de noter que pour l'échantillon stocké à l'air ambiant, « 1_5A », une goutte sur les cinq déposées décroche complètement à 28° d'inclinaison de la surface. L'hystérèse correspondante est de 34°.

Il semble donc que l'adsorption dissociative du CO_2 soit le phénomène principal contribuant à l'hydrophobie de la surface texturée mais l'adsorption de composés organiques joue également un rôle essentiel car elle permet d'atteindre des angles de contact plus élevés et empêche la pénétration des gouttes dans les aspérités, ce qui augmente les valeurs de $\theta_{max} - \theta_{min}$ et permettrait le décrochage des gouttes. Il convient également de souligner que l'hypothèse de la dissociation du CO_2 reste peu probable au vu de l'énergie nécessaire pour dissocier cette molécule et du fait qu'aucune énergie extérieure n'est apportée dans notre cas. L'hypothèse de la longueur des chaînes alkyles permettant de limiter l'ancrage des gouttes peut être vérifié par une analyse XPS.

3.3. ÉTUDE DE LA CHIMIE DE SURFACE

L'étude de la chimie de surface permet de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de son évolution. Des analyses XPS sont effectuées le lendemain de la texturation (J-1) et à J-55 pour l'échantillon « 1_5A », stocké à l'air ambiant, et l'échantillon « 1_5X », stocké dans l'enceinte CO_2. Des mesures sont également enregistrées à J-55 pour l'échantillon « 1_5R » qui est stocké dans l'enceinte CO_2 également.

Des spectres de survols sont enregistrés à J-1 et J-55 afin de déterminer le rapport C/O, les résultats sont rassemblés dans le **Tableau 3.12**. À J-55, les spectres à haute résolution du carbone C1s sont également enregistrés pour retrouver le rapport $C-C/C-O$, les résultats des pourcentages atomiques sont donnés dans le **Tableau 3.13**.

Tableau 3.12 *Pourcentages atomiques (%At) de fer, oxygène, carbone et rapport C/O calculés d'après les spectres de survol à J-1 et J-55 des échantillons texturés puis stockés à l'air ambiant (1_5A), stocké dans l'enceinte CO_2 avec des sorties hors de l'enceinte pendant l'évolution (1_5X) et stocké dans l'enceinte CO_2 pendant toute l'évolution chimique (1_5R).*

%At	316L brut	1_5A J-1	1_5A J-55	1_5X J-1	1_5X J-55	1_5R J-55
Fer	5,3	15,9	8,1	14,9	11,6	13,9
Oxygène	45,2	67,4	47,5	67,6	58,3	58,7
Carbone	49,6	16,7	44,3	17,5	30,1	27,4
Rapport C/O	1,1	0,3	0,9	0,3	0,5	0,5

Tableau 3.13 *Pourcentages atomiques (At%) des différentes liaisons de l'atome de carbone calculés d'après les spectres C1s à J-55 des échantillons texturés puis stockés à l'air ambiant (1_5A), stocké dans l'enceinte CO_2 avec des sorties hors de l'enceinte pendant l'évolution (1_5X) et stocké dans l'enceinte CO_2 pendant toute l'évolution chimique (1_5R).*

Type de liaison	Énergie de liaison (eV)	1_5A	1_5X	1_5R
C-C / C-H	284,8	71,1	70,1	64,4
C-O-C / C-O-H	286	13,8	13,8	16,7
O-C=O / C=O	288	15,1	16,1	18,9
Rapport $C-C/C-O$		2,5	2,3	1,8

Les spectres de survol permettent de constater que le rapport C/O est très faible à J-1 et identique quel que soit l'environnement de stockage des échantillons. Ce rapport à J-55 est plus important lorsque l'échantillon est stocké à l'air ambiant : il vaut 0,9 alors qu'il est égal à

0,5 pour un stockage dans l'enceinte CO_2. L'analyse de mouillabilité de ces deux échantillons a montré peu de différence : les angles de contact ainsi que les valeurs $\theta_{max} - \theta_{min}$ sont très proches dans les deux cas. On peut donc supposer que la quantité relative de carbone plus importante pour l'échantillon stocké à l'air ambiant peut provenir des chaînes alkyles des composés organiques adsorbés à la surface.
Les spectres à haute résolution du carbone montrent également que plus la surface est exposée à l'air ambiant pendant son évolution, plus le taux de liaisons apolaires C-C et C-H est important. Cela pourrait donc confirmer la présence des longues chaînes alkyles des composés organiques adsorbés à la surface. En revanche, ce n'est pas la surface présentant un rapport $C-C/C-O$ le plus important qui a l'angle de contact le plus élevé comme ce que nous avons montré précédemment et ce qui a pu être rapporté dans la littérature [205]. De plus, l'échantillon stocké dans l'enceinte et sorti quelques fois a un rapport $C-C/C-O$ qui est similaire à l'échantillon stocké à l'air ambiant. Il semble donc qu'un temps relativement court en contact avec les composés organiques de l'air ambiant soit suffisant pour améliorer l'hydrophobie de la surface.

Les mécanismes mis en jeu dans l'évolution de la chimie de surface sont complexes. Lorsqu'un échantillon est stocké à l'air ambiant, il va y avoir une compétition entre l'adsorption dissociative du CO_2, de l'eau et l'adsorption de composés organiques. L'adsorption dissociative de l'eau présente dans l'atmosphère va former des ions H^+ et OH^- n'améliorant pas l'hydrophobie mais pouvant aider à l'adsorption de composés organiques. En effet, une étude de F. H. Rajab *et al.* [207] a montré que la densité des groupes hydroxyles augmente l'adsorption des composés carbonés avec le temps, ce qui est favorable à l'hydrophobie. Toutefois, cette adsorption dissociative de l'eau peut entraîner la formation de structures complexes plutôt hydrophiles empêchant la surface de réagir avec des composés favorables à l'hydrophobie [204]. Enfin, la présence de longues chaînes carbonées semble défavoriser l'ancrage des gouttes à la surface. Des analyses plus poussées seraient nécessaires pour appuyer ces résultats.

Ces études de la chimie de surface confirment l'importance du CO_2 et de son adsorption dissociative dans l'hydrophobie de la surface mais également la nécessité des composés organiques présents dans l'air ambiant.

4. SYNTHÈSE DU CHAPITRE

Dans ce chapitre, trois études sont menées afin d'étudier différents paramètres pouvant accélérer la transition de l'hydrophilie vers l'hydrophobie des surfaces texturées par laser femtoseconde.

La première étude concerne l'effet de la fluence. Nous avons vu que la fluence a un effet considérable sur la topographie produite et particulièrement sur l'échelle nanométrique. Dans le cas de l'irradiation du sommet des plots, une fluence supérieure au seuil d'ablation provoque une explosion de phase. Trois impacts laser à une fluence relativement faible (jusqu'à 0,50 J/cm^2 en considérant les autres paramètres laser de cette étude) permettent d'obtenir des ripples, mais une fluence plus élevée peut entraîner la fusion de matière qui se réorganise chaotiquement en ayant un aspect lisse et en perdant une grande partie de l'échelle nanométrique au profit de structures de l'ordre du micromètre. Lors d'un surfaçage homogène, ce phénomène d'explosion de phase n'est pas constaté bien que tous les paramètres laser soient identiques, à l'exception du recouvrement du faisceau laser. On peut supposer que le fait d'avoir une distribution en énergie plus homogène sur la surface permet d'éviter ce phénomène. Toutefois, dans ce cas, l'augmentation de la fluence entraîne une rugosité accrue permettant l'augmentation de l'aire surfacique. Enfin, le protocole laser élaboré pour la texturation d'un réseau carré de plots micrométriques permet de générer une surface présentant une rugosité multi-échelle comme ce que l'on peut retrouver dans les végétaux tels que l'Euphorbe ou le Lotus. L'effet de la fluence sur la topographie de ce réseau paraît moindre puisque l'échelle micrométrique est fixée et l'évolution de la fluence n'impacte quasiment exclusivement que l'échelle nanométrique. Ce protocole permet donc l'étude de l'effet de la fluence sur le mouillage en gardant une topographie similaire.

Cet effet de la fluence sur le mouillage n'est pas le même selon les topographies générées. Lorsque des impacts laser sont faits avec un faible recouvrement (surfaçage non homogène), l'effet de la fluence n'est pas évident et les surfaces n'atteignent pas l'hydrophobie. Dans le cas d'un surfaçage homogène et la formation de ripples sur la surface, l'augmentation de la fluence ralentit l'évolution des angles de contact vers l'hydrophobie. Cet effet a déjà été rapporté dans la littérature. En revanche, l'augmentation de la fluence dans le cas de la texturation d'un réseau carré de plots carrés micrométriques conduit à une accélération de l'évolution des angles de contact. Il semble que cela soit le cas dès qu'une échelle micrométrique importante est présente.

Avec la deuxième étude sur l'effet de l'environnement de texturation, nous avons vu que

texturer sous un flux de CO_2 ne change pas la morphologie des texturations générées par laser femtoseconde. L'utilisation de CO_2 pendant le processus laser ne permet pas d'obtenir des angles de contact stabilisés plus élevés. De plus, les effets du mouillage réguliers sur la chimie de surface, lorsque celle-ci n'est pas stabilisée, sont démontrés : le mouillage provoque la dissociation des molécules H_2O en OH^- et H^+ rendant impossible l'adsorption de molécules nécessaires pour atteindre des angles de contact encore plus élevés. Il est également prouvé que le flux de CO_2 semble minimiser l'effet des mesures régulières de mouillage en rendant inactifs les sites les plus réactifs de la surface juste après ou même pendant le traitement laser. Cela explique pourquoi la transition entre les régimes hydrophile et hydrophobe est observée plus tôt lorsque l'échantillon est texturé sous un flux de CO_2.
Enfin, cette étude permet de révéler que les gouttes déposées sur les surfaces texturées par des plots carrés ayant une largeur de 10 µm, une hauteur de 20 µm et un espacement entre deux plots de 20 µm sont dans un régime intermédiaire et ne pénètrent pas en profondeur dans les aspérités créées.

La troisième étude consacrée à l'effet de l'environnement de stockage a pu mettre en lumière les mécanismes complexes d'évolution de la chimie de surface après texturation en régime femtoseconde. Il y a une compétition entre l'adsorption dissociative du dioxyde de carbone, de l'eau et de l'adsorption de composés organiques. Toutefois, il semble que ce soit l'adsorption dissociative du CO_2 qui contribue le plus à l'hydrophobie de la surface. L'adsorption de composés organiques est également essentielle pour obtenir des hystérèses faibles. Cela pourrait être expliqué par leurs chaînes carbonées plus ou moins longues qui permettraient d'empêcher l'ancrage de la goutte.

CHAPITRE 4 - OPTIMISATION DE LA TOPOGRAPHIE

Après avoir étudié plusieurs paramètres pouvant potentiellement accélérer la transition de l'hydrophilie vers l'hydrophobie, ce chapitre se consacre aux différents motifs qu'il est pertinent de texturer. Le but est d'obtenir une surface superhydrophobe avec déperlance des gouttes, ce qui n'a pas été observé dans les différentes études présentées précédemment. Ce chapitre est divisé en deux parties, chacune concerne un matériau : la première porte sur l'acier 316L et la seconde sur l'aluminium. L'acier 316L est le matériau le plus étudié dans ces travaux de thèse. Parmi les différents motifs texturés, deux sont particulièrement intéressants et permettent d'avoir une surface déperlante : la texturation de plots en réseau hexagonal et la texturation de plots avec des largeurs de rainures différentes et inspirées de la morphologie de la feuille de lotus. Ils sont ainsi abordés dans cette première partie. En parallèle, l'influence du volume de la goutte sur les propriétés de mouillabilité est étudiée. Dans un second temps, l'aluminium est également texturé par des plots en réseau carré et en réseau hexagonal. Les résultats sont comparés à ceux obtenus pour ces mêmes texturations sur l'acier 316L.

SOMMAIRE DU CHAPITRE 4

1. ACIER 316L.....169

1.1. Texturation de plots en réseau hexagonal.....169

1.1.1. Échantillons étudiés.....169

1.1.2. Analyse de la topographie.....169

1.1.3. Analyse de la mouillabilité.....172

1.1.4. Comparaison avec le réseau carré.....174

1.1.5. Influence du volume de la goutte pour les essais de mouillabilité.....175

1.2. Inspiration de la feuille de lotus – Étude de la largeur des rainures sur les propriétés de mouillabilité.....177

1.2.1. Échantillons étudiés.....177

1.2.2. Analyse de la topographie.....179

1.2.3. Analyse de la mouillabilité.....181

2. ALUMINIUM.....183

2.1. Échantillons étudiés.....183

2.2. Texturation de plots en réseau carré.....183

2.2.1. Analyse de la topographie.....183

2.2.2. Analyse de la mouillabilité.....185

2.3. Texturation de plots en réseau hexagonal.....186

2.3.1. Analyse de la topographie.....186

2.3.2. Analyse de la mouillabilité.....188

2.4. Comparaison avec l'acier 316L.....189

3. SYNTHÈSE DU CHAPITRE.....191

1. ACIER 316L

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que texturer l'acier 316L par des plots de 10 µm de largeur, 20 µm de hauteur avec un espacement de 20 µm entre deux plots et en réseau carré ne permettait pas d'obtenir une surface superhydrophobe avec déperlance des gouttes. Comme nous l'avons expliqué précédemment, ce type de motifs est inspiré des morphologies que l'on peut retrouver dans la nature. Toutefois, le réseau carré est une version très simplifiée de ces morphologies et les plots présents sur les végétaux sont plutôt disposés aléatoirement sur la surface avec des espacements différents entre chaque plot. C'est pourquoi, dans un premier temps, des plots en réseau hexagonal sont texturés et leur caractère hydrophobe est analysé. De plus, les applications visées par ces travaux mettent en jeu des volumes d'eau conséquents et non pas des gouttes de 3 µL. Ainsi, la dépendance de la mouillabilité par rapport au volume d'eau des gouttes déposées est également étudiée.

1.1. TEXTURATION DE PLOTS EN RÉSEAU HEXAGONAL

1.1.1. ÉCHANTILLONS ÉTUDIÉS

Pour cette partie, les échantillons étudiés sont en acier 316L de 20 x 10 x 2 mm comme décrits dans la section 1.1.1. du chapitre 2. Cinq échantillons sont texturés par des plots de forme losange dans un réseau hexagonal puis, pour tous les échantillons sauf un, le sommet des plots est irradié à différentes fluences (2,0 ; 4,0 ; 8,1 et 9,8 J/cm^2). Le protocole de texturation est détaillé dans la section 1.2.4. du chapitre 2. L'échantillon n'étant pas concerné par l'irradiation du sommet des plots est référencé « sans irradiation du sommet des plots ». Les autres échantillons sont référencés selon la fluence utilisée pour irradier le sommet des plots.
Cette série d'échantillons est texturée sous flux de CO_2 (voir la section 1.2.1. du chapitre 2 pour le détail du protocole) puis stockée à l'air ambiant. Après texturation, les échantillons sont soufflés à l'azote mais aucun nettoyage n'est réalisé.

1.1.2. ANALYSE DE LA TOPOGRAPHIE

L'observation visuelle par MEB (**Figure 4.1**) montre que les texturations sont homogènes et que les plots sont bien organisés en maille hexagonale. Leur sommet a une forme losange. Tout comme les échantillons texturés en réseau carré, même lorsque le faisceau laser n'irradie pas le sommet des plots, toute la surface est vue par le laser. Celle-ci est entièrement recouverte de ripples. Quand la fluence est augmentée, ces ripples disparaissent progressivement au profit

de zones plus lisses qui commencent à apparaître sur le sommet des plots puis au niveau des pentes et rainures. Un phénomène similaire est observé lors de la texturation en réseau carré, les explications sont données en section 1.2.1. du chapitre 3.

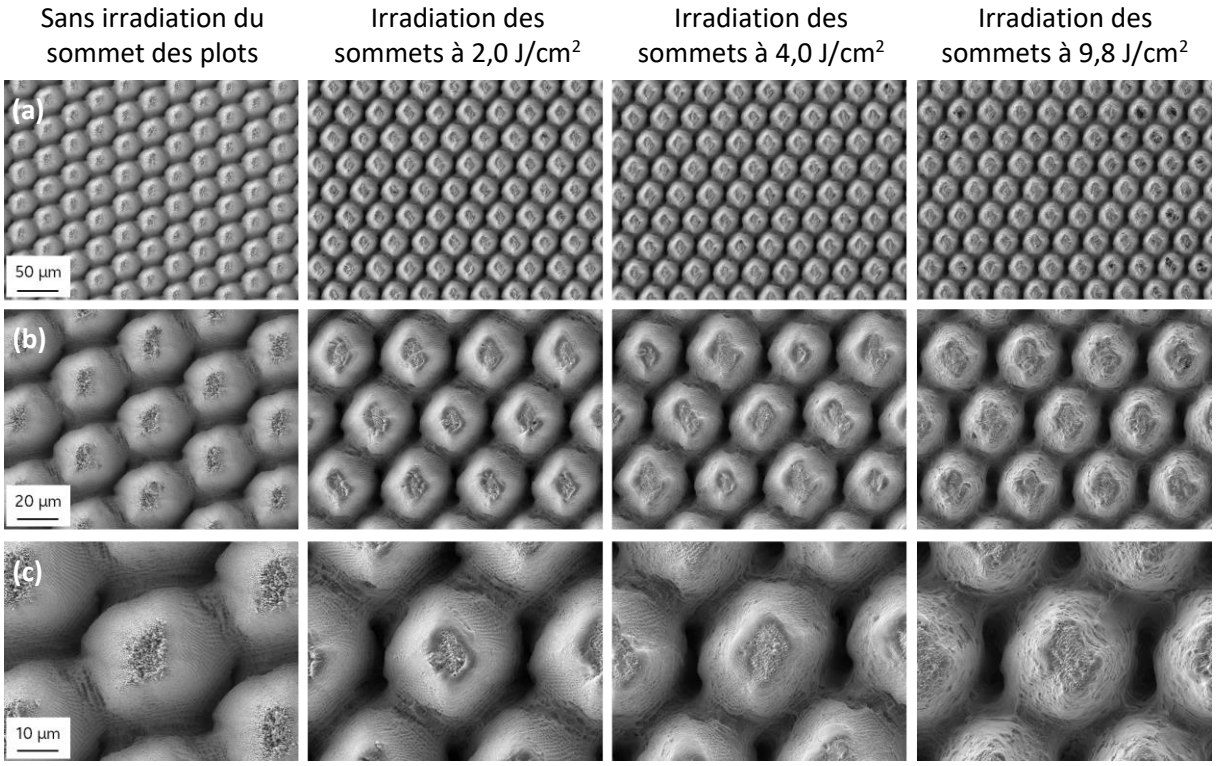


Figure 4.1 *Images MEB des échantillons texturés par des plots de forme losange en réseau hexagonal avec irradiation du sommet des plots à différentes fluences à différents grossissements :* ***(a)*** *x800 ;* ***(b)*** *x2000 ;* ***(c)*** *x4000.*

Les plots étant de forme losange et non pas carrée, plusieurs orientations de profils sont à prendre en compte afin de déterminer leurs dimensions. La **Figure 4.2** rassemble les données topographiques obtenues par microscopie interférométrique. Lorsque la fluence est augmentée pour irradier le sommet des plots, la largeur des plots augmente, quelle que soit l'orientation du profil. Dans le sens n°1, la largeur des plots passe de 16,0 ± 0,3 µm à 17,1 ± 0,5 µm. L'augmentation est plus significative dans le sens n°2 : la largeur des plots est de 16,0 ± 0,7 µm pour l'échantillon sans irradiation du sommet des plots et augmente à 19,6 ± 0,6 µm pour celui dont le sommet des plots est irradié à 9,8 J/cm^2. Cette augmentation est d'autant plus importante dans le sens n°3 : la largeur est de 19,4 ± 1,0 µm quand le sommet n'est pas irradié alors qu'elle est de 25,3 ± 0,5 µm pour une irradiation du sommet des plots à 9,8 J/cm^2. En parallèle, l'espacement entre deux plots diminue.

Ce phénomène a déjà été observé lors de la texturation des plots en réseau carré sur l'acier 316L (section 1.2. du chapitre 3) et il est dû à la forme gaussienne du faisceau utilisé pour les

texturations. En ce qui concerne la hauteur des plots, celle-ci devrait diminuer avec l'augmentation de la fluence puisqu'une quantité plus importante de matière est ablatée. Cependant, on constate que la hauteur des plots augmente dans les sens n°1 et n°3. Cette hauteur correspond à celle au niveau de l'intersection des chemins du faisceau laser, elle est donc quasiment deux fois plus importante que celle mesurée dans le sens n°2. Une raison possible à cette augmentation est que le faisceau laser n'impacte peut-être pas parfaitement le sommet des plots, mais plutôt les rainures et intersections. Ainsi, le sommet du plot n'est pas ablaté, donc sa hauteur ne diminue pas. Au contraire, l'impact du faisceau au niveau des rainures et intersections permet d'ablater davantage de matière contribuant ainsi à l'augmentation de la hauteur du plot.

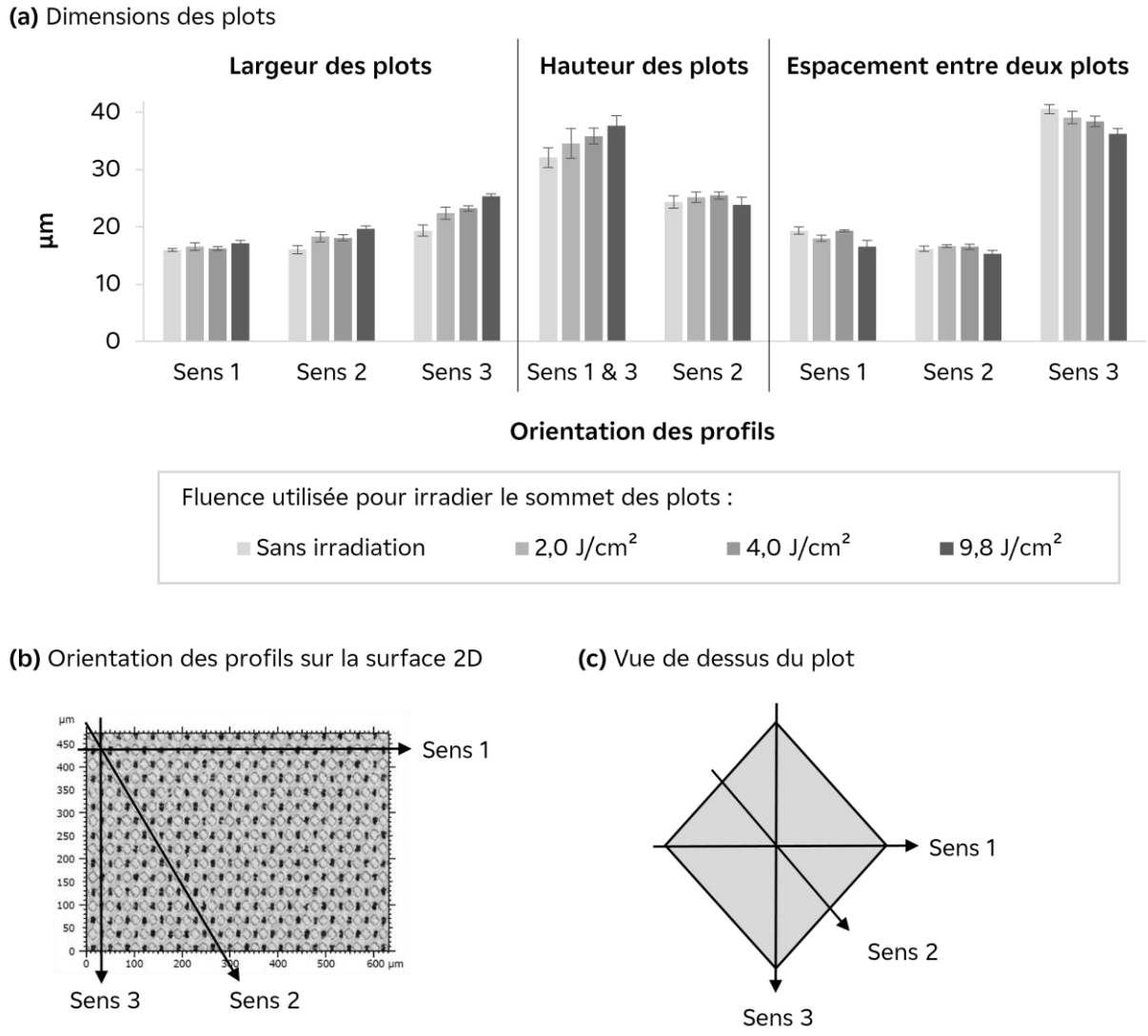


Figure 4.2 Résultats de l'analyse topographique obtenus par interférométrie : (a) Dimensions des plots selon l'orientation des profils ; (b) Orientations des profils utilisés pour déterminer les dimensions ; (c) Vue de dessus d'un plot.

1.1.3. ANALYSE DE LA MOUILLABILITÉ

L'évolution de l'angle de contact n'est pas faite pour ces échantillons. Les essais de mouillabilité sont réalisés 40 jours après texturation (J-40) afin d'avoir une surface supposée stable chimiquement mais aussi 195 et 252 jours après texturation (J-195 et J-252) pour s'assurer de cette stabilité. Les valeurs illustrées en **Figure 4.3** montrent que tous les échantillons ont une valeur d'angle de contact largement supérieure à celle de l'acier 316L brut (76°). À J-40, l'angle de contact diminue quand la fluence est augmentée lors de l'irradiation du sommet des plots. Lorsque le sommet des plots n'est pas irradié, l'angle de contact vaut 147 ± 2° alors qu'il est égal à 137 ± 1° pour l'échantillon avec une irradiation du sommet des plots à 9,8 J/cm². À J-195, l'angle de contact est inchangé pour l'échantillon sans irradiation sur le sommet des plots, signifiant que la surface est déjà chimiquement stable du point de vue de l'angle de contact. En revanche, pour tous les autres échantillons, l'angle de contact augmente jusqu'à atteindre environ 144°, quelle que soit la fluence utilisée pour irradier le sommet des plots. Ainsi, plus cette fluence est élevée, plus l'augmentation de l'angle de contact est importante entre J-40 et J-195 ce qui semble indiquer qu'à fluence élevée, l'évolution de l'angle de contact est plus lente. Ce résultat est contraire à ce qui a été observé pour les échantillons texturés par des plots carrés en réseau carré (section 1.3.3. du chapitre 3) et peut, probablement, être expliqué par le fait qu'ici le suivi régulier du mouillage n'est pas fait. Or, nous avons vu que ce suivi perturbe l'évolution de la chimie de surface. À J-252, les angles de contacts sont similaires à ceux mesurés à J-195 pour tous les échantillons.

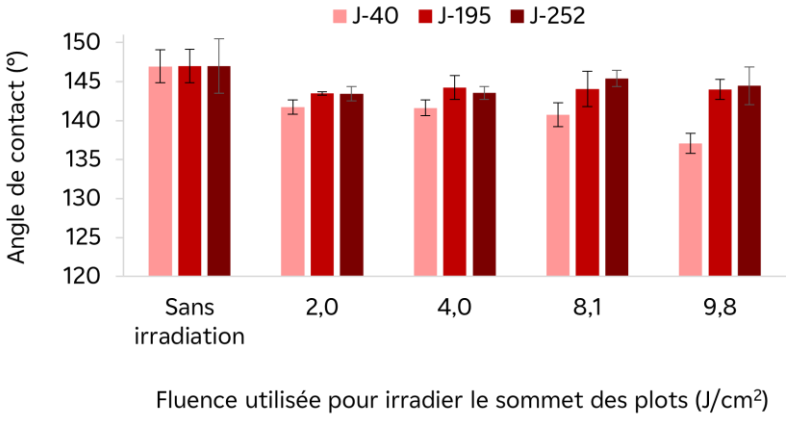


Figure 4.3 *Angles de contact mesurés sur des échantillons texturés par des plots de forme losange en réseau hexagonal avec irradiation du sommet des plots à différentes fluences. Les mesures sont faites 40, 195 et 252 jours après texturation (J-40, J-195, J-252).*

L'hystérèse est également déterminée à J-40 et J-195 en utilisant la méthode par inclinaison. À J-40, toutes les gouttes déposées sur les échantillons pour lesquels le sommet des plots est

irradié restent accrochées à la surface à 90° d'inclinaison. Les valeurs $\theta_{max} - \theta_{min}$ calculées sont très similaires et égales à 22° en moyenne. Les gouttes déposées sur l'échantillon sans irradiation sur le sommet des plots décrochent à environ 83° d'inclinaison de la surface. Dans ce cas, l'hystérèse $\theta_{avancée} - \theta_{reculée}$ vaut 26°. À J-195, le comportement est identique mais les valeurs de $\theta_{max} - \theta_{min}$ évoluent : plus la fluence est élevée, plus $\theta_{max} - \theta_{min}$ est faible (**Tableau 4.1**). Pour l'échantillon sans irradiation sur le sommet des plots, les gouttes décrochent à des angles d'inclinaison plus faibles (21° et 38°) mais l'hystérèse reste la même : 28 ± 3°.

Tableau 4.1 *Valeurs de $\theta_{max} - \theta_{min}$ obtenues à J-40 et J-195 et d'hystérèses obtenues avec la méthode injection/retrait à J-252 pour des échantillons texturés par des plots de forme losange en réseau hexagonal avec irradiation du sommet des plots à différentes fluences. α correspond à l'angle d'inclinaison de la surface.*

Fluence pour irradier le sommet des plots (J/cm^2)	$\theta_{max} - \theta_{min}$ à 90° d'inclinaison de la surface (°)		Hystérèse méthode injection/retrait (°)
	J-40	J-195	J-252
Sans irradiation du sommet des plots	$\theta_{avancée} - \theta_{reculée}$ = 26° avec α = 83°	$\theta_{avancée} - \theta_{reculée}$ = 28 ± 3° avec α = 21° et 38°	22 ± 4
2,0	21 ± 1	42 ± 6	20 ± 5
4,0	20 ± 3	37 ± 0	24 ± 5
8,1	24 ± 4	21 ± 0	25 ± 5
9,8	23 ± 4	19 ± 0	39 ± 9

Ces résultats, notamment ceux de l'échantillon sans irradiation du sommet des plots, confirment que l'hystérèse continue d'évoluer avec le temps et des résultats similaires ont également été rapportés [208].

La méthode par injection et retrait de liquide est également utilisée afin de pouvoir déterminer l'hystérèse des échantillons lorsque les gouttes restent ancrées à leur surface. Les mesures sont faites à J-252 (**Tableau 4.1**). L'augmentation de la fluence entraîne des hystérèses plus importantes. Cela est cohérent avec les résultats obtenus par la méthode d'inclinaison. En effet, avec cette méthode nous avons montré que des valeurs plus faibles de $\theta_{max} - \theta_{min}$ sont trouvées, ce qui implique une déformation moins importante des gouttes avec l'inclinaison de la surface et ainsi un meilleur ancrage de celles-ci dans les aspérités. Il est donc attendu d'avoir des valeurs d'hystérèse plus élevées lorsque la fluence est augmentée puisque les gouttes sont ancrées plus profondément. On note également que, pour l'échantillon sans irradiation sur le sommet des plots, la valeur d'hystérèse trouvée avec la méthode injection et retrait de liquide

(22 ± 4°) est proche de celle mesurée en utilisant la méthode par inclinaison (28 ± 3°). La différence peut être due à l'interaction entre l'aiguille et la goutte [14].

1.1.4. COMPARAISON AVEC LE RÉSEAU CARRÉ

Bien que la forme des plots ne soit pas identique lorsqu'ils sont organisés en réseau carré ou en réseau hexagonal, il peut être intéressant de comparer la mouillabilité de ces deux types de surface puisque des paramètres laser similaires sont utilisés et des rapports d'aspect identiques sont obtenus. Le **Tableau 4.2** rassemble ces données et on peut noter que les angles de contact sont plus importants dans le cas du réseau hexagonal avec un gain d'environ 10°, quelle que soit la fluence utilisée pour irradier le sommet des plots. Lors de l'inclinaison de la surface, le comportement des gouttes déposées n'est pas tout à fait identique non plus. Pour le réseau carré, les gouttes sont très peu déformées lorsque la surface est inclinée à 90° puisque des valeurs autour de 10° sont obtenues pour $\theta_{max} - \theta_{min}$. Dans le cas du réseau hexagonal, ces valeurs sont plus élevées et comprises entre 19° et 37° selon la fluence utilisée pour irradier le sommet des plots. De plus, les hystérèses sont significativement différentes avec une diminution de près de 80° en faveur du réseau hexagonal. Il semble donc que le réseau hexagonal permette d'obtenir des surfaces superhydrophobes avec, dans le meilleur des cas, des angles de contact allant jusqu'à 147° et une hystérèse d'environ 22°. En gardant des rapports d'aspects similaires, la mouillabilité de la surface peut donc être considérablement différente selon la forme et l'arrangement des plots texturés.

Tableau 4.2 *Résultats des essais de mouillabilité des échantillons d'acier 316L sur lesquels des plots sont texturés en réseau carré ou en réseau hexagonal sous un flux de CO_2.*

Fluence pour irradier le sommet des plots (J/cm²)	Angle de contact à J-252 (°)		$\theta_{max} - \theta_{min}$ avec une surface inclinée à 90° (°)		Hystérèse méthode injection/retrait (°)	
	Réseau carré	Réseau hexagonal	Réseau carré	Réseau hexagonal	Réseau carré	Réseau hexagonal
Sans irradiation	139 ± 2	147 ± 3	10 ± 2	n.a.(2)	110 ± 1	22 ± 4
4,0	131 ± 2	144 ± 1	11 ± 5	37	n.m.(3)	24 ± 5
8,1	132 ± 2	145 ± 1	8 ± 4	21	n.m.(3)	25 ± 5
9,8	132 ± 2(1)	144 ± 2	9 ± 2(1)	19	n.m.(3)	39 ± 9(1)

(1)Pour cet échantillon, la fluence est de 10,0 J/cm² et non pas 9,8 J/cm².
(2)n.a. : non applicable, les gouttes ne restent pas ancrées à la surface à 90° d'inclinaison.
(3)n.m. : non mesuré, la méthode injection/retrait n'est pas utilisée pour ces échantillons mais des résultats similaires à l'échantillon sans irradiation sur le sommet des plots sont attendus.

Les meilleures performances en matière d'hydrophobie observées sur les échantillons texturés par un réseau hexagonal de plots par rapport à la texturation d'un réseau carré peuvent s'expliquer par la pression de Laplace. Les pentes des plots sont similaires dans les deux réseaux, cependant les plots sont plus larges dans le cas du réseau hexagonal ce qui contribue à diminuer la largeur des rainures entre deux plots. Ainsi, le rayon de courbure r est plus petit et ΔP augmente, stabilisant ainsi la goutte en régime Cassie-Baxter.

1.1.5. INFLUENCE DU VOLUME DE LA GOUTTE POUR LES ESSAIS DE MOUILLABILITÉ

Jusqu'à maintenant, les essais de mouillabilité sont réalisés avec des gouttes d'eau distillée de 3 µL. Toutefois, les applications visées par ces travaux de thèse concernent des volumes d'eau beaucoup plus importants. De plus, plusieurs études ont montré que suivant le volume de la goutte déposée les valeurs d'angles de contact peuvent varier [209,210]. Dans cette étude, trois volumes sont testés : 3 µL, 6 µL et 9 µL. Les angles de contact sont mesurés ainsi que les hystérèses en utilisant la méthode d'inclinaison de la surface à J-195.

Le graphique en **Figure 4.4** illustre un comportement particulier de l'angle de contact en fonction du volume d'eau utilisée. Pour l'échantillon sur lequel le sommet des plots n'est pas irradié, l'angle de contact augmente avec le volume de la goutte déposée : pour un volume de 3 µL, l'angle de contact est égal à 147 ± 2°, puis une valeur de 150 ± 0° est trouvée à 6 µL et enfin l'angle de contact monte jusqu'à 155 ± 0° pour un volume de 9 µL.
Pour les autres échantillons, l'angle de contact avec une goutte de 9 µL est également plus important que celui mesuré avec une goutte de 3 µL et 6 µL. Des résultats semblables peuvent être trouvés dans la littérature où les auteurs rapportent que, lorsque le volume de la goutte augmente, l'angle de contact augmente également [211] mais aussi qu'un volume de goutte moins important favoriserait la transition vers le régime de Wenzel, d'où les angles plus faibles obtenus [212].
En revanche, pour les gouttes de 6 µL, l'angle de contact diminue et est le plus faible obtenu. Dans une étude de X. Zhang *et al.* [209], des plots sont générés par micro-fraisage sur de l'aluminium. Ils observent une dynamique particulière avec l'augmentation du volume des gouttes. Entre 1 µL et 3 µL, l'angle de contact augmente pour atteindre une valeur maximale avant de diminuer pour des volumes compris entre 4 µL et 6 µL. En dessous de 3 µL, la densité

de plots n'est pas suffisante pour soutenir la goutte qui peut ainsi pénétrer dans les aspérités, d'où les valeurs d'angles de contact réduites. Au-dessus de 3 µL, la baisse d'angle de contact est attribuée aux vibrations externes et à la gravité poussant la goutte à s'infiltrer entre les plots. Dans notre cas, la baisse des angles de contact pour un volume de 6 µL ne peut pas être expliquée par la gravité car cela ne serait pas cohérent avec l'augmentation des valeurs pour un volume de 9 µL. Ces résultats sont obtenus à partir du dépôt de deux gouttes seulement sur les surfaces texturées. Il conviendrait donc de répéter ces mesures pour s'assurer de la répétabilité des résultats. Dans l'optique où ces tendances seraient également observées, la densité de plots sous les gouttes déposées peut être une piste d'explication. On pourrait émettre l'hypothèse qu'une goutte de 6 µL a un diamètre de base critique qui impliquerait que la ligne triple ne repose pas systématiquement sur des plots mais aussi au niveau des rainures provoquant ainsi l'infiltration de la goutte dans les aspérités. Dans le graphique de la **Figure 4.4**, les écarts-types relativement importants pour un volume d'eau de 6 µL tendent à confirmer cette hypothèse mais d'autres essais restent nécessaires pour le prouver.

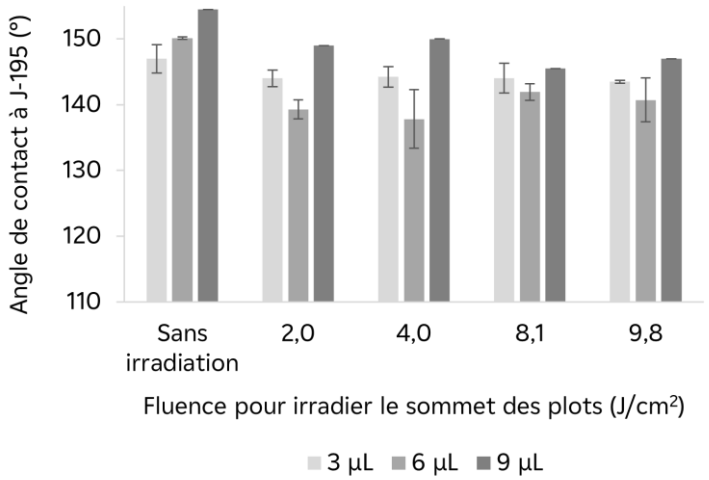


***Figure 4.4** Angles de contact mesurés avec différents volumes de goutte (3 µL, 6 µL et 9 µL) à J-195 sur les échantillons d'acier 316L sur lesquels des plots sont texturés en réseau hexagonal.*

En ce qui concerne les mesures d'hystérèse, les résultats obtenus avec la méthode d'inclinaison de la surface sont rassemblés dans le **Tableau 4.3**. Il est intéressant de noter que lorsque les gouttes ont un volume de 3 µL et 6 µL, elles décrochent totalement de la surface seulement pour un échantillon : celui pour lequel le sommet des plots n'est pas irradié. Pour cet échantillon, on remarque aussi que les gouttes décrochent à des angles d'inclinaison de plus en plus faibles avec l'augmentation de leur volume. Cela peut être expliqué par la gravité. Le poids des gouttes est plus important, elles auront donc tendance à se décrocher plus

facilement de la surface, tant que l'hydrophobie de la surface est suffisamment robuste pour empêcher l'infiltration des gouttes dans les texturations sous l'effet de leur poids. On note également que les hystérèses correspondantes sont du même ordre de grandeur. Toutefois, une légère baisse de 3° est observée pour des gouttes de 9 µL.

Pour des gouttes de 9 µL, quel que soit l'échantillon, les gouttes décrochent totalement de la surface à des angles d'inclinaison différents. Plus la fluence utilisée pour irradier le sommet des plots est importante, plus les gouttes décrochent tardivement : à 49° d'inclinaison dans le cas d'une fluence de 2,0 J/cm^2 et à 71° d'inclinaison pour une fluence de 9,8 J/cm^2. Les hystérèses de ces échantillons sont relativement proches et comprises entre 45 et 55° environ. Cette valeur est beaucoup plus importante que dans le cas de l'échantillon sans irradiation sur le sommet des plots avec un écart d'environ 25°. La cause peut être la présence de zones lisses qui provoque un ancrage plus en profondeur des gouttes, augmentant ainsi les hystérèses.

Tableau 4.3 *Angle de décrochage et hystérèse des gouttes de différents volumes (3 µL, 6 µL et 9 µL) déposées sur des échantillons d'acier 316L texturés par des plots de forme losange en réseau hexagonal avec irradiation du sommet des plots à différentes fluences.*

Fluence pour irradier le sommet des plots (J/cm^2)	Angle d'inclinaison α (°)			Hystérèse à l'angle α (°)		
	3 µL	6 µL	9 µL	3 µL	6 µL	9 µL
Sans irradiation	21	16	13	26	25	22
2,0	n.a.	n.a.	49	n.a.	n.a.	56
4,0	n.a.	n.a.	52	n.a.	n.a.	44
8,1	n.a.	n.a.	56	n.a.	n.a.	55
9,8	n.a.	n.a.	71	n.a.	n.a.	54

n.a. : aucun décrochage total des gouttes n'est observé.

1.2. INSPIRATION DE LA FEUILLE DE LOTUS – ÉTUDE DE LA LARGEUR DES RAINURES SUR LES PROPRIÉTÉS DE MOUILLABILITÉ

1.2.1. ÉCHANTILLONS ÉTUDIÉS

Pour cette partie, les échantillons étudiés sont en acier 316L de 20 x 10 x 2 mm comme décrits dans la section 1.1.1. du chapitre 2. Trois échantillons sont texturés par des plots de forme losange dans un réseau hexagonal. Les dimensions des plots ne sont pas les mêmes que dans les études précédentes mais conservent le même rapport d'aspect. Ils ont une largeur de 30 µm, une hauteur de 60 µm et trois largeurs de rainures, correspondant à l'espacement entre

deux plots, sont étudiées : 60 µm, 120 µm et 200 µm. Les paramètres laser diffèrent également, ils sont spécifiés dans le **Tableau 4.4**. Le chemin laser est similaire à celui détaillé dans la section 1.2.4. du chapitre 2. Afin d'augmenter la largeur des rainures en conservant un diamètre de faisceau identique, chaque rainure correspond en réalité à trois ou cinq passages de faisceau laser rapprochés comme l'illustre la **Figure 4.5**.

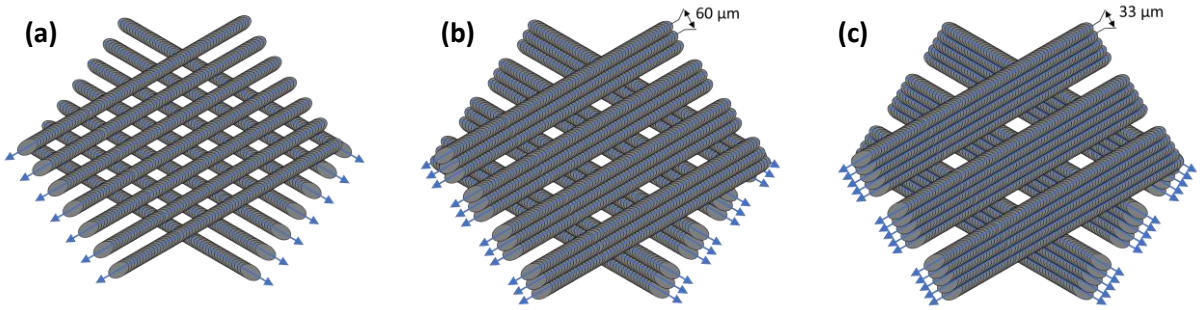


Figure 4.5 *Schéma représentant le balayage du faisceau laser pour texturer un réseau hexagonal de plots micrométriques avec des largeurs de rainures différentes en conservant le même diamètre du faisceau laser :* ***(a)*** *60 µm ;* ***(b)*** *120 µm ;* ***(c)*** *200 µm.*

Tableau 4.4 *Paramètres laser pour la texturation de plots carrés en réseau hexagonal.*

Longueur d'onde (nm)	1030
Durée impulsion (fs)	500
Vitesse de balayage (m/s)	1,625
Fréquence (kHz)	325
Puissance moyenne (W)	4,85
Fluence (J/cm^2)	0,39
Diamètre faisceau (µm)	70
Focale (mm)	170
Nombre de passages	180 pour les rainures de 60 µm 130 pour les rainures de 120 µm 160 pour les rainures de 200 µm
Δx (µm)	5
Δy (µm)	1 ligne sans recouvrement en y 3 lignes espacées de 60 µm 5 lignes espacées de 33 µm
Temps d'usinage pour 1 cm^2	5 min pour les rainures de 60 µm 10 min pour les rainures de 120 µm 13 min pour les rainures de 200 µm

Les valeurs de largeur de rainures sont choisies d'après la morphologie de la feuille de *Nelumbo nucifera* (Lotus) qui présente des plots coniques plus ou moins espacés comme le montre la **Figure 4.6**. Les plots ont une largeur comprise entre 4 et 10 µm en moyenne et l'espacement entre les plots est compris entre 13 et 30 µm environ. En prenant en compte ces valeurs et une largeur de 30 µm pour le plot texturé, on peut estimer qu'un espacement entre deux plots texturés d'environ 200 µm maximum est nécessaire pour nos texturations.

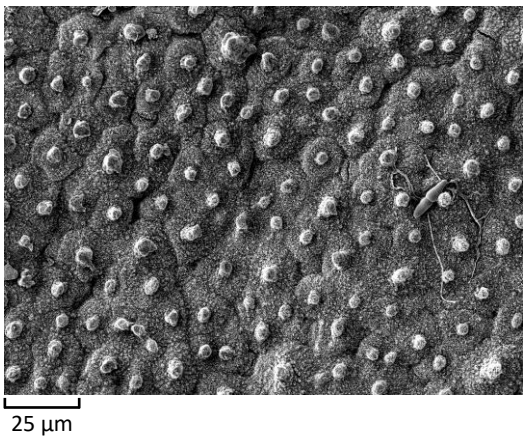


Figure 4.6 *Image MEB de la face avant d'une feuille de Lotus (Nelumbo nucifera).*

Cette série d'échantillons est texturée et stockée à l'air ambiant. Après texturation, les échantillons sont soufflés à l'azote mais aucun nettoyage n'est réalisé.

1.2.2. ANALYSE DE LA TOPOGRAPHIE

Les images MEB données en **Figure 4.7** montrent des morphologies différentes selon la largeur des rainures. Pour des rainures de 60 µm, les texturations sont homogènes et toute la surface est recouverte de ripples. Pour les rainures de 120 µm et 200 µm, on retrouve également cette homogénéité des texturations avec des ripples sur toute la surface. En revanche, de la matière s'est décrochée de certains plots, principalement au niveau des coins. On remarque également la présence de la surface brute sur le sommet des plots pour l'échantillon avec des rainures de 200 µm. Enfin, il est intéressant de noter le caractère multi-échelle des surfaces avec des rainures de 120 µm et 200 µm, notamment causé par le procédé laser où une rainure est composée de trois ou cinq passages laser plus ou moins rapprochés. Particulièrement dans le cas de l'échantillon avec des rainures de 200 µm, bien qu'une large surface ne soit pas composée de plots mais de cavités à cause des passages laser, celle-ci n'est pas lisse mais recouverte de bosses qui sont elles-mêmes recouvertes de ripples.

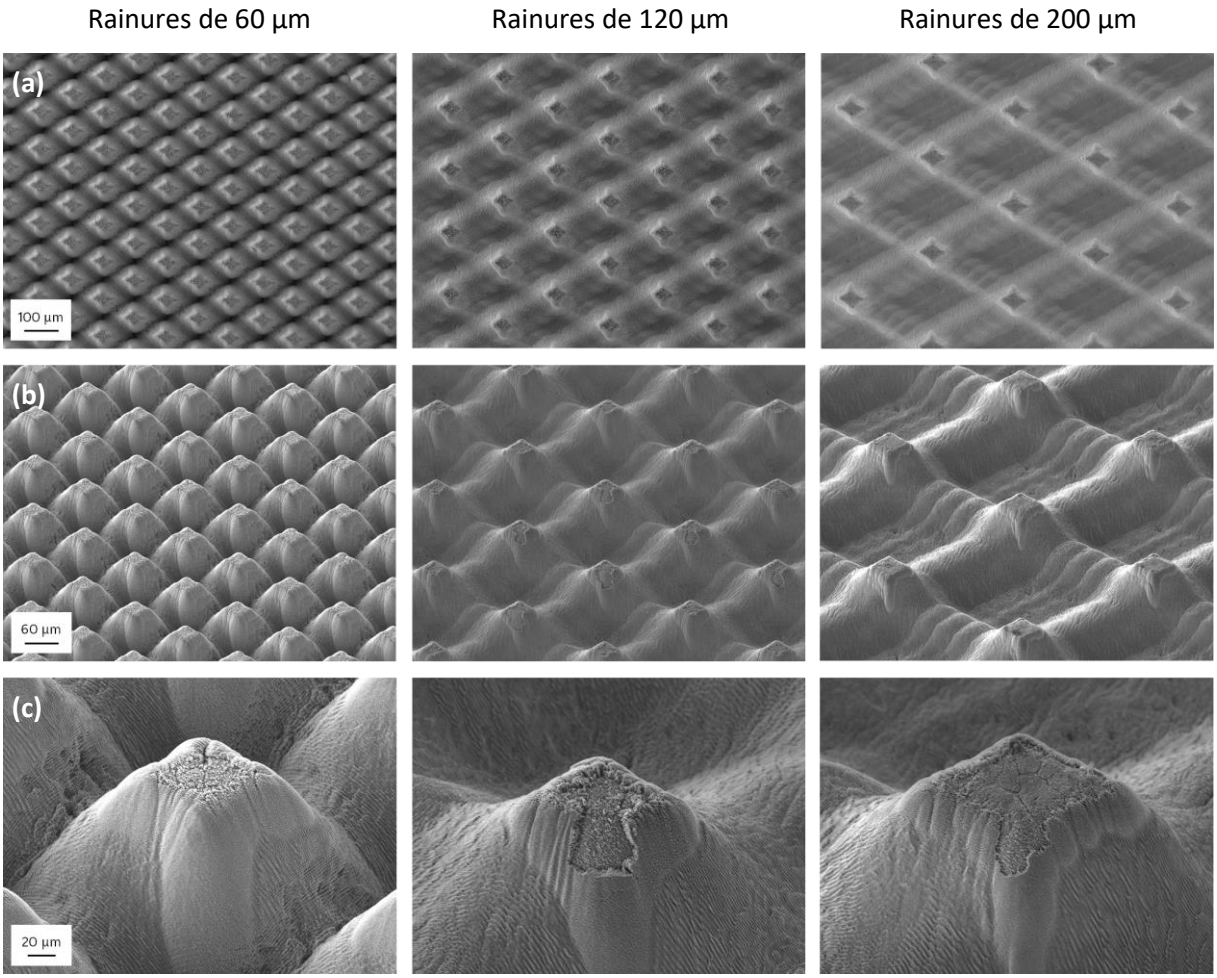


Figure 4.7 *Images MEB des échantillons d'acier 316L texturés par des plots de forme losange en réseau hexagonal avec des rainures (= espacement entre deux plots) plus ou moins larges et à différents grossissements :* ***(a)*** *x250 ;* ***(b)*** *x400 incliné à 35° ;* ***(c)*** *x2000 incliné à 35°.*

Les résultats de l'analyse topographique par interférométrie sont donnés en **Figure 4.8**. La première chose que l'on peut relever est la largeur des rainures. Celles-ci sont légèrement plus larges que ce qui était prévu dans le cahier des charges, mais dans le même ordre de grandeur. Les plots n'étant pas carrés, il est nécessaire de considérer différentes orientations de profils pour déterminer leurs dimensions. Dans le cahier des charges, il était souhaité d'obtenir des plots de 30 µm de largeur dans le sens n°2 (**Figure 4.8 (b)**). Cela est bien respecté avec une augmentation de 5 µm par rapport à la valeur demandée. Quelle que soit la largeur de rainure, les plots ont des dimensions similaires. La seule différence notable est la longueur plus importante du losange (largeur des plots dans le sens n°1) pour l'échantillon avec des rainures de 200 µm. En **Figure 4.8 (c)**, on peut retrouver les dimensions moyennes d'un plot. Ces dimensions de plots sont mesurées au niveau des sommets puisque l'on suppose qu'une goutte déposée sur une telle surface est en régime Cassie-Baxter et ne pénètre donc pas dans les aspérités.

En ce qui concerne la hauteur des plots, une valeur de 60 µm avait été spécifiée dans le cahier des charges, d'après le sens n°2 (**Figure 4.8 (b)**). Cette hauteur est bien respectée et, au niveau des cavités observées dans les images MEB (**Figure 4.7**), cette valeur est quasiment doublée. Cela est cohérent puisque le faisceau laser passe deux fois à cet endroit, permettant ainsi d'ablater plus profondément.

Enfin, la pente des plots est moins importante pour des rainures de 120 µm et 200 µm (52 ±1° et 51 ± 2°, respectivement) que pour l'échantillon avec des rainures de 60 µm (61 ± 1°).

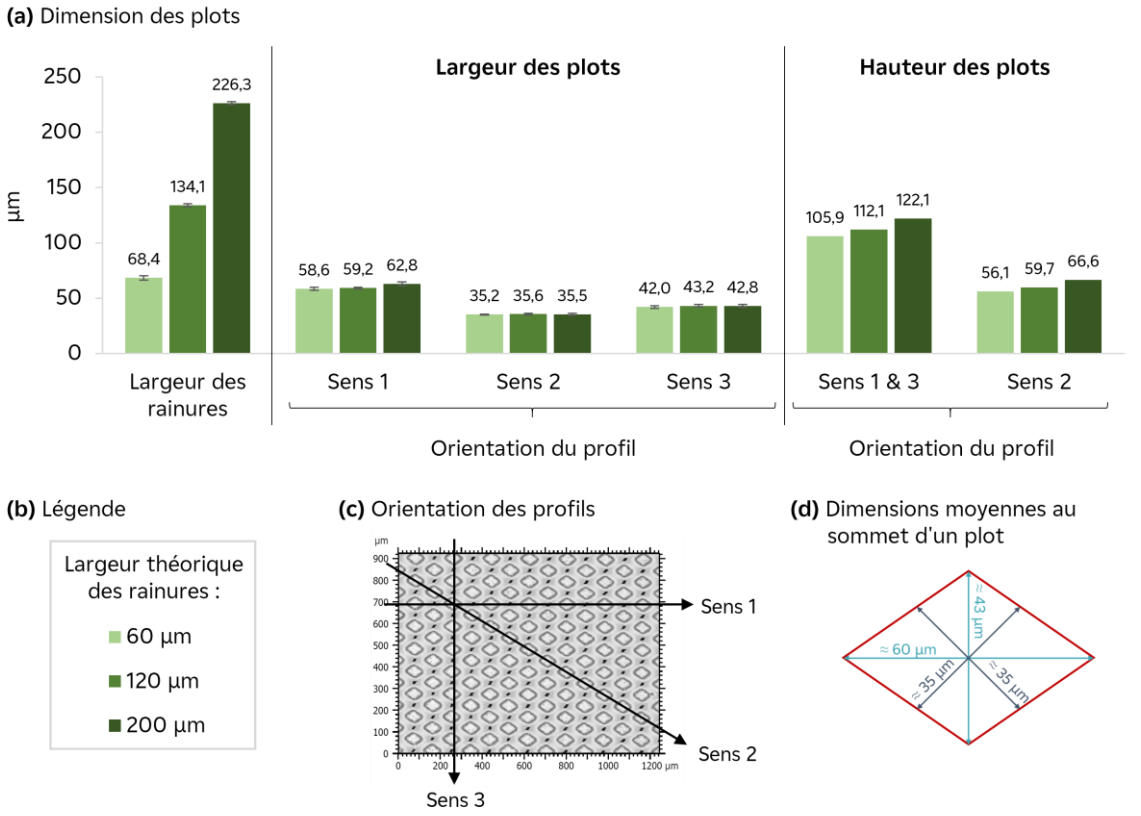


***Figure 4.8** Résultat de l'analyse topographique : **(a)** Dimensions des plots selon l'orientation des profils ; **(b)** Légende ; **(c)** Orientations des profils utilisés pour déterminer les dimensions , **(d)** Dimensions moyennes au sommet d'un plot. Mesures obtenues par interférométrie.*

1.2.3. ANALYSE DE LA MOUILLABILITÉ

Les essais de mouillabilité sont faits 50 jours après texturation (J-50) afin de ne pas perturber l'évolution de la chimie de surface. Pour ces trois échantillons, les angles de contact sont identiques et valent approximativement 149° (**Tableau 4.5**).

Tableau 4.5 *Angles de contact mesurés sur des échantillons d'acier 316L texturés par des plots en réseau hexagonal avec des rainures plus ou moins larges.*

Largeur théorique des rainures (µm)	60	120	200
Angle de contact à J-50 (°)	148 ± 3	149 ± 2	149 ± 2

En revanche, les hystérèses mesurées avec la méthode par inclinaison sont significativement différentes comme le montre la **Figure 4.9**. Pour l'échantillon avec des rainures de 60 µm, aucune goutte ne décroche de la surface, elles restent toutes ancrées à 90° d'inclinaison de la surface. Ce résultat n'est pas surprenant d'après les résultats discutés dans le chapitre précédent puisque les rapports d'aspect des texturations sont identiques dans les deux cas.
Pour les échantillons avec des rainures de 120 µm, les gouttes décrochent à 49 ± 8° d'inclinaison pour une hystérèse de 42 ± 3°. Ces valeurs sont presque deux fois plus faibles dans le cas de rainures de 200 µm : décrochage à 26 ± 5° d'inclinaison pour une hystérèse de 27 ± 3°. Contrairement à d'autres études [213,214], compte tenu des différences de morphologies selon la largeur de rainure, on ne peut pas émettre de conclusion quant à l'effet de cette largeur sur la mouillabilité. Cependant, d'après les observations visuelles (**Figure 4.7**), la fraction surfacique de solide sous la goutte est plus faible lorsque les rainures sont plus larges. Ainsi, la goutte repose principalement sur les cavités remplies d'air et, conformément à la théorie de Cassie-Baxter, la surface peut tendre d'autant plus vers la superhydrophobie.

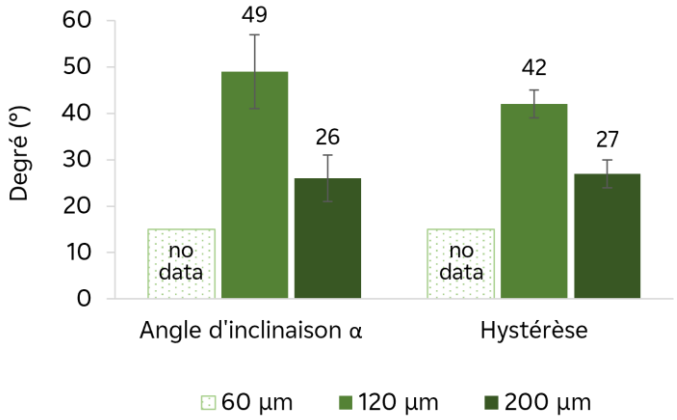


Figure 4.9 *Mesures d'hystérèse obtenues avec la méthode par inclinaison de la surface. No data : aucune goutte ne décroche lors de l'inclinaison de la surface.*

2. ALUMINIUM

L'aluminium est le second matériau étudié dans ces travaux de thèse car c'est le composant des ailettes présentes dans les pompes à chaleur dont on souhaite prévenir la formation de givre. Seuls deux motifs sont réalisés sur les feuillets d'aluminium qui nous sont fournis : une texturation de plots en réseau carré et une texturation de plots en réseau hexagonal. Ces motifs ayant également été réalisés sur l'acier 316L, les résultats de mouillabilité peuvent être comparés.

2.1. ÉCHANTILLONS ÉTUDIÉS

Pour les deux types de texturation, les échantillons sont des feuillets d'aluminium dont l'alliage exact n'est pas connu. Leur taille est de 20 x 10 mm telle que décrite dans la section 1.1 du chapitre 2. Deux environnements de texturation sont considérés : l'air ambiant et un flux de CO_2 dont le protocole est détaillé dans la section 1.2.1. du chapitre 2.

Afin de pouvoir comparer la texturation sur l'acier 316L et sur l'aluminium, des plots de mêmes dimensions sont texturés sur les deux matériaux. La largeur souhaitée des plots est de 10 µm, leur hauteur de 20 µm et l'espacement entre deux plots doit être de 20 µm. Les propriétés de l'aluminium étant différentes de celles de l'acier 316L, les paramètres laser utilisés sont légèrement changés mais similaires autant que faire se peut afin de ne pas induire des changements de la chimie de surface. Les paramètres laser utilisés pour la texturation de plots en réseau carré et en réseau hexagonal sont spécifiés dans les sections 1.2.3. et 1.2.4. du chapitre 2, respectivement.

2.2. TEXTURATION DE PLOTS EN RÉSEAU CARRÉ

2.2.1. ANALYSE DE LA TOPOGRAPHIE

La topographie des échantillons d'aluminium texturés par un réseau carré de plots carrés est d'abord analysée qualitativement. Les images MEB sont fournies en **Figure 4.10**. La texturation est réalisée dans deux environnements différents, l'air ambiant et un flux de CO_2, et aucune différence n'est visible. Dans les deux cas, les texturations sont homogènes et toute la surface est recouverte par des ripples et d'autres structures nanométriques. En revanche, les plots ne sont pas de forme carrée. Leur base est plutôt hexagonale et le sommet conique. En effet, les

images MEB de l'échantillon incliné à 35° (**Figure 4.10 (c)**) permettent de constater que le sommet des plots n'est pas plat mais constitué d'une remontée de matière formant une sphère. Enfin, les rainures creusées par le passage du faisceau laser ne sont pas parfaitement rectilignes et cela est attribué à la malléabilité élevée de l'aluminium.

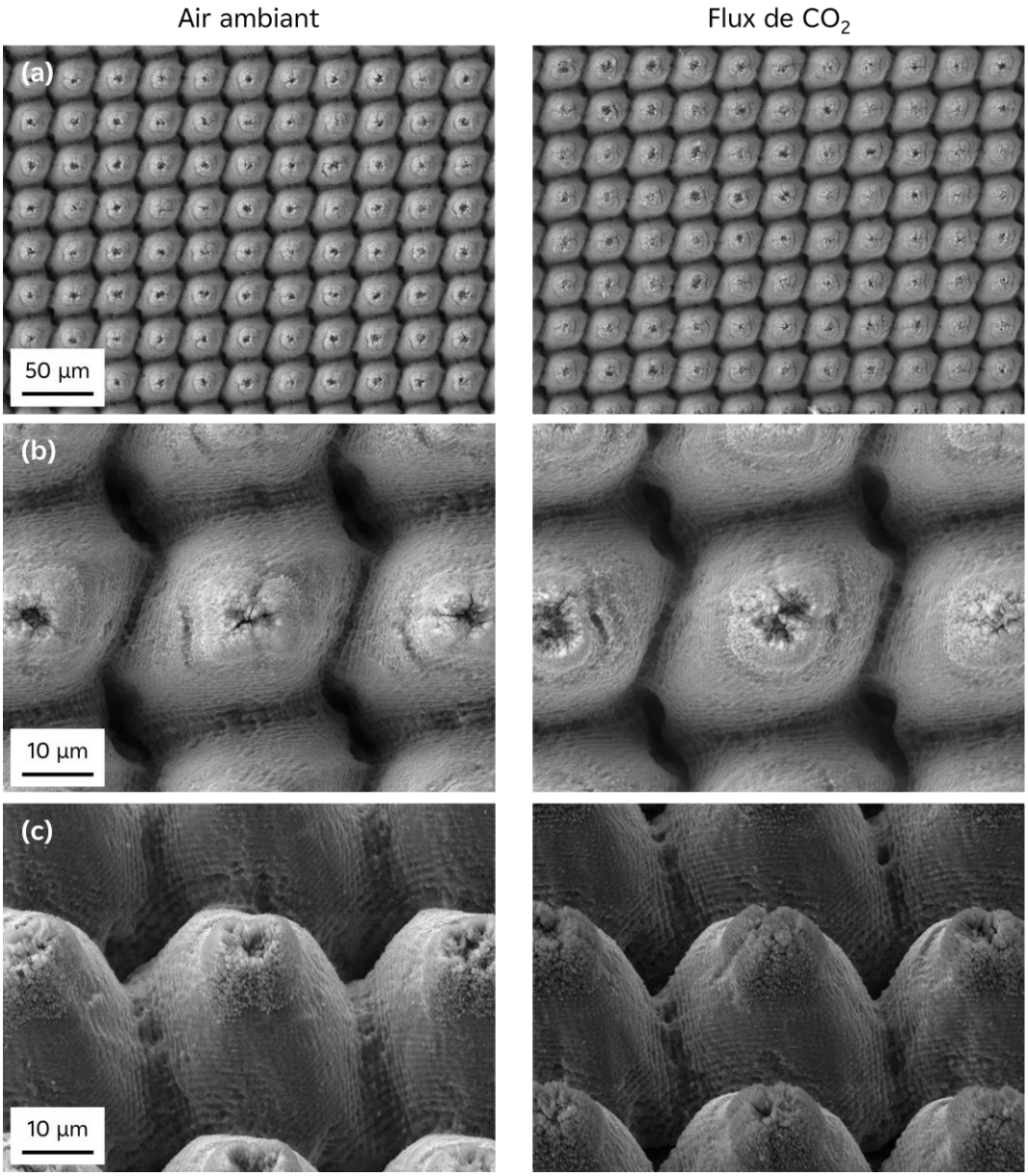


Figure 4.10 *Images MEB des échantillons d'aluminium texturés par des plots en réseau carré à l'air ambiant et sous flux de CO_2 et à différents grossissements :* ***(a)*** *x800 ;* ***(b)*** *x4000 ;* ***(c)*** *x4000 incliné à 35°.*

L'analyse par interférométrie (**Figure 4.11**) montre que, quel que soit l'environnement de texturation, les dimensions sont identiques, comme pour l'acier 316L.

Le sommet des plots a une largeur de 13,4 ± 1,6 µm à l'air ambiant et 13,9 ± 1,0 µm sous flux

de CO_2. Selon l'orientation du profil sélectionné (**Figure 4.11 (b)**), la hauteur des plots n'est pas la même : par exemple, à l'air ambiant, elle est de 18,2 ± 1,2 µm dans le sens n°1 et n°3, et 31,9 ± 2,2 µm dans le sens n°2 où le laser passe deux fois plus puisqu'il s'agit d'une intersection. Il en est de même pour l'espacement entre deux plots : il est plus important dans le sens n°2 puisque le profil est pris en diagonale. Ces spécificités n'ont pas été précisées lors de l'analyse sur l'acier 316L afin de ne pas complexifier les résultats mais cela est aussi observé sur ce matériau.

Enfin, une différence d'environ 3 µm est notée pour toutes les dimensions calculées par rapport à celles souhaitées.

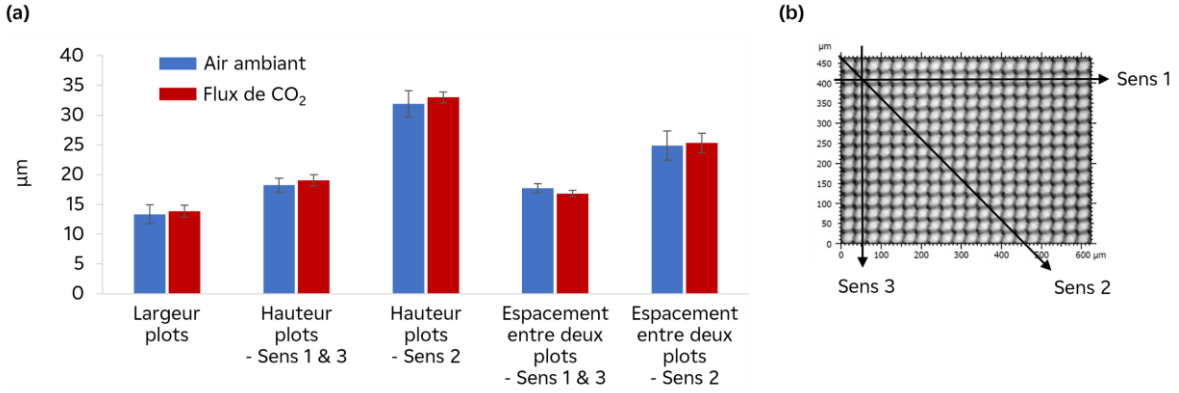


***Figure 4.11** Résultat de l'analyse topographique des échantillons d'aluminium texturés par des plots en réseau carré à l'air ambiant et sous flux de CO_2 : **(a)** Dimensions des plots ; **(b)** Orientations des profils utilisés pour déterminer les dimensions.*

2.2.2. ANALYSE DE LA MOUILLABILITÉ

Les analyses de mouillabilité sont faites une fois que la surface n'évolue plus chimiquement. Les angles de contact sont mesurés ainsi que l'hystérèse avec la méthode d'inclinaison, les résultats sont donnés en **Figure 4.12**. L'aluminium non texturé a un angle de contact de 96 ± 2°. Lorsque l'échantillon est texturé à l'air ambiant, l'angle de contact est supérieur et vaut 158 ± 2° alors qu'il est égal à 152 ± 3° pour une texturation sous flux de CO_2. En revanche, les hystérèses et angles de décrochage α sont similaires dans les deux cas. À l'air ambiant, toutes les gouttes décrochent à une inclinaison de la surface de 13 ± 2° avec une hystérèse correspondante de 18 ± 5°. Sous flux de CO_2, le décrochage se fait à des angles d'inclinaison α de 14 ± 7° pour des hystérèses de 19 ± 2°. Quel que soit l'environnement de texturation, des surfaces superhydrophobes sont obtenues puisqu'elles présentent des angles de contact supérieurs à 150° et des hystérèses inférieures à 20°. De plus, ces résultats sont indépendants

de l'environnement de texturation. Nous avions déjà vu, dans le chapitre 3 mais aussi dans la littérature [190], que texturer sous un flux de CO_2 n'a pas un impact significatif sur la mouillabilité des surfaces.

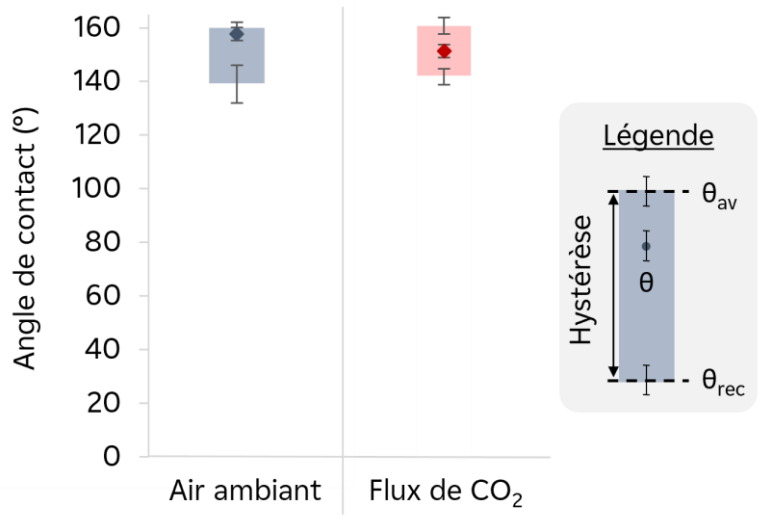


Figure 4.12 Angles de contact et hystérèses mesurées avec la méthode par inclinaison de la surface pour des échantillons d'aluminium texturés par des plots en réseau carré à l'air ambiant et sous flux de CO_2.

2.3. TEXTURATION DE PLOTS EN RÉSEAU HEXAGONAL

2.3.1. ANALYSE DE LA TOPOGRAPHIE

Bien que le faisceau laser suive un chemin rectiligne, les propriétés spécifiques de l'aluminium, comme sa haute malléabilité, ne permettent pas d'obtenir des rainures rectilignes. Ainsi, les plots texturés sur de l'aluminium en réseau hexagonal sont de forme hexagonale également, comme le montrent les images MEB en **Figure 4.13**. Des ripples et structures nanométriques recouvrent la surface. Les deux environnements de texturation considérés (air ambiant et flux de CO_2) n'ont aucun effet sur les texturations générées, conformément à ce que nous avons déjà observé dans ces travaux de thèse. De même, comme ce qui a été noté lors de la texturation d'un réseau carré de plots sur l'aluminium, le sommet des plots n'est pas plat mais conique avec une remontée de matière.

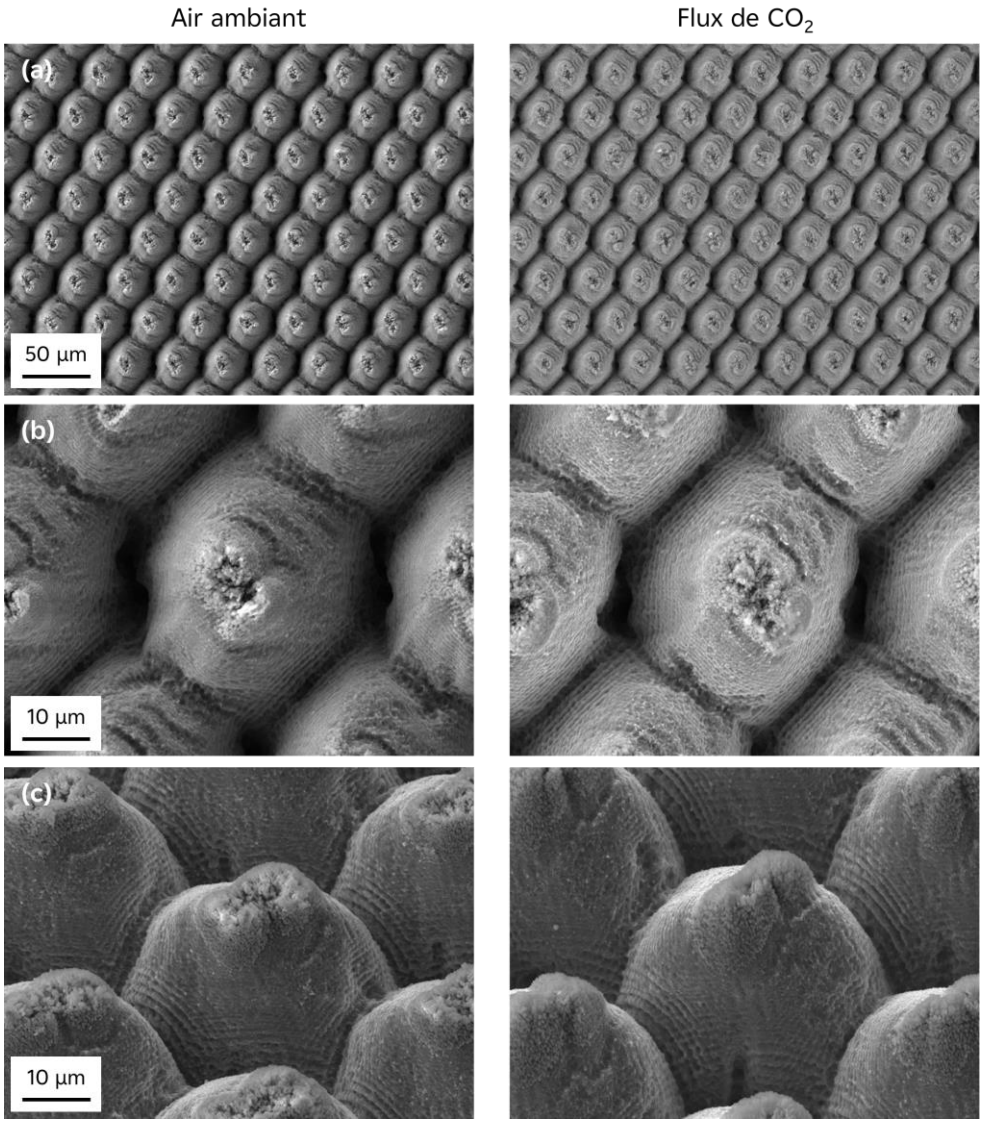


Figure 4.13 *Images MEB des échantillons d'aluminium texturés par des plots en réseau hexagonal à l'air ambiant et sous flux de CO_2 et à différents grossissements : (a) x800 ; (b) x4000 ; (c) x4000 incliné à 35°.*

L'analyse par interférométrie (**Figure 4.14**) démontre que l'environnement n'a aucun effet sur les dimensions des plots. Dans le cahier des charges, des plots carrés de 10 µm de largeur et 20 µm de hauteur avaient été demandés. Ce ne sont pas des plots carrés qui sont obtenus mais des hexagones dont le sommet est plutôt sphérique. La largeur de ces plots mesurée au niveau des sommets est donc très similaire, quelle que soit l'orientation du profil sélectionné (**Figure 4.14 (b)**) : 15,9 ± 2,6 µm à l'air ambiant et 15,9 ± 2,2 µm sous flux de CO_2. La forme hexagonale des plots en réseau hexagonal permet d'avoir des espacements entre deux plots identiques pour toutes les orientations de profils : 18,2 ± 1,3 µm à l'air ambiant et 18,9 ± 1,3 µm sous flux de CO_2. Enfin, deux hauteurs différentes peuvent être distinguées en raison des intersections du chemin du faisceau laser : environ 18 µm et 33 µm.

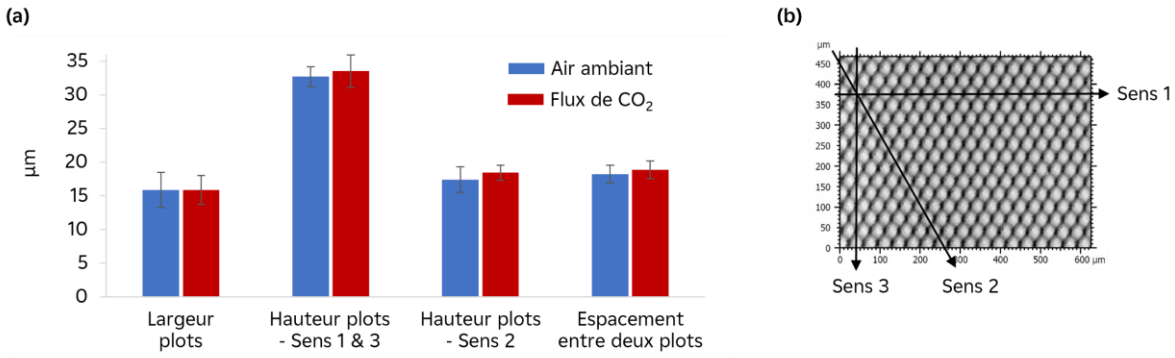


Figure 4.14 *Résultat de l'analyse topographique des échantillons d'aluminium texturés par des plots en réseau hexagonal à l'air ambiant et sous flux de CO_2 :* ***(a)*** *Dimensions des plots ;* ***(b)*** *Orientations des profils utilisés pour déterminer les dimensions.*

2.3.2. ANALYSE DE LA MOUILLABILITÉ

Les analyses de mouillabilité sont faites une fois que la surface n'évolue plus chimiquement. Les angles de contact sont mesurés ainsi que l'hystérèse avec la méthode d'inclinaison, les résultats sont donnés en **Figure 4.15**. Contrairement à ce qui a été observé lors de la texturation du réseau carré sur l'aluminium, l'angle de contact est le plus élevé quand la texturation est faite sous un flux de CO_2 : il vaut 162 ± 1°. Pour une texturation à l'air ambiant, l'angle de contact est égal à 151 ± 1°, soit une différence de 10° par rapport au flux de CO_2. Toutefois, il est nécessaire de préciser que ces valeurs sont à la limite de la détection de la ligne triple lors de la mesure. Les hystérèses et angles de décrochage α sont également différents selon l'environnement de texturation. Sous flux de CO_2, les gouttes déposées décrochent à des inclinaisons de 7 ± 2° pour des hystérèses de 13 ± 6°. À l'air ambiant, ces valeurs sont plus importantes : les gouttes décrochent à des inclinaisons de 31 ± 19° pour des hystérèses de 28 ± 10°. Des écarts-types très importants sont obtenus dans ce cas, possiblement dus à des hétérogénéités de la chimie de surface puisque les morphologies sont identiques à l'air ambiant et sous flux de CO_2. Pour les deux échantillons, des surfaces superhydrophobes sont obtenues avec des angles de contact supérieurs à 150° et des hystérèses relativement faibles. Cependant, la différence de comportement vis-à-vis de la mouillabilité ne peut pas être expliquée, des analyses plus approfondies, notamment de chimie de surface seraient nécessaires, d'autant plus que dans toutes les études précédentes, le flux de CO_2 n'avait pas d'effet significatif sur la mouillabilité.

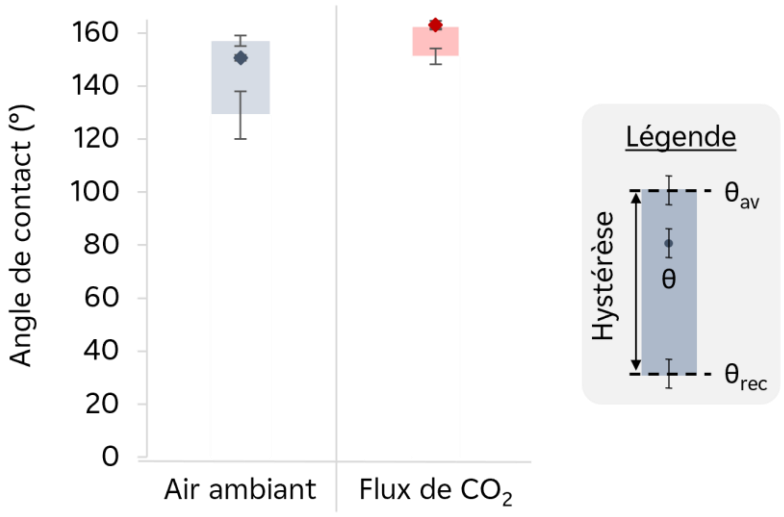


Figure 4.15 *Angles de contact et hystérèses mesurées avec la méthode par inclinaison de la surface pour des échantillons d'aluminium texturés par des plots en réseau hexagonal à l'air ambiant et sous flux de CO_2.*

2.4. COMPARAISON AVEC L'ACIER 316L

Dans le chapitre 3, nous avons étudié la mouillabilité des surfaces d'acier 316L texturées par des plots en réseau carré. Il est intéressant de noter que les résultats obtenus sur l'aluminium sont considérablement différents. Dans le cas de l'acier 316L, les surfaces texturées sont hydrophobes mais non déperlantes avec un ancrage des gouttes. Par exemple, pour les échantillons dont le sommet des plots n'est pas irradié, des hystérèses d'environ 110° sont obtenues dans le cas de l'acier 316L tandis que pour l'aluminium, une déperlance des gouttes est observée avec des hystérèses d'environ 20° pour des inclinaisons de la surface inférieures à 20°. Des résultats similaires ont été observés par S. A. Khan *et al.* dans le cas d'aluminium et d'acier galvanisé [215].

Lors de la texturation d'un réseau hexagonal, seule la texturation sous flux de CO_2 peut être comparée. De meilleurs résultats sont encore une fois obtenus avec l'aluminium : l'angle de contact est égal à 162 ± 1° et toutes les gouttes décrochent de la surface à des angles de 7 ± 2° pour des hystérèses de 13 ± 6°. Dans le cas de l'acier 316L, l'angle de contact est moins important, il vaut 147 ± 3° et toutes les gouttes décrochent aussi mais à des angles d'inclinaison plus importants (21° et 38°) pour des hystérèses plus élevées 28 ± 3°.

La topographie des surfaces peut, en partie, expliquer ces différences. En effet, les morphologies sur l'aluminium et l'acier 316L ne sont pas identiques, notamment le sommet

des plots. Il est plat sur l'acier 316L et conique sur l'aluminium (**Figure 4.16**). La forme des plots est également différente et il n'y a pas d'angle droit au niveau des rainures. Étant donné les propriétés propres à chaque matériau, il n'est pas incohérent d'obtenir des morphologies différentes lorsque des paramètres laser similaires sont utilisés, ce qui est le cas de cette étude. Aucune analyse de chimie de surface n'est réalisée mais elle serait intéressante puisque la chimie de surface joue un rôle crucial dans la superhydrophobie des matériaux.

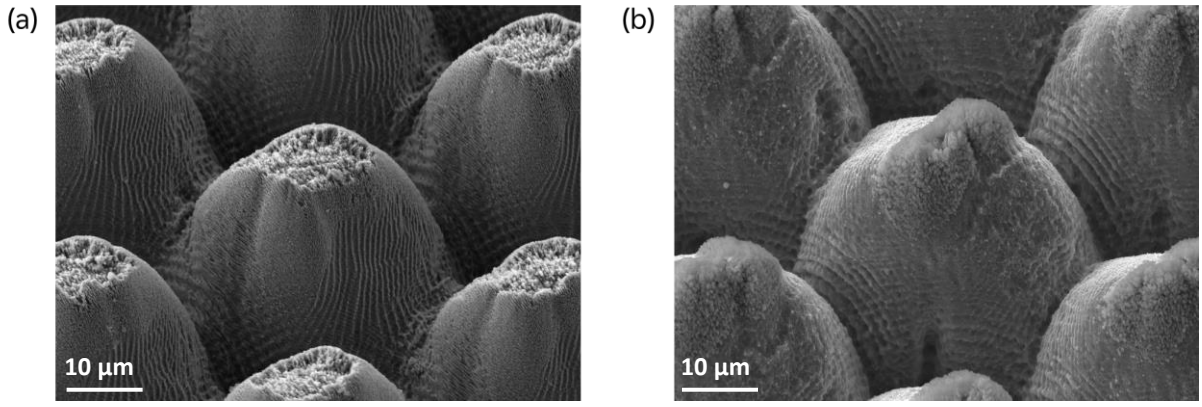


Figure 4.16 *Images MEB inclinées à 35° d'un plot en réseau hexagonal texturé sous un flux de CO_2 sur* ***(a)*** *de l'acier 316 et* ***(b)*** *de l'aluminium.*

Sans tenir compte de la chimie de surface, il semble que la forme des plots et, notamment des rainures, ait une importance dans la mouillabilité de la surface. Si les rainures ne forment pas des angles droits, la goutte se déforme plus facilement, cela a été observé sur l'acier 316L dans la partie précédente. On retrouve ce comportement sur l'aluminium également.

3. SYNTHÈSE DU CHAPITRE

Dans ce chapitre nous avons vu que, selon les motifs texturés, des propriétés de mouillabilité différentes peuvent être obtenues pour un même matériau. Sur l'acier 316L, des surfaces superhydrophobes sont obtenues en texturant un réseau hexagonal de plots losange. L'angle de contact de ces surfaces est de 147 ± 3° et l'hystérèse vaut 28 ± 2° pour un angle d'inclinaison de 21° et 38°. Des résultats relativement similaires sont trouvés pour des surfaces texturées par des plots losange en réseau hexagonal avec des rainures de 200 µm : angle de contact de 149 ± 2° et une hystérèse de 27° avec un angle d'inclinaison de 26°. La forme de plots et le type de réseau est donc un critère important pour avoir des surfaces superhydrophobes. Dans le cas de l'aluminium, toutes les surfaces obtenues sont superhydrophobes, que les plots soient texturés en réseau carré ou en réseau hexagonal. Cependant, le réseau hexagonal texturé sous flux de CO_2 donne les meilleurs résultats : angle de contact de 162 ± 1° avec une hystérèse de 13 ± 6° à des inclinaisons de 7 ± 2°. Contrairement à ce qui avait été observé sur l'acier 316L, la texturation sous flux de CO_2 semble avoir un léger impact sur la mouillabilité des surfaces. Des analyses de chimie seraient nécessaires afin de comprendre ce phénomène.

Enfin, quel que soit le matériau, le réseau hexagonal permet d'avoir une déperlance des gouttes et cela peut être expliqué par le fait que les rainures ne forment pas des angles droits qui pourraient ancrer la ligne triple des gouttes.

CHAPITRE 5

EFFICACITÉ DES SURFACES TEXTURÉES

Après avoir analysé la topographie, la chimie et la mouillabilité des échantillons d'acier 316L et d'aluminium texturés par laser femtoseconde, ce chapitre détaille les essais visant à contrôler l'efficacité de ces surfaces envers les applications industrielles visées. La première partie est consacrée à la prévention de la contamination radioactive. Pour ce faire, les échantillons sont immergés dans une solution d'eau primaire saturée en colloïdes d'argent. Ils sont ensuite analysés par EDX, ce qui permet de vérifier la présence d'argent sur les surfaces d'étude et de les comparer avec des surfaces brutes non texturées. La seconde partie traite des performances des surfaces texturées vis-à-vis de la condensation qui est souhaitée être sous forme de gouttes et non pas de film. L'objectif est d'améliorer les transferts de chaleur dans le cas des condenseurs du circuit secondaire de la centrale nucléaire et d'empêcher la formation de givre dans le cas des pompes à chaleur.

SOMMAIRE DU CHAPITRE 5

1. CONTAMINATION À L'ARGENT COLLOÏDAL.....195

1.1. Échantillons étudiés.....195

1.2. Acier 316L.....195

1.2.1. Effet de la fluence laser.....195

1.2.2. Effet de l'environnement de texturation.....198

1.2.3. Effet du suivi régulier du mouillage.....199

1.2.4. Réseau carré *vs* réseau hexagonal.....201

1.3. Aluminium.....202

1.3.1. Réseau carré de plots texturé à l'air ambiant.....203

1.3.2. Réseau hexagonal de plots texturé sous un flux de CO2.....204

1.4. Conclusion sur la prévention de la contamination.....205

2. CONDENSATION.....206

2.1. Échantillons étudiés et mise en place du protocole.....206

2.1.1. Échantillons étudiés.....206

2.1.2. Mise en place du protocole.....207

2.2. Effet de la fluence laser.....208

2.2.1. Surfaçage homogène.....208

2.2.2. Texturation de plots carrés en réseau carré.....210

2.3. Effet de l'environnement de texturation.....212

2.4. Effet du régime de mouillage.....213

2.5. Conclusion sur la condensation.....215

3. SYNTHÈSE DU CHAPITRE.....216

1. CONTAMINATION À L'ARGENT COLLOÏDAL

Une des applications industrielles visées par ces travaux de thèse est la prévention de la contamination radioactive que ce soit sur les parois des piscines du bâtiment réacteur ou sur l'outillage utilisé lors des opérations de maintenance. Cette contamination est présente sous plusieurs formes (particulaire, colloïdale et solubilisée) et essentiellement constituée de produits de corrosion (^{58,60}Co, ^{110m}Ag, ^{51}Cr, ^{59}Fe, ^{63}Ni…) remis en suspension lors de l'arrêt de tranche et véhiculés par l'eau du circuit primaire en contact avec le combustible.

Afin d'analyser la performance des surfaces texturées envers cette prévention de la contamination, celles-ci sont immergées dans une solution d'eau primaire saturée en argent colloïdal tel que décrit dans le protocole détaillé dans la section 3.2. du chapitre 2. L'argent colloïdal est choisi car l'argent constitue une part importante de la contamination rencontrée dans le circuit primaire et l'acier 316L n'en contient pas, ce qui simplifie la détection et l'identification de l'argent par EDX sur les surfaces d'étude.

1.1. ÉCHANTILLONS ÉTUDIÉS

Ces essais de contamination sont réalisés sur différents échantillons d'acier 316L et d'aluminium. Dans le cas de l'acier 316L, différents échantillons sont considérés pour étudier l'effet de la fluence, de l'environnement de texturation et également l'effet du suivi régulier du mouillage. Un échantillon texturé par un réseau hexagonal de plots est aussi comparé à un échantillon avec un réseau carré de plots. Dans le cas de l'aluminium, deux échantillons sont considérés : la texturation d'un réseau carré de plots à l'air ambiant et la texturation d'un réseau hexagonal de plots sous un flux de CO_2.

1.2. ACIER 316L

1.2.1. EFFET DE LA FLUENCE LASER

La topographie et la mouillabilité des échantillons d'acier 316L texturés, à l'air ambiant, par un réseau carré de plots dont les sommets sont irradiés à différentes fluences sont analysées dans les sections 1.2.1. et 1.3.3. du chapitre 3. Pour les essais de contamination à l'argent colloïdal, trois échantillons sont considérés. Leurs principales propriétés de mouillabilité et de morphologie sont rappelées dans le **Tableau 5.1**. Ces essais sont réalisés une fois que des angles de contact stables sont obtenus.

Tableau 5.1 Principales propriétés de mouillabilité et de morphologie des échantillons d'acier 316L texturés, à l'air ambiant, par un réseau carré de plots dont les sommets sont irradiés à différentes fluences.

Fluence pour irradier le sommet des plots (J/cm^2)	Morphologie	Angle de contact à J-250 (°)
Pas d'irradiation sur le sommet des plots	Surface entièrement recouverte de ripples	122 ± 5
4,0	Présence de ripples et de zones lisses sur le sommet des plots (dues à de la matière qui a fondu)	131 ± 3
10,1	Très peu de ripples, présence de zones lisses dues à de la matière qui a fondu et s'est réorganisée chaotiquement sur la surface	133 ± 2

Après immersion dans la solution d'eau primaire saturée en argent colloïdal, les surfaces sont analysées par EDX (**Figure 5.1**). Dans un premier temps, il peut sembler que moins de colloïdes d'argent sont présents sur les surfaces dont le sommet des plots est irradié à la fluence la plus élevée : 10,1 J/cm^2 (**Figure 5.1 (b)**). Néanmoins les images avec un grossissement plus important (**Figure 5.1 (c)**) montrent que la contamination ne se dépose pas de la même façon en fonction de la fluence utilisée pour irradier le sommet des plots. Lorsque le sommet des plots n'est pas irradié et que la surface est entièrement recouverte de ripples, les colloïdes d'argent sont présents sur le sommet des plots essentiellement. Quand le sommet des plots est irradié, les colloïdes sont majoritairement présents dans les pentes des plots et dans les rainures. Du fait de la profondeur des rainures, le faisceau d'électrons se retrouve piégé et les colloïdes ne sont pas détectés par l'EDX, ce qui explique pourquoi il y a moins de colloïdes en apparence sur les images en **Figure 5.1 (b)**.

Pour ces trois échantillons, les propriétés de mouillabilité sont similaires : les angles de contact valent 130° environ et surtout les hystérèses sont élevées avec un ancrage important des gouttes sans déformation lors de l'inclinaison de la surface. Ainsi, la mouillabilité ne peut pas expliquer ces différences de dépôt de contamination. Toutefois, lors de ces essais, un volume conséquent d'eau est utilisé, la pression alors engendrée peut permettre à l'eau d'imprégner l'ensemble de la surface. De plus, la morphologie à l'échelle nanométrique est différente : plus la fluence est élevée, plus de larges zones lisses sont présentes au détriment des ripples. Les colloïdes d'argent présents dans la solution pénètrent alors dans les aspérités et y restent piégés lorsque l'eau est retirée.

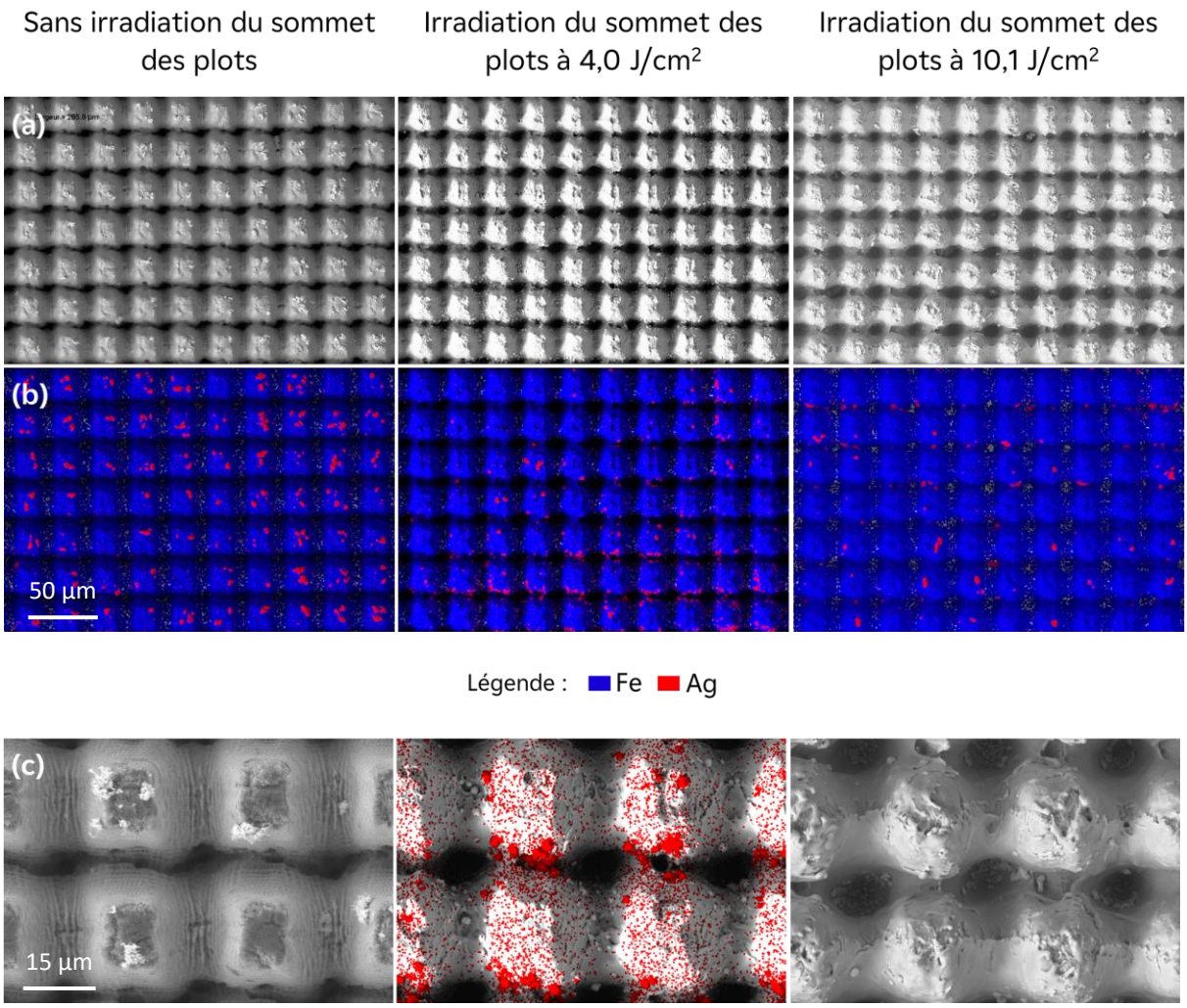


Figure 5.1 *Échantillons d'acier 316L texturés par un réseau carré de plots sans irradiation du sommet des plots ou avec une irradiation du sommet des plots à 4,0 J/cm² et 10,1 J/cm² : (a) Images MEB après contamination à l'argent colloïdal ; (b) Images EDX rendant les colloïdes d'argent visibles ; (c) Images MEB après contamination à l'argent colloïdal avec un grossissement plus important, certains colloïdes d'argent sont détectés en rouge sur l'image centrale.*

Si on compare la contamination d'une zone non texturée et d'une zone texturée de l'échantillon sans irradiation du sommet des plots (**Figure 5.2**), on constate qu'il y a moins de colloïdes d'argent sur la zone texturée. La texturation est donc efficace pour limiter le dépôt de colloïdes mais pas suffisante, car un nombre important de colloïdes d'argent n'est pas évacué lorsque l'eau est retirée. Afin de ne pas fausser les résultats, plusieurs zones sont enregistrées et la zone présentant le plus de colloïdes d'argent est donnée en **Figure 5.2**.

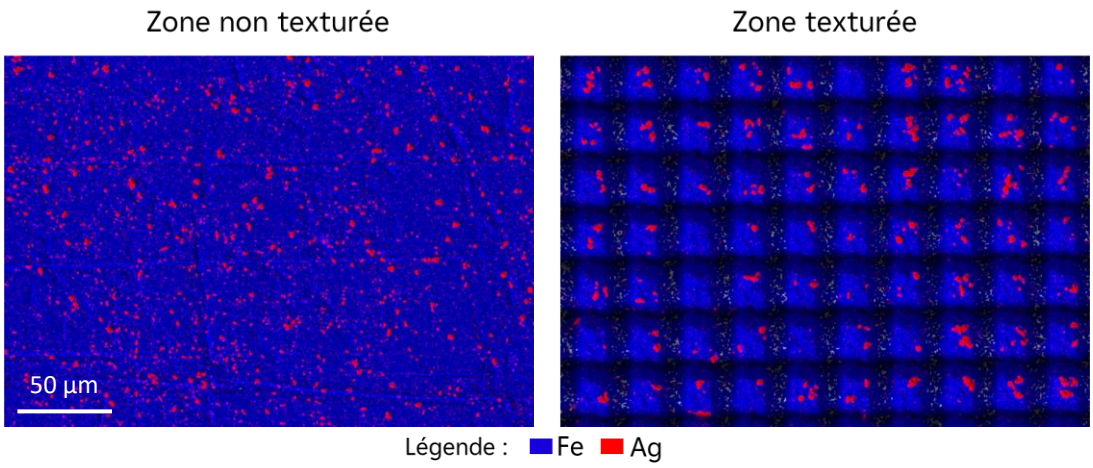


Figure 5.2 *Images EDX d'acier 316L d'une zone non texturée et d'une zone texturée, à l'air ambiant, par un réseau carré de plots sans irradiation du sommet des plots.*

1.2.2. EFFET DE L'ENVIRONNEMENT DE TEXTURATION

Pour comparer l'effet de l'environnement de texturation sur la prévention de la contamination, deux échantillons sont considérés. Pour ces deux échantillons, un réseau carré de plots est texturé et le sommet des plots n'est pas irradié. Un échantillon est texturé à l'air ambiant, l'autre sous un flux de CO_2. Les premières mesures d'angle de contact sont faites à J-250 et les essais de contamination sont réalisés à J-276. Les résultats de mouillabilité et morphologie de ces échantillons sont rappelés dans le **Tableau 5.2**.

Tableau 5.2 *Principales propriétés de mouillabilité et de morphologie des échantillons d'acier 316L texturés par un réseau carré de plots dont les sommets ne sont pas irradiés et dans deux environnements : à l'air ambiant et sous un flux de CO_2.*

Environnement de texturation	Morphologie	Angle de contact à J-250 (°)
Air ambiant	Surface entièrement recouverte de ripples	145 ± 3
Flux de CO_2	Surface entièrement recouverte de ripples	146 ± 2

Les images en **Figure 5.3** montrent qu'il y a davantage de colloïdes d'argent sur la zone non texturée que sur la zone texturée lorsque le processus de texturation est réalisé sous un flux constant de CO_2. Dans le cas d'une texturation à l'air ambiant, cette différence n'est pas évidente d'autant plus que, sur la zone texturée, les colloïdes s'agglomèrent entre eux ce qui est moins observé sur la zone non texturée. En revanche, on note clairement que les colloïdes d'argent sont moins nombreux lorsque le processus laser est réalisé sous un flux de CO_2. La

mouillabilité et la morphologie de surface étant similaires dans les deux cas, la seule explication possible reste la chimie de surface qui est moins favorable à l'ancrage des colloïdes d'argent ce qui permet leur évacuation en même temps que l'eau lorsque l'échantillon est texturé sous un flux de CO_2.

Pour les deux échantillons, l'argent colloïdal est majoritairement présent sur le sommet des plots, parfois dans les pentes des plots et rarement dans les rainures. Cela pourrait être dû à la présence d'air dans les trous, empêchant l'eau contaminée d'accéder à ces endroits.

Afin de ne pas fausser les résultats, plusieurs zones sont enregistrées dans chaque cas et la zone présentant le plus de colloïdes d'argent est présentée en **Figure 5.3**.

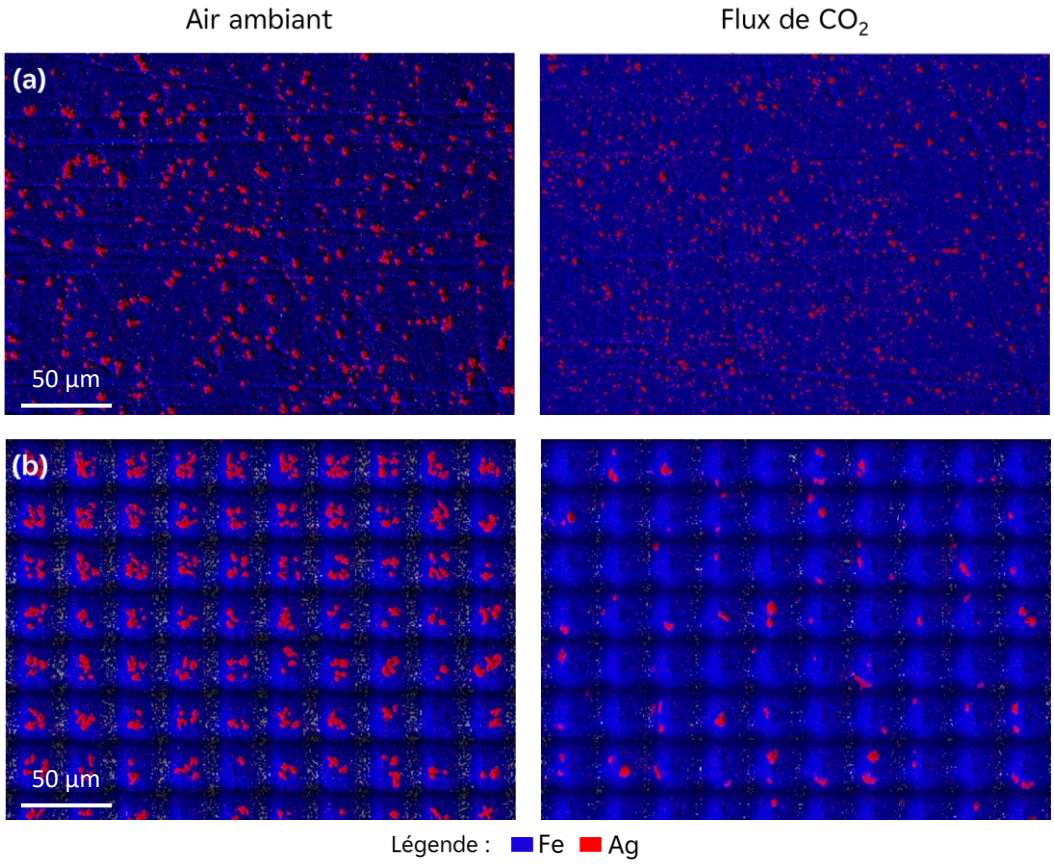


Figure 5.3 *Images EDX d'échantillons d'acier 316L après contamination à l'argent colloïdal : (a) zones non texturées ; (b) zones texturées par un réseau carré de plots sans irradiation du sommet des plots à l'air ambiant ou sous un flux de CO_2.*

1.2.3. EFFET DU SUIVI RÉGULIER DU MOUILLAGE

Pour comparer l'effet du suivi régulier du mouillage sur la prévention de la contamination, deux échantillons sont considérés. Ces deux échantillons sont texturés sous un flux de CO_2 par un

réseau carré de plots et le sommet des plots n'est pas irradié. Pour un échantillon, le suivi régulier du mouillage est fait, tandis que pour l'autre la première mesure de mouillage est faite à J-250. Les essais de contamination sont réalisés à J-276. Les résultats de mouillabilité sont rappelés dans le **Tableau 5.3**.

Tableau 5.3 *Résultats de mouillabilité des échantillons d'acier 316L texturés par un réseau carré de plots sous un flux de CO_2 dont les sommets ne sont pas irradiés et pour lesquels le suivi régulier du mouillage est ou n'est pas fait dans le temps.*

Suivi régulier du mouillage dans le temps	Angle de contact à J-250 (°)
Oui	139 ± 2
Non	146 ± 2

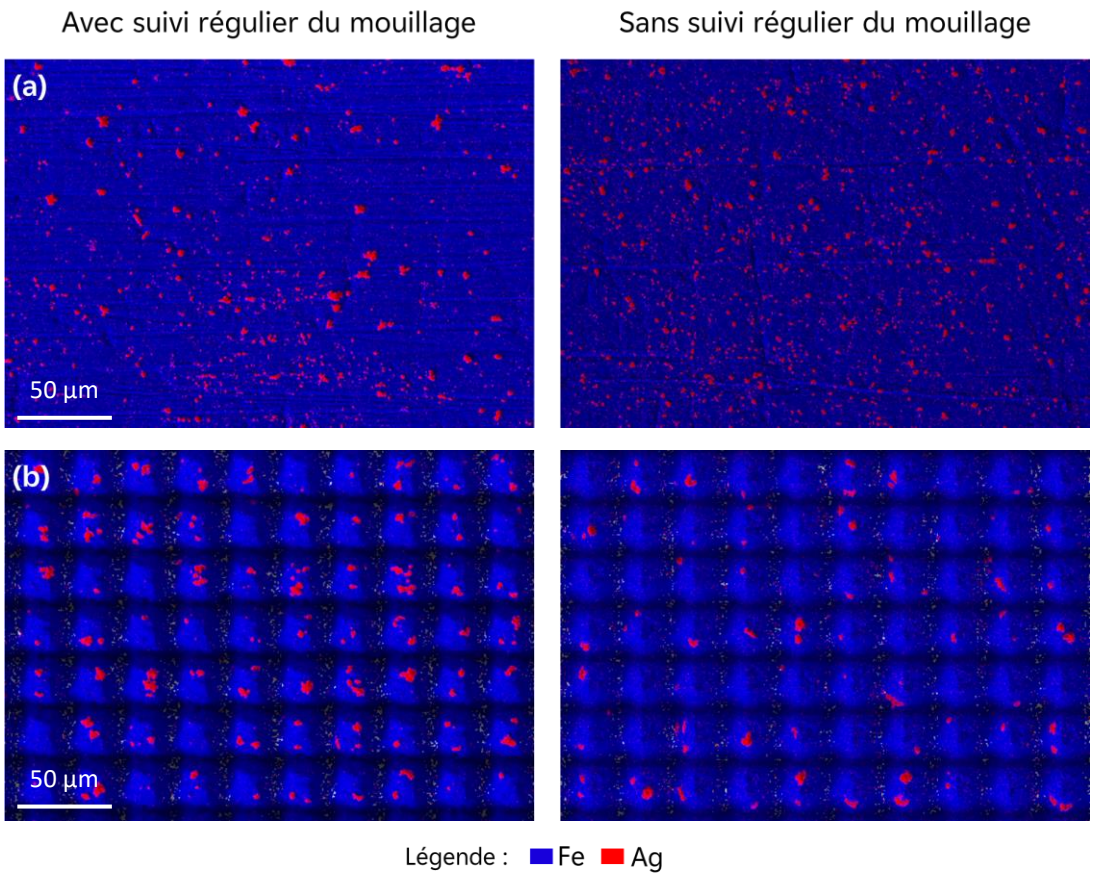


Figure 5.4 *Images EDX d'échantillons d'acier 316L après contamination à l'argent colloïdal :* ***(a)*** *zones non texturées ;* ***(b)*** *zones texturées par un réseau carré de plots sous un flux de CO_2 dont les sommets ne sont pas irradiés et pour lesquels le suivi régulier du mouillage est ou n'est pas fait dans le temps.*

Sur les images en **Figure 5.4**, il semble y avoir plus d'argent colloïdal sur la zone non texturée de l'échantillon pour lequel le suivi régulier du mouillage n'est pas fait. Cette zone n'étant pas réactive, le fait que le suivi du mouillage soit ou ne soit pas fait n'a pas d'importance. Ainsi,

cette différence peut être expliquée par la position de l'échantillon lors de l'immersion, bien que le protocole ait été déterminé afin de limiter cette possibilité. Il est également possible que la chimie de surface soit légèrement différente à cause de la manipulation des échantillons. Sur les zones texturées, on remarque plus de colloïdes lorsque le suivi du mouillage est régulièrement fait dans le temps. Cela confirme les résultats détaillés dans la section 2.3.3. du chapitre 3 où l'on avait vu que le suivi régulier du mouillage impacte la chimie de surface. La chimie de surface est donc un critère important à prendre en compte pour prévenir le dépôt de colloïdes d'argent. Enfin, on note que ces surfaces ne sont pas suffisamment performantes pour complètement empêcher ce dépôt.

Afin de ne pas fausser les résultats, plusieurs zones sont enregistrées dans chaque cas et la zone présentant le plus de colloïdes d'argent est donnée en **Figure 5.4**.

1.2.4. RÉSEAU CARRÉ *VS* RÉSEAU HEXAGONAL

Dans le chapitre 4, nous avons vu que texturer des plots en réseau hexagonal permet d'avoir une surface superhydrophobe avec un angle de contact plus important et une hystérèse beaucoup plus faible que lors de la texturation d'un réseau carré de plots. Ces résultats de mouillabilité sont mesurés à J-250 et sont rappelés dans le **Tableau 5.4**. Les essais de contamination sont faits après les essais de mouillabilité.

Tableau 5.4 *Résultats de mouillabilité des échantillons d'acier 316L texturés, sous flux de CO_2, par un réseau carré ou hexagonal de plots dont les sommets ne sont pas irradiés.*

Réseau de plots	Angle de contact stabilisé (°)	Hystérèse (°)
Carré	146 ± 2	110 ± 1
Hexagonal	147 ± 3	22 ± 4

Étonnamment, sur les images en **Figure 5.5**, l'échantillon texturé par le réseau hexagonal de plots présente beaucoup plus d'argent colloïdal que l'échantillon avec le réseau carré. Étant donné les propriétés de mouillabilité de ces échantillons, le contraire aurait été attendu. La taille des colloïdes peut être une explication. En effet, les essais de contamination ne sont pas faits le même jour pour les deux échantillons considérés et, sur les images en **Figure 5.5**, on peut voir que les colloïdes déposés sur la zone non texturée de l'échantillon avec le réseau hexagonal semblent beaucoup plus petits que ceux déposés sur l'échantillon avec le réseau carré. Leur petite taille leur permet donc de s'ancrer sur la surface et de s'agglomérer. La

quantité importante d'eau fait perdre sa caractéristique superhydrophobe à la surface.
Dans les deux cas, le dépôt se fait majoritairement sur le sommet des plots, ce qui signifie que, malgré la quantité d'eau, celle-ci n'a pas pénétré dans les texturations. Enfin, il est difficile de quantifier le nombre de colloïdes présents et, dans le cas d'un réseau hexagonal, on ne peut pas affirmer que la texturation permet de limiter ce dépôt de contamination. La taille des colloïdes semble être un paramètre critique.

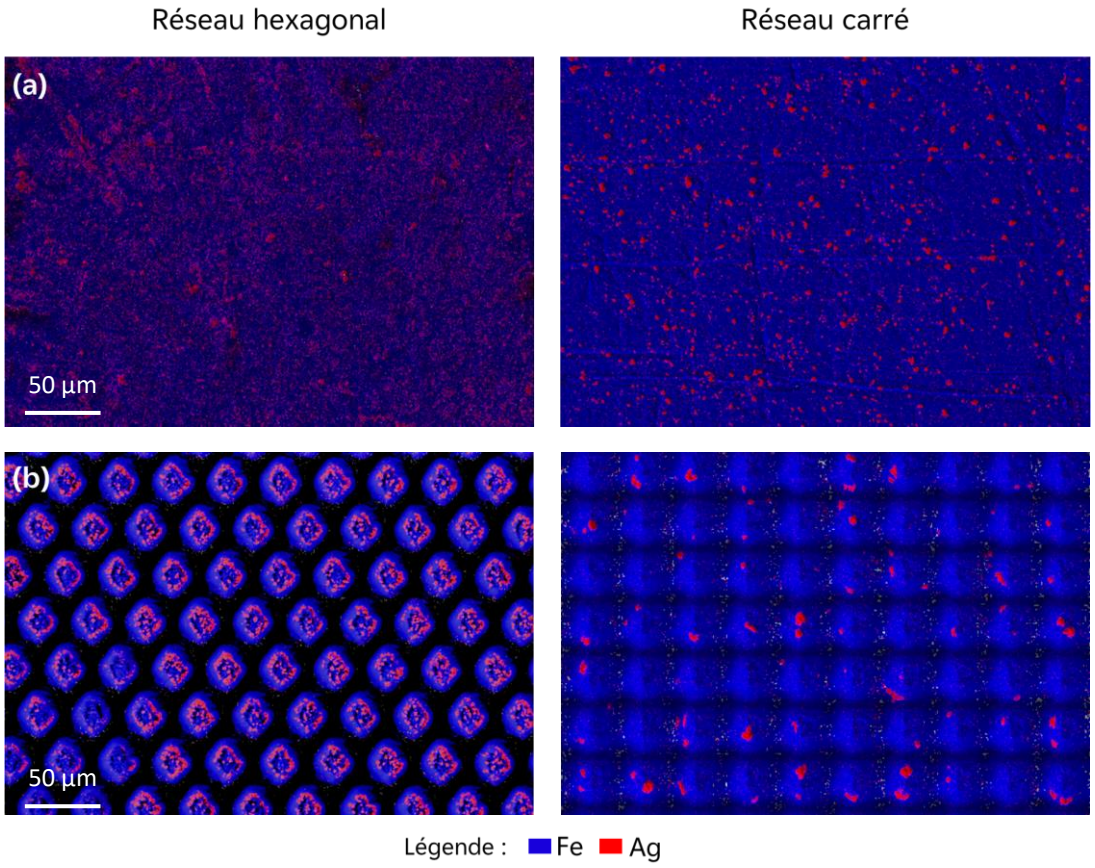


Figure 5.5 *Images EDX d'échantillons d'acier 316L après contamination à l'argent colloïdal :* ***(a)*** *zones non texturées ;* ***(b)*** *zones texturées par des plots en réseau carré ou hexagonal sous un flux de CO_2 et dont les sommets ne sont pas irradiés.*

1.3. ALUMINIUM

Bien que l'aluminium ne soit pas un matériau utilisé pour les applications de prévention de la contamination, la superhydrophobie des surfaces texturées rend cette analyse intéressante. Pour cette étude, deux échantillons sont considérés : la texturation d'un réseau carré de plots à l'air ambiant et la texturation d'un réseau hexagonal de plots sous un flux de CO_2. La morphologie et la mouillabilité de ces échantillons sont analysées dans la section 2. du chapitre 4. Les principaux résultats de mouillabilité sont rappelés dans le **Tableau 5.5**.

Tableau 5.5 *Résultats de mouillabilité des échantillons d'aluminium texturés par un réseau carré de plots à l'air ambiant ou un réseau hexagonal de plots sous un flux de CO_2.*

Réseau de plots	Environnement de texturation	Angle de contact stabilisé (°)	Hystérèse (°)
Carré	Air ambiant	158 ± 2	18 ± 5
Hexagonal	Flux de CO_2	162 ± 1	13 ± 6

1.3.1. RÉSEAU CARRÉ DE PLOTS TEXTURÉ À L'AIR AMBIANT

Les images en **Figure 5.6 (a)** et **(b)** montrent que très peu d'argent colloïdal est présent sur les zones texturées par rapport aux zones non texturées. Sur les zones texturées, les colloïdes d'argent sont répartis de façon très hétérogène sur la surface et ils ont une taille imposante. Les trois images sont sélectionnées pour montrer l'hétérogénéité des dépôts sur la surface mais la plupart de l'échantillon est comparable à la zone 2 de la **Figure 5.6 (b)**. L'agglomérat visible dans la zone 1 de la **Figure 5.6 (b)** est en réalité sur des plots dont le sommet est écrasé et lisse. Avec un grossissement plus important (**Figure 5.6 (c)**), on constate que les colloïdes se trouvent uniquement sur le sommet des plots, aucun colloïde n'est présent dans les rainures et au niveau des intersections. Quelques petits colloïdes d'environ 1-2 µm sont visibles, proches des agglomérats dont la taille est supérieure à 25 µm. Sur la partie brute de l'aluminium (**Figure 5.6 (a)**), les colloïdes ne sont pas répartis de façon homogène sur la surface et il n'y a pas de zone sans argent colloïdal. L'hétérogénéité peut être expliquée par la topographie de la surface puisqu'il n'y a pas eu de polissage et les agglomérats semblent être principalement au niveau des rainures. La taille des colloïdes varie de moins de 1 µm à plus de 10 µm. La texturation d'un réseau carré de plots à l'air ambiant permet donc de limiter efficacement le dépôt d'argent colloïdal. Cela peut être dû à la mouillabilité de la surface qui présente une bonne superhydrophobie mais aussi à la chimie de surface. Malheureusement ces analyses n'ont pas pu être faites.

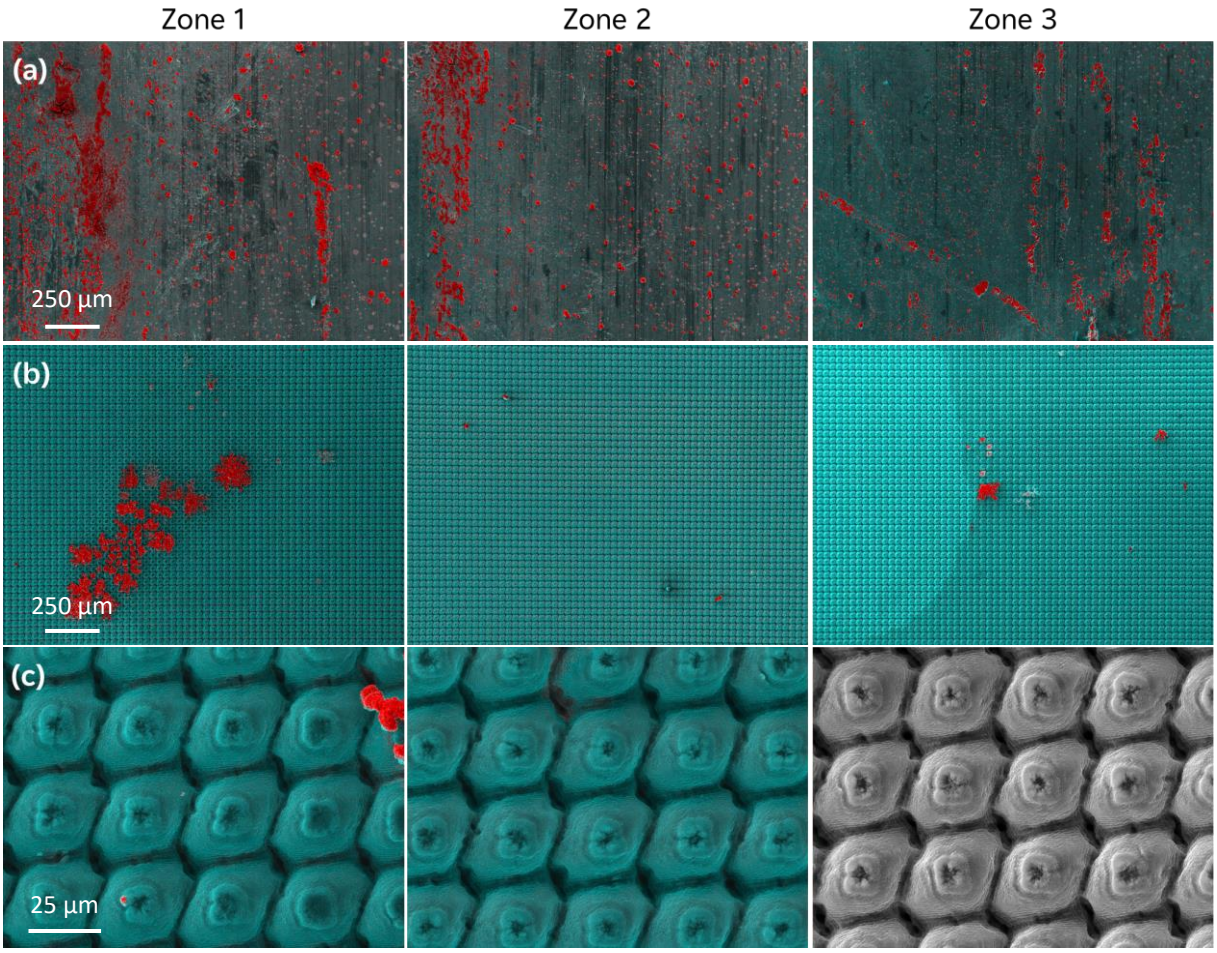


Figure 5.6 *Images EDX d'échantillons d'aluminium après contamination à l'argent colloïdal : **(a)** zones non texturées ; **(b)** zones texturées par des plots en réseau carré à un grossissement x150 ; **(c)** zones texturées par des plots en réseau carré à un grossissement x2000.*

1.3.2. RÉSEAU HEXAGONAL DE PLOTS TEXTURÉ SOUS UN FLUX DE CO_2

Sur cet échantillon également, les images en **Figure 5.7 (a)** et **(b)** montrent que très peu d'argent colloïdal est présent sur les zones texturées par rapport aux zones non texturées. Les trois images sont sélectionnées pour montrer l'hétérogénéité des dépôts sur la surface mais la plupart de l'échantillon est comparable à la zone 3 de la **Figure 5.7 (b)**. Mis à part les colloïdes dont la taille est supérieure à 100 µm, aucun colloïde n'est visible dans les pentes des plots ou les rainures (**Figure 5.7 (c)**). Il n'y a pas non plus des colloïdes de petite taille sur le sommet des plots. La texturation d'un réseau hexagonal de plots sur l'aluminium est donc particulière efficace pour prévenir le dépôt de contamination colloïdale.

Sur la partie brute de l'aluminium (**Figure 5.7 (a)**), les colloïdes ne sont pas répartis de façon homogène sur la surface et il n'y a pas de zone sans argent colloïdal. Ils ont une taille comprise entre 2 µm et 20 µm en moyenne, des agrégats sont également présents.

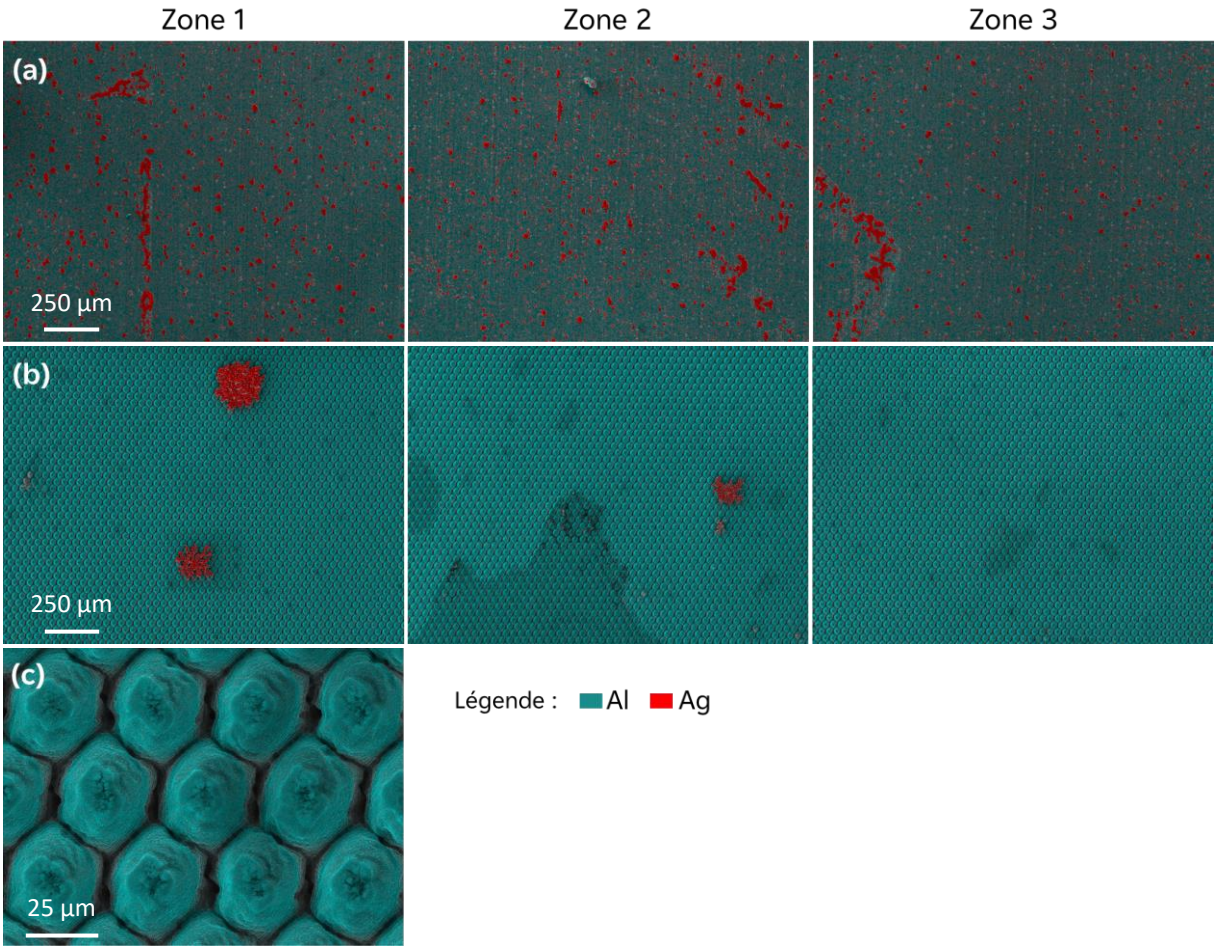


Figure 5.7 *Images EDX d'échantillons d'aluminium après contamination à l'argent colloïdal : **(a)** zones non texturées ; **(b)** zones texturées par des plots en réseau hexagonal à un grossissement x150 ; **(c)** zones texturées par des plots en réseau hexagonal à un grossissement x2000, une seule image est présentée car toutes les zones sont identiques.*

1.4. CONCLUSION SUR LA PRÉVENTION DE LA CONTAMINATION

Sur l'acier 316L, les colloïdes ont tendance à former des agrégats, ce qui complique l'analyse pour déterminer si les texturations sont efficaces pour limiter le dépôt d'argent colloïdal. On peut donc conclure que ces surfaces ne sont pas assez performantes, à l'exception de l'échantillon texturé par un réseau carré de plots sans irradiation des sommets et sous un flux de CO_2 lorsque le suivi régulier du mouillage n'est pas fait.

Cette étude permet de confirmer l'importance de la chimie de surface et que celle-ci est modifiée lorsque le suivi régulier du mouillage est fait. Cela permet également de constater

que l'échelle nanométrique est essentielle dans l'hydrophobie de la surface et particulièrement dans son comportement vis-à-vis d'un dépôt d'argent colloïdal. Lorsque la surface est recouverte de ripples, les colloïdes sont uniquement présents sur le sommet des plots alors qu'en présence de zones lisses, ils se retrouvent au fond des cavités et s'y retrouvent piégés.
Sur l'aluminium, les deux texturations testées, à savoir un réseau carré de plots et un réseau hexagonal de plots, sont extrêmement performantes pour limiter le dépôt d'argent colloïdal. Cela est possible d'une part grâce à une superhydrophobicité qui se révèle être robuste même après une immersion longue durée, d'autre part grâce à une chimie de surface défavorable à l'argent colloïdal.

2. CONDENSATION

Dans cette partie il est question de vérifier l'efficacité des surfaces texturées envers la condensation. Deux applications industrielles sont visées. La première concerne l'amélioration de la condensation au niveau des condenseurs du circuit secondaire. Dans ce cas, une condensation sous forme de gouttes est souhaitée afin d'améliorer les échanges de chaleur en évacuant rapidement les gouttes condensées. Il est important de souligner qu'il est complexe de concevoir une surface permettant à la fois la nucléation des gouttes et leur évacuation. En effet, la nucléation des gouttes nécessite une surface à haute mouillabilité tandis que leur évacuation est possible avec une surface superhydrophobe [216]. La seconde application est celle de la prévention de la formation de givre sur les ailettes des pompes à chaleur. L'absence de condensation est privilégiée mais une condensation sous forme de gouttes permettrait d'évacuer les potentielles gouttes condensées avant qu'elles ne givrent.

2.1. ÉCHANTILLONS ÉTUDIÉS ET MISE EN PLACE DU PROTOCOLE

2.1.1. ÉCHANTILLONS ÉTUDIÉS

Pour les essais de condensation en MEB environnemental, plusieurs surfaces texturées sont considérées. Elles ont toutes été précédemment étudiées et les résultats de topographie et mouillabilité peuvent être retrouvés dans les chapitres précédents (**Tableau 5.6**).

Tableau 5.6 *Échantillons étudiés pour les essais de condensation en MEB environnemental.*

Motif texturé sur l'acier 316L	Protocole de texturation	Analyse de topographie et mouillabilité
Surfaçage homogène à 0,50 J/cm^2	Section 1.2.6. (chapitre 2)	Sections 1.2.3. et 1.3.2. (chapitre 3)
Surfaçage homogène à 10,1 J/cm^2	Section 1.2.6. (chapitre 2)	Section 1.2.3. et 1.3.2. (chapitre 3)
Plots losange en réseau hexagonal texturés sous flux de CO_2	Section 1.2.4. (chapitre 2)	Section 1.1. (chapitre 4)
Plots carrés en réseau carré texturés à l'air ambiant	Section 1.2.3. (chapitre 2)	Sections 1.2.1. et 1.3.3. (chapitre 3)
Plots carrés en réseau carré + irradiation du sommet des plots à 10,1 J/cm^2 texturés sous flux de CO_2	Sections 1.2.3. et 1.2.5. (chapitre 2)	Sections 1.2.1. et 1.3.3. (chapitre 3)
Plots carrés en réseau carré texturés sous flux de CO_2	Section 1.2.3. (chapitre 2)	Sections 2.2. et 2.3. (chapitre 3)

2.1.2. MISE EN PLACE DU PROTOCOLE

Le protocole utilisé est décrit dans la section 3.3. du chapitre 2. La mise en place d'un protocole permettant d'obtenir des résultats répétables est essentielle mais peut s'avérer complexe. Avant toute mesure, il est important d'avoir un bon contact thermique entre la platine Peltier et la surface d'étude afin d'avoir une condensation homogène sur la surface. Comme le montrent les images en **Figure 5.8**, si le contact thermique n'est pas identique entre deux essais, la condensation est très différente. C'est pour cette raison que de la laque d'argent est utilisée, elle permet d'avoir un contact thermique homogène et comparable entre deux essais.

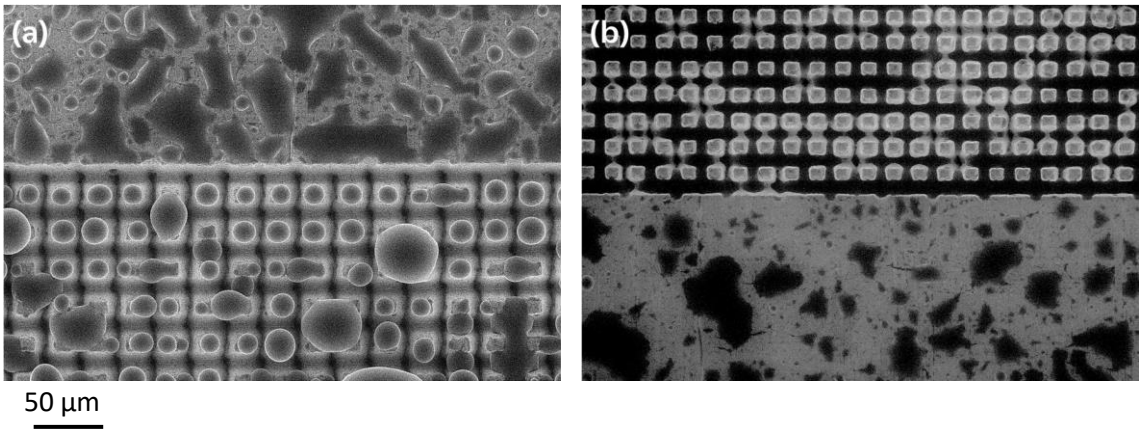


Figure 5.8 *Condensation sur des échantillons d'acier 316L texturés par des plots carrés en réseau carré :* ***(a)*** *sans et* ***(b)*** *avec laque d'argent pour assurer un bon contact thermique avec la platine Peltier.*

La planéité de l'échantillon est également un paramètre important pour obtenir une condensation homogène. Dans nos essais, il n'a pas été possible de faire condenser l'eau sur les échantillons d'aluminium. Une hypothèse pouvant expliquer cet échec est que ces échantillons d'aluminium sont de simples feuillets qu'il est difficile de rendre plan sans potentiellement endommager les texturations. Ainsi le mauvais contact thermique ne permet pas la condensation.
Enfin, un dernier point de vigilance est le possible échauffement de la surface causé par le faisceau d'électrons [217]. Cela provoque l'évaporation des gouttes d'eau condensées ce qui complique les essais.

2.2. EFFET DE LA FLUENCE LASER

2.2.1. SURFAÇAGE HOMOGÈNE

Dans le chapitre 3, nous avons vu que l'augmentation de la fluence pour la réalisation d'un surfaçage homogène provoque des morphologies très différentes. À 0,50 J/cm^2, la surface est relativement plane et recouverte de ripples alors qu'à 10,1 J/cm^2 des pores plus ou moins larges et profonds (jusqu'à la dizaine de micromètres) sont présents de façon hétérogène sur la surface qui est également recouverte de ripples.
Les essais de condensation sont faits 85 jours après texturation (J-85). L'angle de contact est stabilisé et vaut 81 ± 3° pour le surfaçage à 0,50 J/cm^2 et 103 ± 4° pour celui à 10,1 J/cm^2.

La **Figure 5.9** montre l'évolution de la condensation sur ces deux surfaces. En ce qui concerne les zones texturées, une différence notable est la condensation plus en forme de gouttes sur la zone texturée de l'échantillon à 10,1 J/cm^2 tandis qu'une condensation en film a lieu sur l'échantillon avec un surfaçage à 0,50 J/cm^2. Pour le surfaçage à 10,1 J/cm^2, le début de la condensation est sous forme de gouttes, et ce même sur la partie non texturée. En revanche, lorsque celles-ci coalescent, elles s'étalent et forment plutôt un film ce qui ne semble pas être le cas sur la zone texturée mais il n'est pas possible d'affirmer qu'elles ne forment pas un film lorsqu'elles grossissent et coalescent.
Ces premiers essais semblent indiquer que la dimension micrométrique de la surface texturée est importante pour avoir une condensation en gouttes.

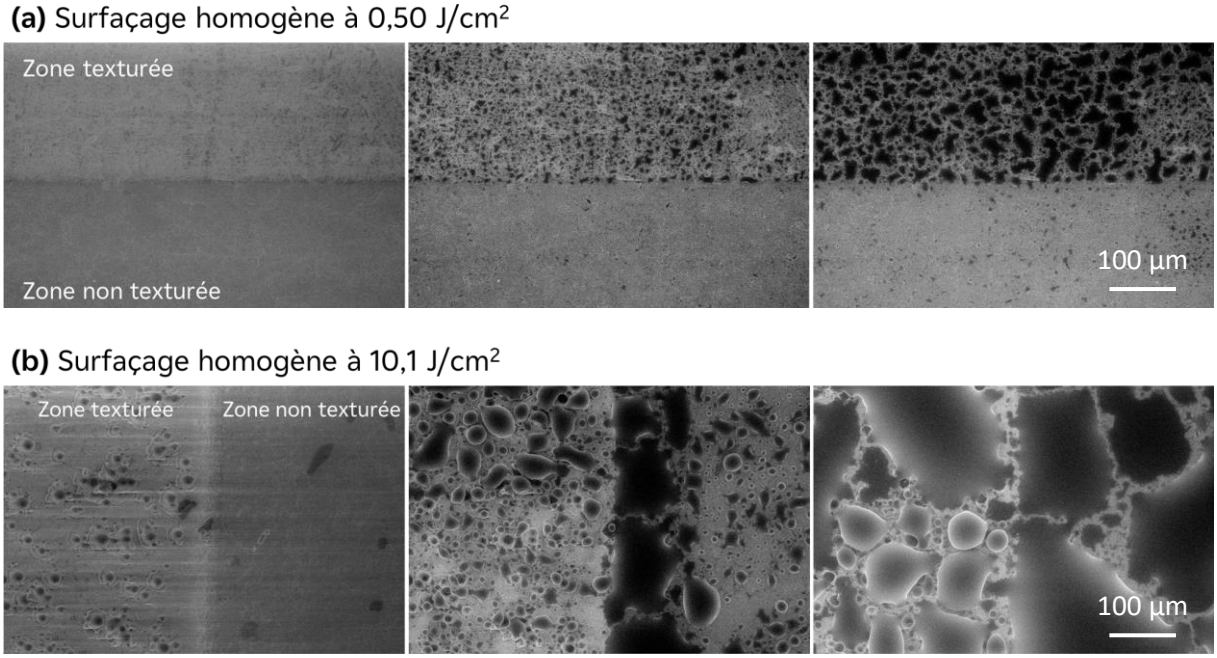


Figure 5.9 *Évolution de la condensation sur des échantillons d'acier 316L sur lesquels un surfaçage homogène est fait à :* ***(a)*** *0,50 J/cm² ;* ***(b)*** *ou 10,1 J/cm².*

De façon surprenante, la condensation n'est pas identique pour les zones non texturées des deux échantillons. À des taux d'humidité similaires, très peu d'eau se condense sur la zone non texturée de l'échantillon à 0,50 J/cm² alors qu'il y en a une quantité importante sur l'échantillon à 10,1 J/cm². Cela pourrait s'expliquer par le fait que ces deux essais ne sont pas réalisés en même temps, il existe donc une incertitude sur le fait que l'eau se condense plus ou moins rapidement, bien que les taux d'humidité soient proches. Il convient de rappeler que, dans les conditions du protocole, la condensation se fait au point le plus froid. Avec un surfaçage à 10,1 J/cm², des pores sont présents et peuvent avoir une profondeur d'environ 10 µm. Ainsi, la condensation commence potentiellement au niveau du fond des pores, puisqu'on se rapproche de la platine Peltier refroidie. Si tel est le cas et que le début de condensation au fond des pores n'est pas visible ici, on peut supposer que la condensation est à un stade plus avancé dans le cas du surfaçage à 10,1 J/cm² par rapport au surfaçage à 0,50 J/cm². Cela pourrait expliquer la très faible quantité d'eau condensée sur la zone non texturée de l'échantillon à 0,50 J/cm². Il aurait donc fallu attendre plus longtemps avec un taux d'humidité plus élevé pour observer une quantité plus importante d'eau sur la zone non texturée de cet échantillon. Une autre explication peut aussi être la chimie de surface différente puisqu'aucun nettoyage n'est effectué avant ces essais.

2.2.2. TEXTURATION DE PLOTS CARRÉS EN RÉSEAU CARRÉ

Dans le chapitre 3, nous avons vu que l'augmentation de la fluence pour l'irradiation du sommet des plots carrés texturés en réseau carré change majoritairement l'échelle nanométrique : les ripples initialement présents sur toute la surface disparaissent au profit de zones lisses avec un dépôt chaotique de matière fondue.
Les essais de condensation sont faits 214 jours après texturation (J-214). Les angles de contact ne sont pas mesurés à J-214 mais aucune évolution n'a été constatée entre J-150 et J-252 (jours où des essais de mouillabilité ont été faits). Pour l'échantillon sans irradiation du sommet des plots, l'angle de contact est égal à 122° environ et, pour celui avec une irradiation du sommet des plots à 10,1 J/cm^2, il vaut environ 133°.

Comme dans le cas d'un surfaçage homogène, à un taux d'humidité donné, il y a une plus grande quantité d'eau condensée sur les zones texturées. Cela est valable pour les deux échantillons considérés mais seule l'évolution de la condensation pour l'échantillon sans irradiation du sommet des plots est donnée en **Figure 5.10 (a)**. En regardant plus précisément au niveau de la zone texturée de l'échantillon sans irradiation du sommet des plots (**Figure 5.10 (b)**), on observe que les premières gouttes se condensent dans les pentes des plots puis disparaissent et de l'eau apparaît dans les intersections des rainures, là où la profondeur est la plus importante. Quand la fluence est augmentée (**Figure 5.11**), la condensation commence dans les pentes des plots également mais elles ne disparaissent pas. Elles grossissent puis se rejoignent en même temps que la formation d'eau au niveau des intersections des rainures. Une hypothèse pour expliquer cette différence peut être la présence de zones lisses sur cet échantillon mais il est difficile de le vérifier. Enfin, on remarque que la condensation n'est pas homogène sur la zone texturée de l'échantillon avec irradiation du sommet des plots à 10,1 J/cm^2. Comme nous l'avons expliqué précédemment, cela est dû au faisceau d'électrons qui échauffe localement la zone empêchant ainsi la condensation.

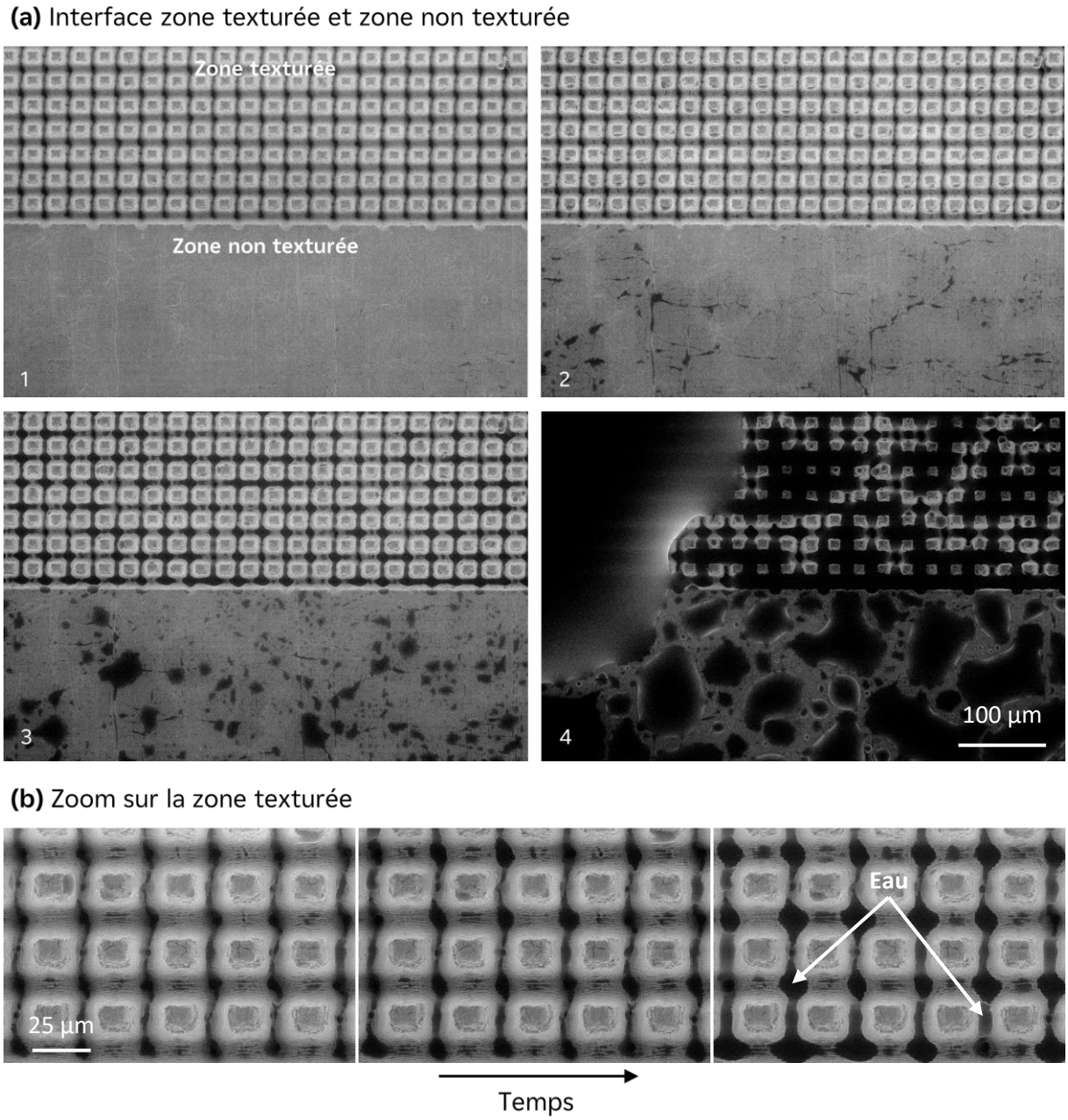


Figure 5.10 *Évolution de la condensation sur un échantillon d'acier 316L texturé par des plots carrés en réseau carré et sans irradiation du sommet des plots :* ***(a)*** *interface zone texturée et zone non texturée et* ***(b)*** *zoom sur la zone texturée.*

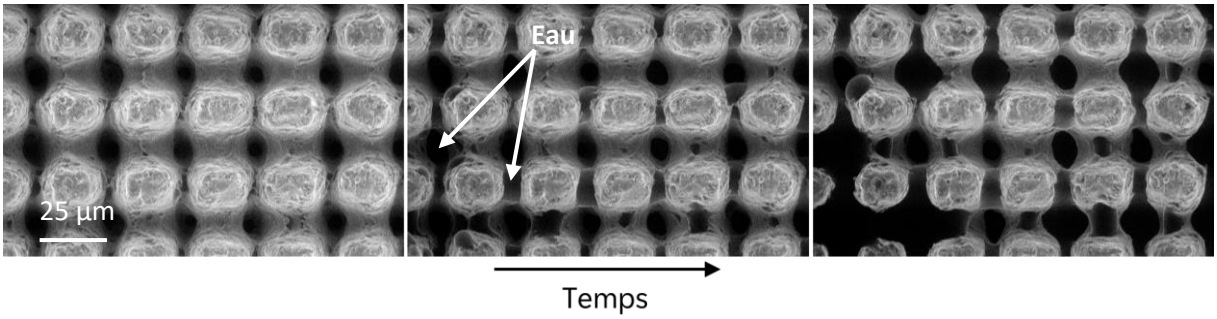


Figure 5.11 *Évolution de la condensation sur un échantillon d'acier 316L texturé par des plots carrés en réseau carré avec irradiation du sommet des plots à 10,1 J/cm².*

2.3. EFFET DE L'ENVIRONNEMENT DE TEXTURATION

Dans le chapitre 3, nous avons vu que l'environnement de texturation (air ambiant et flux de CO_2), tel que considéré dans ces études, n'impacte ni la topographie des surfaces texturées ni leur mouillabilité finale.

Les essais de condensation sont faits 214 jours après texturation (J-214). Les angles de contact ne sont pas mesurés à J-214 mais aucune évolution n'est constatée entre J-150 et J-252 (jours où des essais de mouillabilité ont été faits). Pour l'échantillon texturé à l'air ambiant, l'angle de contact est égal à 122° environ et, pour celui texturé sous flux de CO_2, il vaut environ 139°.

Les images en **Figure 5.12** montrent que le début de condensation ne se fait pas aux mêmes endroits selon l'environnement de texturation. La condensation commence au niveau des intersections pour l'échantillon texturé à l'air ambiant alors qu'elle est plutôt dans les pentes des plots et sur les ripples pour l'échantillon texturé sous flux de CO_2. Dans les deux cas, les rainures sont remplies d'eau en fin d'essai et, de ce fait, il semble y avoir plus d'eau sur les zones texturées par rapport aux zones non texturées. Cependant, la condensation n'est pas sous forme de gouttes.

Même si le début de condensation est différent sur les deux échantillons, cela ne semble pas dû à l'environnement de texturation mais à la mouillabilité de la surface. En effet, dans la partie précédente, nous avons vu qu'un échantillon avec le sommet des plots irradié à une fluence élevée à l'air ambiant présente un angle de contact similaire à l'échantillon sans irradiation du sommet des plots et texturé sous flux de CO_2 : environ 133° et 139°, respectivement. Ces deux échantillons ont un début de condensation similaire dans les pentes des plots alors qu'un échantillon avec un angle de contact plus faible, en l'occurrence environ 122°, a un début de condensation au niveau des intersections des rainures.

Enfin, le fait que les surfaces n'aient pas une superhydrophobie robuste empêche la condensation sous forme de gouttes. Même si initialement celle-ci est sous forme de gouttes, les gouttes finissent par se regrouper par coalescence pour ne former qu'un film.

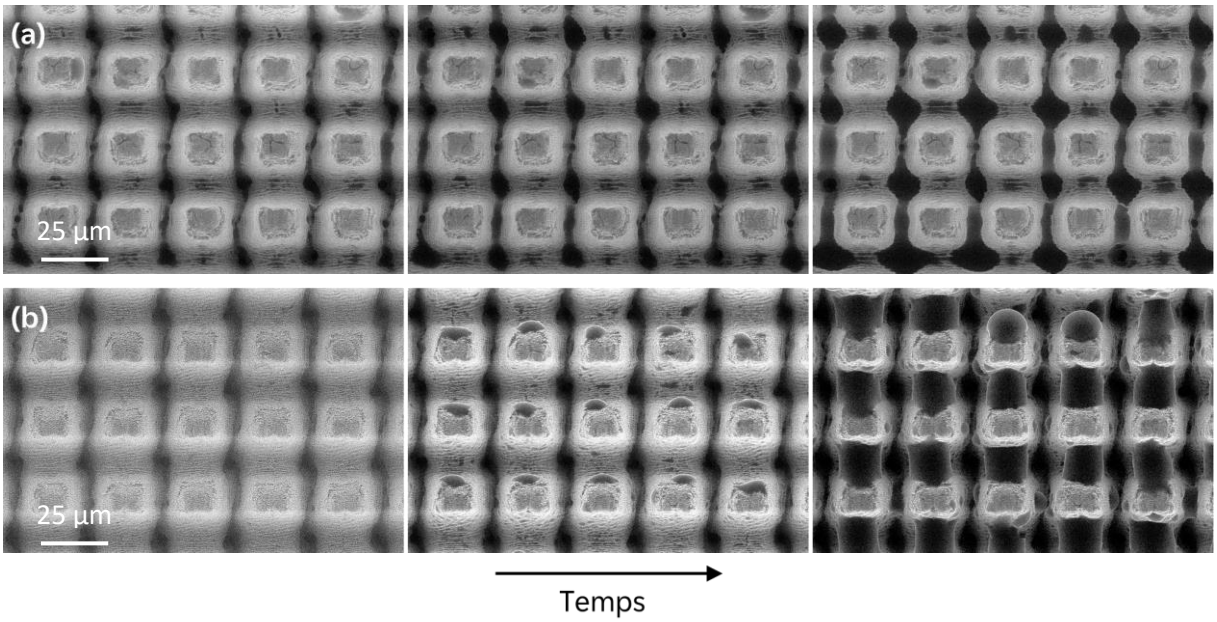


*Figure 5.12 Évolution de la condensation sur l'échantillon texturé par des plots carrés en réseau carré dans deux environnements de texturation : **(a)** à l'air ambiant ; **(b)** sous un flux de CO_2.*

2.4. EFFET DU RÉGIME DE MOUILLAGE

Nous venons de voir que les sites de début de condensation ne sont pas tout à fait les mêmes quand la mouillabilité de la surface change. Pour un angle de contact de 122° environ, la condensation se fait au niveau des intersections des rainures alors que, pour des angles de contact supérieurs à 130°, elle se fait dans les pentes de plots et les rainures majoritairement. Il serait intéressant de comparer la condensation sur une surface dont seule la chimie change drastiquement de manière à avoir une surface hydrophile et une surface hydrophobe. Pour ce faire, l'échantillon sur lequel des plots de forme losange en réseau hexagonal sont texturés sous flux de CO_2 est considéré. La mouillabilité de cet échantillon est détaillée dans la section 1.1.3. du chapitre 4. Les essais de condensation sont faits à 202 jours après texturation. À J-202, l'angle de contact est égal à environ 147° et l'hystérèse est inférieure à 30°, la surface est donc proche de la superhydrophobie. Après des premiers essais de condensation, ce même échantillon est nettoyé dans un bain d'éthanol ce qui le rend hydrophile. L'évolution de la condensation dans ces deux cas est présentée en **Figure 5.13** et **Figure 5.14**.

Quand bien même la mouillabilité de ces surfaces est différente, le début de condensation est similaire. Dans les deux cas, les premières gouttes se forment sur le sommet et dans les pentes des plots. Néanmoins, lorsque les gouttes grossissent, un comportement significativement différent peut être observé. Pour l'échantillon plutôt hydrophile, les gouttes sont ancrées sur

le sommet et les pentes en épousant la forme des plots tandis que pour l'échantillon superhydrophobe, les gouttes tendent à garder leur forme sphérique et n'épousent pas la forme des plots. Seul un ancrage sur le sommet des plots peut être observé et cet ancrage a déjà été observé sur des feuilles de lotus [218], connues pour être superhydrophobes.

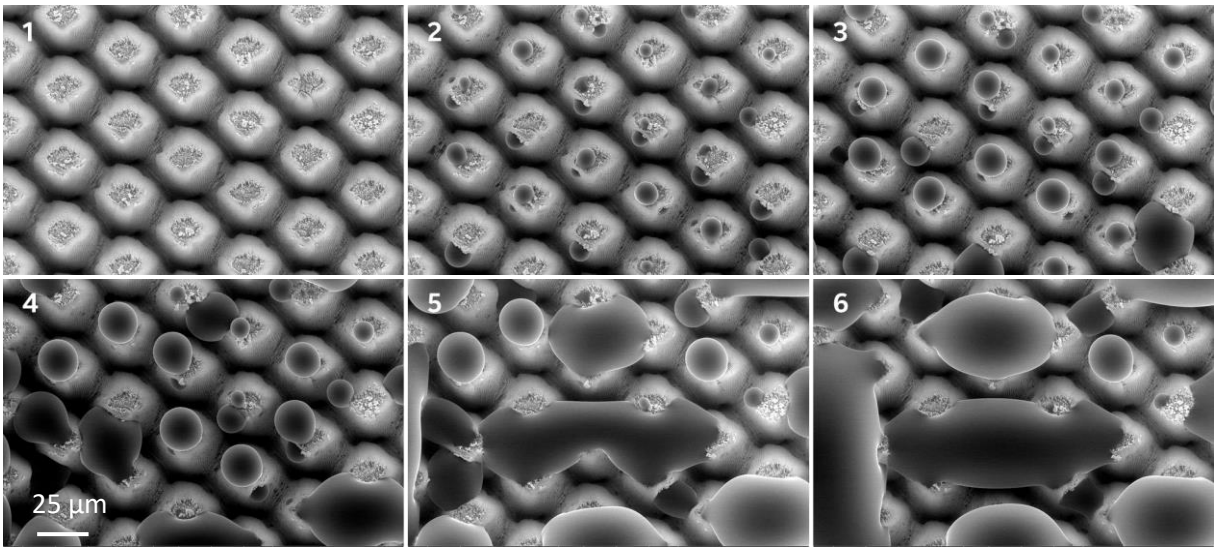


Figure 5.13 *Évolution de la condensation sur l'échantillon texturé par des plots de forme losange en réseau hexagonal sous flux de CO_2 et suivi d'un nettoyage à l'éthanol rendant la surface hydrophile.*

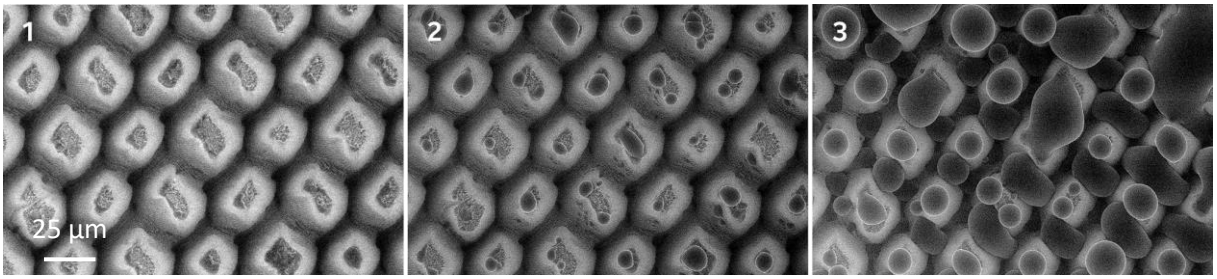


Figure 5.14 *Évolution de la condensation sur l'échantillon texturé par des plots de forme losange en réseau hexagonal sous flux de CO_2. Cet échantillon est proche de la superhydrophobie avec $\theta \approx 147°$ et $\Delta\theta < 30°$. Aucun nettoyage à l'éthanol n'a été fait.*

En **Figure 5.15**, il est évident que les gouttes condensées sur la surface texturée superhydrophobe ne pénètrent pas nécessairement dans les rainures, ce qui permet d'avoir de l'air piégé sous la goutte. Il n'a pas été possible d'incliner les surfaces afin de vérifier si les gouttes pouvaient être évacuées de la surface mais il serait intéressant d'envisager de tels essais.

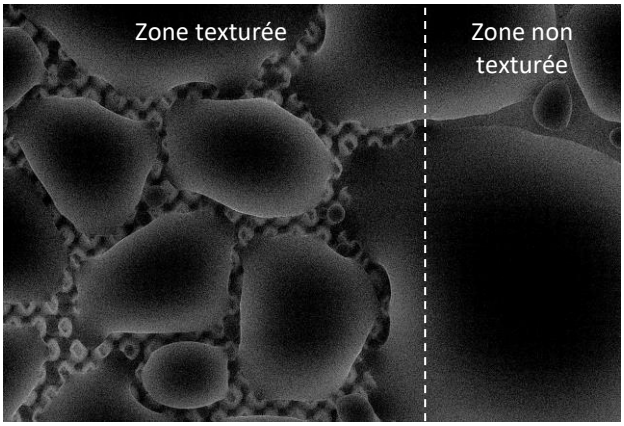


Figure 5.15 *Condensation sur l'échantillon texturé par des plots de forme losange en réseau hexagonal sous flux de CO_2. Cet échantillon est proche de la superhydrophobie avec* $\theta \approx 147°$ *et* $\Delta\theta < 30°$.

Enfin, contrairement à ce qui est observé sur les échantillons texturés par des plots en réseau carré, les rainures ne sont pas remplies d'eau. Il est donc difficile de déterminer si une quantité plus importante d'eau se condense sur les zones texturées, par rapport aux zones non texturées. L'explication peut-être le réseau hexagonal. En effet, nous avons déjà vu dans le chapitre 4 que l'arrangement et la forme des plots changent drastiquement le comportement de mouillabilité de la surface. On peut donc supposer que la condensation peut également être différente. Une étude de Ching-Wen Lo *et al.* [219] a montré que toutes les surfaces présentant une double échelle de rugosité ne sont pas performantes pour obtenir une condensation en gouttes car les microstructures peuvent entraîner l'augmentation du diamètre de départ de la goutte. Il est ainsi nécessaire d'avoir une fraction solide/liquide faible.

2.5. CONCLUSION SUR LA CONDENSATION

Des essais de condensation sont réalisés sur des échantillons d'acier 316L avec différentes texturations : surfaçage homogène à 0,50 J/cm^2 et 10,1 J/cm^2, plots en réseau carré avec ou sans irradiation du sommet des plots à l'air ambiant et sous flux de CO_2 et enfin texturation de plots carrés en réseau hexagonal. Dans le cas d'un surfaçage homogène et de la texturation de plots en réseau carré, il semble qu'une plus grande quantité d'eau soit condensée par rapport à une surface brute non texturée. Dans ces deux cas, la condensation sous forme de gouttes n'est pas évidente, d'autant plus que les rainures se remplissent progressivement d'eau. En revanche, dans le cas d'un réseau hexagonal de plots, les gouttes condensées grossissent sans remplir les rainures, on peut donc parler d'une condensation sous forme de gouttes. La condensation sur une surface superhydrophobe se fait sous forme de gouttes qui tendent à

garder leur forme sphérique sans s'ancrer dans les aspérités. Néanmoins, il reste à confirmer que ces gouttes puissent s'évacuer de la surface. Même si les gouttes condensées s'ancrent sur le sommet des plots, cela ne signifie pas qu'elles ne pourraient pas s'évacuer et augmenter l'échange de chaleur comme l'ont montré D. M. Anderson *et al.* [220].

3. SYNTHÈSE DU CHAPITRE

Ce chapitre a permis de vérifier les performances des surfaces texturées vis-à-vis des applications industrielles visées. Dans un premier temps, la prévention de la contamination est testée en immergeant les échantillons d'acier 316L dans une solution d'eau primaire saturée en argent colloïdal. L'analyse par EDX permet de constater que l'échelle nanométrique des surfaces texturées est importante : lorsque la surface est recouverte de ripples, les colloïdes sont uniquement présents sur le sommet des plots alors qu'en présence de zones lisses, ils sont au fond des cavités et s'y retrouvent piégés. Ainsi, seule la texturation d'un réseau de plots sans irradiation du sommet des plots permet de limiter la contamination présente sur la surface par rapport à une surface brute, bien que la différence ne soit pas significative. L'analyse de l'effet de l'environnement de texturation permet de constater que la chimie de surface semble être un paramètre important pour éviter la présence d'argent colloïdal. En effet, deux échantillons ayant les mêmes propriétés de mouillabilité se comportent différemment lorsque la texturation est faite à l'air ambiant ou sous un flux de CO_2 : beaucoup moins de particules sont présentes dans le cas de l'utilisation de CO_2. De plus, ces dépôts sont encore moins importants quand un suivi régulier du mouillage n'est pas fait au cours du temps. Pour rappel, nous avons vu dans le chapitre 3 que faire un suivi régulier du mouillage, lorsque la surface n'est pas stable chimiquement, modifie la chimie de surface à l'état final. Un autre paramètre à prendre en compte est la taille des colloïdes : des colloïdes de petite taille ont tendance à s'accrocher plus facilement à la surface. Pour conclure sur les surfaces d'acier 316L, il peut être difficile de déterminer si les texturations permettent de prévenir le dépôt d'argent colloïdal car les colloïdes peuvent former des agrégats. Cependant, quand l'échantillon est texturé sous un flux de CO_2 et que le suivi régulier du mouillage n'est pas fait, la texturation d'un réseau carré de plots sans irradiation des sommets est efficace pour prévenir ce dépôt.

Les texturations sur l'aluminium se révèlent particulièrement efficaces pour la prévention du dépôt d'argent colloïdal. Ces surfaces combinent une excellente superhydrophobicité et, probablement, une chimie de surface défavorable à l'argent colloïdal.

Dans un second temps, la condensation sur les échantillons d'acier 316L est analysée. Beaucoup plus d'eau se condense sur des surfaces présentant un surfaçage homogène à différentes fluences ou une texturation de plots en réseau carré par rapport à une surface brute non texturée. Cependant, la condensation n'est pas sous forme de gouttes, ce qui n'est pas satisfaisant bien que ces surfaces soient hydrophobes, particulièrement dans le cas de la texturation d'un réseau carré de plots. La texturation d'un réseau hexagonal de plots permet d'obtenir une condensation sous forme de gouttes qui tendent à garder leur forme sphérique sans épouser les aspérités de la surface. Ces résultats sont prometteurs mais d'autres essais restent nécessaires afin de vérifier que ces gouttes condensées puissent être facilement évacuées de la surface.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif des travaux de thèse présentés dans ce manuscrit est de rendre des surfaces métalliques surperhydrophobes par bioinspiration en utilisant un laser femtoseconde sans post-traitement chimique. Cette technique a l'avantage d'utiliser des impulsions ultrabrèves pour reproduire des motifs variés. Ainsi, la zone affectée par la chaleur est limitée ce qui permet de conserver, majoritairement, les propriétés intrinsèques du matériau. En revanche, après texturation, les surfaces métalliques deviennent temporairement superhydrophiles à cause de leur chimie de surface. Cette chimie plus subie que contrôlée ainsi que les temps de procédé laser, qui sont relativement longs pour une potentielle industrialisation, sont des pistes d'amélioration. Ce manuscrit se concentre sur l'optimisation de la chimie de surface et de la topographie pour obtenir des surfaces superhydrophobes et accélérer la transition de l'hydrophilie à l'hydrophobie qui se produit post-texturation.

L'observation de différentes plantes connues pour être superhydrophobes permet de déterminer un motif simplifié pour être texturé sur des échantillons d'acier 316L et d'aluminium : il s'agit de plots carrés micrométriques de 10 µm de largeur, 20 µm de hauteur avec un espacement entre deux plots de 20 µm sur lesquels se superpose une échelle nanométrique induite par le procédé laser femtoseconde.
Une analyse approfondie de l'effet de la fluence laser est réalisée en texturant un réseau de plots carrés micrométriques avec une fluence fixe de 0,20 J/cm^2, puis en irradiant le sommet de ces plots à différentes fluences (de 0,50 à 10,1 J/cm^2). Ce protocole permet de fixer l'échelle micrométrique, quelle que soit la fluence utilisée. L'augmentation de la fluence modifie principalement l'échelle nanométrique des plots générés et conduit à une accélération de l'évolution des angles de contact vers l'hydrophobie. Une fois la chimie de surface stabilisée, plus la fluence est importante, plus les angles de contact stabilisés sont faibles mais restent autour de 130° pour des fluences supérieures à 2 J/cm^2. Des surfaçages homogènes sont également réalisés aux mêmes fluences et, cette fois-ci, l'augmentation de la fluence modifie considérablement la topographie des surfaces et ralentit l'évolution des angles de contact, conformément à ce qui a déjà été observé dans la littérature. Ces deux types de texturations (réseau de plots micrométriques et surfaçage homogène) permettent d'ébaucher une première

étude sur la séparation des contributions physique et chimique du mouillage. Pour l'échelle nanométrique, les résultats montrent que la chimie contribue à l'hydrophobie à hauteur de 21° et la topographie des ripples à hauteur de 1°.

L'environnement de texturation est étudié au moyen d'un flux de dioxyde de carbone qui est dirigé vers la surface lors du procédé laser. Ce flux n'a aucun impact sur les morphologies générées et ne permet pas d'obtenir des angles de contact stabilisés plus élevés que lorsque la surface est texturée à l'air ambiant. En revanche, l'analyse de la chimie de surface par XPS permet de montrer que le dioxyde de carbone semble minimiser l'effet des mesures régulières de mouillage.

L'étude du stockage en enceinte CO_2 permet de mettre en lumière les mécanismes complexes d'évolution de la chimie de surface après texturation en régime femtoseconde. Les analyses de chimie de surface par XPS démontrent que, bien que l'adsorption dissociative du CO_2 contribue le plus à l'hydrophobie, il existe une compétition entre l'adsorption dissociative du dioxyde de carbone, de l'eau et l'adsorption de composés organiques dans l'évolution de la chimie de surface. Cette dernière semble également être essentielle pour obtenir des hystérèses faibles mais des analyses plus approfondies restent nécessaires.

Pour ces différentes études concernant l'optimisation de la chimie de surface, la texturation d'un réseau carré de plots carré micrométriques permet d'obtenir des angles de contact supérieurs à 130°. En revanche, l'hystérèse de ces échantillons est supérieure à 100° et les gouttes déposées sont dans un état intermédiaire pénétrant plus ou moins dans les aspérités. La superhydrophobie, définie comme des angles de contact supérieurs à 150° et des hystérèses inférieures à 10°, n'est donc pas atteinte.

L'optimisation de la topographie vise à trouver des motifs pour obtenir des surfaces superhydrophobes. La texturation d'un réseau hexagonal de plots de forme losange sur l'acier 316L permet d'atteindre un angle de contact de 147 ± 3° et une hystérèse de 28 ± 2°.

L'étude de la largeur des rainures sur les propriétés de mouillabilité montre que plus l'espacement entre deux plots est important, plus l'angle de contact est important et plus l'hystérèse est faible jusqu'à atteindre un angle de contact de 149 ± 2° et une hystérèse de 27° avec un angle d'inclinaison de 26°.

Pour les surfaces en aluminium, des plots micrométriques en réseau carré et hexagonal sont texturés à l'air ambiant et sous flux de CO_2. Quel que soit le réseau, carré ou hexagonal, les surfaces obtenues sont superhydrophobes. Cependant, le réseau hexagonal texturé sous flux de CO_2 donne les meilleurs résultats : angle de contact de 162 ± 1° avec une hystérèse de 13

± 6° à des inclinaisons de 7 ± 2°.

Enfin, la prévention de la contamination est testée en immergeant les échantillons d'acier 316L dans une solution d'eau primaire saturée en argent colloïdal. L'échelle nanométrique des surfaces texturées est importante : lorsque la surface est recouverte de ripples, les colloïdes sont uniquement présents sur le sommet des plots alors qu'en présence de zones lisses, ils se retrouvent au fond des cavités et s'y retrouvent piégés. Pour les application industrielles visées, la localisation de la contamination est un paramètre important : si les colloïdes se retrouvent piégés au fond des cavités, il peut être difficile de les déloger par une opération de décontamination, ce qui n'est pas souhaitable. La chimie de surface semble être un paramètre important pour éviter la présence d'argent colloïdal : beaucoup moins de particules sont présentes dans le cas de l'utilisation de CO_2.
Quant à l'aluminium, les surfaces texturées se révèlent particulièrement efficaces pour la prévention du dépôt d'argent colloïdal.
L'efficacité de la condensation est analysée sur les échantillons d'acier 316L. Sur les surfaces présentant un surfaçage homogène ou une texturation de plots en réseau carré, une quantité plus importante d'eau se condense par rapport à une surface brute non texturée. Cependant, la condensation n'est pas sous forme de gouttes, ce qui n'est pas satisfaisant. La texturation d'un réseau hexagonal de plots permet d'obtenir une condensation sous forme de gouttes qui tendent à garder leur forme sphérique sans épouser les aspérités de la surface. Ces résultats sont prometteurs mais d'autres essais restent nécessaires afin de vérifier que ces gouttes condensées puissent être facilement évacuées de la surface.

Ces travaux de thèse pourraient également être complétés par des essais dans d'autres environnements de stockage, notamment avec des molécules organiques, pour déterminer quelles molécules s'adsorbent préférentiellement lors de l'évolution de la chimie de surface après texturation laser. Pour approfondir l'optimisation de la chimie de surface, il serait également intéressant de procéder à de futures texturations dans une enceinte saturée en CO_2 et de stocker ces échantillons dans une enceinte saturée en CO_2 en présence de composés organiques pouvant s'adsorber en surface. Il est également nécessaire de procéder à des analyses complémentaires de l'évolution de la chimie de surface pour comprendre les mécanismes responsables de la transition vers l'hydrophobie. En effet, au vu de l'énergie requise pour décomposer la molécule de CO_2, il semble que ce phénomène, sans apport d'énergie extérieure, ne puisse pas expliquer cette transition. La poursuite de l'analyse des

contributions physique et chimique du mouillage permettrait de mieux comprendre les mécanismes en jeu afin d'optimiser les méthodes pour atteindre la superhydrophobie sur des surfaces métalliques. Une analyse plus approfondie de l'évolution de la mouillabilité dans le temps pourrait être pertinente pour comprendre les étapes clés de la transition du régime hydrophile à hydrophobe. Enfin, pour que cette méthode de texturation par laser femtoseconde soit industrialisable, il reste nécessaire de vérifier la robustesse et la durabilité des motifs générés qui pourraient être endommagés mécaniquement mais aussi chimiquement.

RÉFÉRENCES

[1] Médiathèque de l'IRSN, (n.d.). https://mediatheque.irsn.fr (accessed September 21, 2022).

[2] P. Panday, Transfert en changement de phase - Condensation sur des surfaces lisses, Techniques de l'ingénieur. (2006).

[3] G. Heisbourg, Prévention de la contamination radioactive de l'acier 316L par superhydrophobie : fonctionnalisation des surfaces par texturation directe, (2020).

[4] D. Quéré, Lois du mouillage et de l'imprégnation, Techniques de l'ingénieur. (2003).

[5] J. C. Moore, A. Kazachkov, A. G. Anders, C. Willis, The danger of misrepresentations in science education, in: Informal Learning and Public Understanding of Physics, n.d.: pp. 404–409.

[6] S. Ross, P. Becher, The history of the spreading coefficient, Journal of Colloid and Interface Science. 149 (1992) 575–579. https://doi.org/10.1016/0021-9797(92)90445-R.

[7] W. D. Harkins, A. Feldman, Films. The spreading of liquids and the spreading coefficient, The Journal of the American Chemical Society. 44 (1922) 2666–1685. https://doi.org/10.1021/ja01433a001.

[8] J.N. Israelachvili, ed., Intermolecular and Surface Forces, in: Intermolecular and Surface Forces (Third Edition), Third Edition, Academic Press, Boston, 2011. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-391927-4.10024-6.

[9] P. G. de Gennes, Wetting: statics and dynamics, Rev. Mod. Phys. 57 (1985) 827–863.

[10] P.G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, Capillarity and gravity, in: Capillarity and Wetting Phenomena, 2004: pp. 33–67.

[11] N. Shirtcliffe, P. Comanns, C. Hamlett, P. Roach, S. Atherton, The effect of roughness geometry on superhydrophobicity and related phenomena, in: Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology, 2019: pp. 291–308.

[12] T. Young, An essay on the cohesion of fluids, Philosophical Transactions of the Royal Society of London. 95 (1805) 65–87. https://doi.org/10.1098/rstl.1805.0005.

[13] R. H. Dettre, R. E. Johnson, Contact angle hysteresis - Contact angle measurements on rough surfaces, Advances in Chemistry. 43 (1964) 136–144.

[14] H. B. Eral, D. J. C. M. 't Mannetje, J. M. Oh, Contact angle hysteresis: a review of fundamentals and applications, Colloid Polym. Sci. 291 (2013) 247–260. https://doi.org/10.1007/s00396-012-2796-6.

[15] C. W. Extrand, Y. Kumagai, An experimental study of contact angle hysteresis, Journal of Colloid and Interface Science. 191 (1997) 378–383. https://doi.org/10.1006/jcis.1997.4935.

[16] N. K. Adam, G. Jessop, Angles of contact and polarity of solid surfaces, J. Chem. Soc. 127 (1925) 1863–1868. https://doi.org/10.1039/CT9252701863.

[17] J. G. Mitchell, A. R. Lee, The viscosity of road tars, J. Soc. Chem. Ind. 54 (1935) 407–411.

[18] R. N. Wenzel, Resistance of solid surfaces to wetting by water, Industrial and Engineering Chemistry. 28 (1936) 988–994. https://doi.org/10.1021/ie50320a024.

[19] A. B. D. Cassie, S. Baxter, Wettability of porous surfaces, Transactions of the Faraday Society. 40 (1944) 546–551. https://doi.org/10.1039/TF9444000546.

[20] A. B. D. Cassie, Contact angles, Discuss. Faraday Soc. 3 (1948) 11–16. https://doi.org/10.1039/DF9480300011.

[21] F. E. Bartell, J. W. Shepard, The effect of surface roughness on apparent contact angles and on contact angle hysteresis. I. The system paraffin-water-air, J. Phys. Chem. 57 (1953) 211–215. https://doi.org/10.1021/j150503a017.

[22] D. Quéré, A. Lafuma, J. Bico, Slippy and sticky microtextured solids, Nanotechnology. 14 (2003) 1109–1112. https://doi.org/10.1088/0957-4484/14/10/307.
[23] B. Wang, Y. Zhang, L. Shi, J. Li, Z. Guo, Theoretical advances in superhydrophobic surfaces, J. Mater. Chem. 22 (2012) 20112–20127. https://doi.org/10.1039/C2JM32780E.
[24] J. N. Israelachvili, M. L. Gee, Contact angles on chemically heterogeneous surfaces, Langmuir. 5 (1989) 288–289. https://doi.org/10.1021/la00085a059.
[25] C. Huh, S. G. Mason, Effects of surface roughness on wetting (theoretical), Journal of Colloid and Interface Science. 60 (1977) 11–38. https://doi.org/10.1016/0021-9797(77)90251-X.
[26] D. C. Pease, Significance of the contact angle in relation to the solid surface, J. Phys. Chem. 49 (1945) 107–110. https://doi.org/10.1021/j150440a007.
[27] L. Gao, T. J. McCarthy, How Wenzel and Cassie were wrong, Langmuir. 23 (2007) 3762–3765. https://doi.org/10.1021/la062634a.
[28] C. W. Extrand, Contact angles and hysteresis on surfaces with chemically heterogeneous islands, Langmuir. 19 (2003) 3793–3796. https://doi.org/10.1021/la0268350.
[29] R. E. Johnson, R. H. Dettre, Contact angle hysteresis - Study of an idealized heterogeneous surface, J. Phys. Chem. 68 (1964) 1744–1750. https://doi.org/10.1021/j100789a012.
[30] C. D. Bain, J. Evall, G. M Whitesides, Formation of monolayers by the coadsorption of thiols on gold: Variation in the head group, tail group, and solvent, J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 7155–7164. https://doi.org/10.1021/ja00200a039.
[31] C. W. Extrand, Continuity of very thin polymer films, Langmuir. 9 (1993) 475–480. https://doi.org/10.1021/la00026a019.
[32] J. Drelich, J. L. Wilbur, J. D. Miller, G. M Whitesides, Contact angles for liquid drops at a model heterogeneous surface consisting of alternating and parallel hydrophobic/hydrophilic strips, Langmuir. 12 (1996) 1913–1922. https://doi.org/10.1021/la9509763.
[33] J. Drelich, Static contact angles for liquids at heterogeneous solid surfaces, Polish J. Chem. 71 (1997) 525–549.
[34] F. E. Bartell, J. W. Shepard, Surface roughness as related to hysteresis of contact angles. II. The systems paraffin-3 molar calcium chloride solution-air and paraffin-glycerol-air, J. Phys. Chem. 57 (1953) 455–458. https://doi.org/10.1021/j150505a015.
[35] P. S. Swain, R. Lipowsky, Contact angles on heterogeneous surfaces: A new look at Cassie's and Wenzel's laws, Langmuir. 14 (1998) 6772–6780. https://doi.org/10.1021/la980602k.
[36] D. Öner, T. J. McCarthy, Ultrahydrophobic surfaces. Effects of topography length scales on wettability, Langmuir. 16 (2000) 7777–7782. https://doi.org/10.1021/la000598o.
[37] C. W. Extrand, Model for contact angles and hysteresis on rough and ultraphobic surfaces, Langmuir. 18 (2002) 7991–7999. https://doi.org/10.1021/la025769z.
[38] W. Chen, A. Y. Fadeev, M. C. Hsieh, D. Öner, J. Youngblood, T. J. McCarthy, Ultrahydrophobic and ultralyophobic surfaces: Some comments and examples, Langmuir. 15 (1999) 3395–3399. https://doi.org/10.1021/la990074s.
[39] J. P. Youngblood, T. J. McCarthy, Ultrahydrophobic polymer surfaces prepared by simultaneous ablation of polypropylene and sputtering of poly(tetrafluoroethylene) using radio frequency plasma, Macromolecules. 32 (1999) 6800–6806. https://doi.org/10.1021/ma9903456.
[40] J. W. Gibbs, The scientific papers, 1906.
[41] F. Bresme, Theoretical approaches to investigate anisotropic particles at fluid interfaces, in: Anisotropic Particles Assemblies - Synthesis, Assembly, Modeling and Applications, 2018: pp. 233–260.
[42] B. V. Toshev, D. Platinakov, A. Scheludko, Line tension in three-phase equilibrium systems, Langmuir. 4 (1988) 489–499. https://doi.org/10.1021/la00081a001.
[43] V. S. Vesselovsky, V. N. Pertzov, Adhesion of air bubbles to the solid surface, Zh. Fiz. Khim. 8 (1936) 245–259.

[44] R. J. Good, M. N. Koo, The effect of drop size on contact angle, Journal of Colloid and Interface Science. 71 (1979) 283–292. https://doi.org/10.1016/0021-9797(79)90239-X.
[45] J. Drelich, J. D. Miller, Modification of the Cassie equation, Langmuir. 9 (1993) 619–621. https://doi.org/10.1021/la00026a043.
[46] L. Boruvka, A. W. Neumann, Generalization of the classical theory of capillarity, J. Chem. Phys. 66 (1977) 5464–5476. https://doi.org/10.1063/1.433866.
[47] B. Bhushan, E. K. Her, Fabrication of superhydrophobic surfaces with high and low adhesion inspired from rose petal, Langmuir. 26 (2010) 8207–8217. https://doi.org/10.1021/la904585j.
[48] B. Mandelbrot, Les objets fractals : forme, hasard et dimension, Flammarion, 1975.
[49] J. Klafter, A. Blumen, Fractal behavior in trapping and reaction, J. Chem. Phys. 80 (1984) 875–877. https://doi.org/10.1063/1.446743.
[50] R. Blumenfeld, Y. Meir, A. B. Harris, A. Aharony, Infinite set of exponents describing physics on fractal network, J. Phys. A: Math. Gen. 19 (1986) L791–L796. https://doi.org/10.1088/0305-4470/19/13/007.
[51] D. Avnir, D. Farin, P. Pfeifer, Surface geometric irregularity of particulate materials: The fractal approach, Journal of Colloid and Interface Science. 103 (1985) 112–123. https://doi.org/10.1016/0021-9797(85)90082-7.
[52] D. Farin, D. Avnir, Reactive fractal surfaces, J. Phys. Chem. 91 (1987) 5517–5521. https://doi.org/10.1021/j100306a001.
[53] L. W. Anacker, R. P. Parson, R. Kopelman, Diffusion-controlled reaction kinetics on fractal and euclidean lattices: Transient and steady-state annihilation, J. Phys. Chem. 89 (1985) 4758–4761. https://doi.org/10.1021/j100268a021.
[54] D. Pines, D. Huppert, Time-resolved fluorescence depolarization measurements in mesoporous silicas. The fractal approach, J. Phys. Chem. 91 (1987) 6569–6572. https://doi.org/10.1021/j100311a001.
[55] A. Blumen, G. Zumofen, J. Klafter, Fractal concepts in reaction kinetics, in: Fractals, Quasicrystals, Chaos, Knots and Algebraic Quantum Mechanics, 1988: pp. 21–52.
[56] G. Zumofen, A. Blumen, J. Klafter, Fractal patterns in chemistry, in: Fractals, Quasicrystals, Chaos, Knots and Algebraic Quantum Mechanics, 1988: pp. 1–20.
[57] M. Jaroniec, X. Lu, R. Madey, Thermodynamics of gas adsorption on fractal surfaces of heterogeneous microporous solids, J. Chem. Phys. 92 (1990) 7589–7595. https://doi.org/10.1063/1.458196.
[58] J. Lefèvre, Teleonomical optimization of a fractal model of the pulmonary arterial bed, J. Theor. Biol. 102 (1983) 225–248. https://doi.org/10.1016/0022-5193(83)90361-2.
[59] Y. Isogai, T. Itoh, Fractal analysis of tertiary structure of protein molecule, Journal of the Physical Society of Japan. 53 (1984) 2162–2171. https://doi.org/10.1143/JPSJ.53.2162.
[60] P. Pfeifer, U. Welz, H. Wippermann, Fractal surface dimension of proteins: Lysozyme, Chemical Physics Letters. 113 (1985) 535–540. https://doi.org/10.1016/0009-2614(85)85027-2.
[61] M. A. Lopez-Quintela, J. Casado, Revision of the methodology in enzyme kinetics: A fractal approach, J. Theor. Biol. 139 (1989) 129–139. https://doi.org/10.1016/S0022-5193(89)80062-1.
[62] R. D. Hazlett, Fractal applications: wettability and contact angle, Journal of Colloid and Interface Science. 137 (1990) 527–533. https://doi.org/10.1016/0021-9797(90)90425-N.
[63] S. Shibuichi, T. Onda, N. Satoh, K. Tsujii, Super water-repellent surfaces resulting from fractal structure, J. Phys. Chem. 100 (1996) 19512–19517. https://doi.org/10.1021/jp9616728.
[64] T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, K. Tsujii, Super-water-repellent fractal surfaces, Langmuir. 12 (1996) 2125–2127. https://doi.org/10.1021/la950418o.
[65] L. Cao, H.-H. Hu, D. Gao, Design and fabrication of micro-textures for inducing a superhydrophobic behavior on hydrophilic materials, Langmuir. 23 (2007) 4310–4314. https://doi.org/10.1021/la063572r.

[66] A. Tuteja, W. Choi, M. Ma, J. M. Mabry, S. A. Mazzella, G. C. Rutledge, G. H. McKinley, R. E. Cohen, Designing superoleophobic surfaces, Science. 318 (2007) 1618–1622. https://doi.org/10.1126/science.1148326.
[67] A. Tuteja, W. Choi, J. M. Mabry, G. H. McKinley, R. E. Cohen, Robust omniphobic surfaces, PNAS. 105 (2008) 18200–18205. https://doi.org/10.1073/pnas.0804872105.
[68] T. T. Y. Tan, M. R. Reithofer, E. Y. Chen, A. G. Menon, T. S. A. Hor, J. Xu, J. M. Chin, Tuning omniphobicity via morphological control of metal−organic framework functionalized surfaces, J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 16272–16275. https://doi.org/10.1021/ja407896m.
[69] M. Nosonovsky, Multiscale roughness and stability of superhydrophobic biomimetic interfaces, Langmuir. 23 (2007) 3157–3161.
[70] Y. Ahmad Nor, Y. Niu, S. Karmakar, L. Zhou, C. Xu, J. Zhang, H. Zhang, M. Yu, D. Mahony, N. Mitter, M. A. Cooper, C. Yu, Shaping nanoparticles with hydrophilic compositions and hydrophobic properties as nanocarriers for antibiotic delivery, ACS Cent. Sci. 1 (2015) 328–334. https://doi.org/10.1021/acscentsci.5b00199.
[71] R. Dufour, G. Perry, M. Harnois, Y. Coffinier, V. Thomy, V. Senez, R. Boukherroub, From micro to nano reentrant structures: hysteresis on superomniphobic surfaces, Colloid Polym. Sci. 291 (2013) 409–415. https://doi.org/10.1007/s00396-012-2750-7.
[72] P. S. Brown, B. Bhushan, Durable, superoleophobic polymer–nanoparticle composite surfaces with re-entrant geometry via solvent-induced phase transformation, Scientific Reports. 6 (2016) 1–11. https://doi.org/10.1038/srep21048.
[73] J. Zhang, Z. Yao, P. Hao, Formation and evolution of air-water interfaces between hydrophilic structures in a microchannel, Microfluid Nanofluid. 21 (2017) 1–8. https://doi.org/10.1007/s10404-017-1968-6.
[74] E. Domingues, S. Arunachalam, H. Mishra, Doubly reentrant cavities prevent catastrophic wetting transitions on intrinsically wetting surfaces, ACS Appl. Mater. Interfaces. 9 (2017) 21532–21538. https://doi.org/10.1021/acsami.7b03526.
[75] T. Liu, C.-J. Kim, Turning a surface superrepellent even to completely wetting liquids, Science. 346 (2014) 1096–1100. https://doi.org/10.1126/science.1254787.
[76] N. A. Patankar, Mimicking the lotus effect: influence of double roughness structures and slender pillars, Langmuir. 20 (2004) 8209–8213. https://doi.org/10.1021/la048629t.
[77] ISO 3274: Geometrical product specifications (GPS) - surface texture: profile method - nominal characteristics of contact (stylus) instruments, (1996).
[78] ISO 4287: Geometrical product specifications (GPS) - surface texture: profile method - terms, definitions and surface texture parameters, (1997).
[79] E. S. Gadelmawla, M. M. Koura, T. M. A. Maksoud, I. M. Elewa, H. H. Soliman, Roughness parameters, Journal of Materials Processing Technology. 123 (2002) 133–145. https://doi.org/10.1016/S0924-0136(02)00060-2.
[80] B. Bhushan, Surface roughness analysis and measurement techniques, in: Modern Tribology Handbook, 1st Edition, 2000: pp. 49–119.
[81] V. Belaud, Structuration de surfaces au moyen d'un traitement laser femtoseconde : applications à la fonctionnalisation de surface du polypropylène en vue de sa métallisation, Université de Lyon, 2014.
[82] C. Falcon Garcia, F. Stangl, A. Gotz, W. Zhao, S. A. Sieber, M. Opitz, O. Lieleg, Topographical alterations render bacterial biofilms susceptible to chemical and mechanical stress, Biomater. Sci. 7 (2019) 220–232. https://doi.org/10.1039/c8bm00987b.
[83] Y. H. Yeong, E. Loth, J. Sokhey, A. Lambourne, Ice adhesion on hydrophobic and superhydrophobic coatings, American Institute of Aeronautics and Astronautics. (2014). https://doi.org/10.2514/6.2014-2063.

[84] S. A. Kulinich, M. Farzaneh, How wetting hysteresis influences ice adhesion strength on superhydrophobic surfaces, Langmuir. 25 (2009) 8854–8856. https://doi.org/10.1021/la901439c.

[85] R. Zahran, J. I. Rosales Leal, M. A. Rodriguez Valverde, M. A. Cabrerizo Vilchez, Effect of hydrofluoric acid etching time on titanium topography, chemistry, wettability and cell adhesion, Plos One. 11 (2016) 1–12. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0165296.

[86] A. Islamova, K. Ponomarev, Wetting and spreading of droplets on rough aluminum surfaces, EPJ Web of Conferences. 196 (2019). https://doi.org/10.1051/epjconf/201919600024.

[87] J.-M. Romano, M. Gulcur, A. Garcia-Giron, E. Martinez-Solanas, B. R. Whiteside, S. S. Dimov, Mechanical durability of hydrophobic surfaces fabricated by injection moulding of laser-induced textures, Applied Surface Science. 476 (2019) 850–860. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.162.

[88] Y. Su, S. Wang, D. Yao, Y. Fu, H. Zang, H. Xu, P. Polynkin, Stand-off fabrication of irregularly shaped, multi-functional hydrophobic and antireflective metal surfaces using femtosecond laser filaments in air, Applied Surface Science. 494 (2019) 1007–1012. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.07.261.

[89] J. Yong, Y. Fang, F. Chen, J. Huo, Q. Yang, H. Bian, G. Du, X. Hou, Femtosecond laser ablated durable superhydrophobic PTFE films with micro-through-holes for oil/water separation: Separating oil from water and corrosive solutions, Applied Surface Science. 389 (2016) 1148–1155. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.075.

[90] B. Wu, M. Zhou, J. Li, X. Ye, G. Li, L. Cai, Superhydrophobic surfaces fabricated by microstructuring of stainless steel using a femtosecond laser, Applied Surface Science. 256 (2009) 61–66. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.07.061.

[91] P. Fu, X. Shi, F. Jiang, X. Xu, Superhydrophobic nanostructured copper substrate as sensitive SERS platform prepared by femtosecond laser pulses, Applied Surface Science. 501 (2020). https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144269.

[92] S. Sarbada, Y. C. Shin, Superhydrophobic contoured surfaces created on metal and polymer using a femtosecond laser, Applied Surface Science. 405 (2017) 465–475. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.019.

[93] X. Ye, Y.-L. Shao, M. Zhou, J. Li, L. Cai, Research on micro-structure and hemo-compatibility of the artificial heart valve surface, Applied Surface Science. 255 (2009) 6686–6690. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.02.068.

[94] B.-J. Li, H. Li, L.-J. Huang, N.-F. Ren, X. Kong, Femtosecond pulsed laser textured titanium surfaces with stable superhydrophilicity and superhydrophobicity, Applied Surface Science. 389 (2016) 585–593. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.137.

[95] Y. Song, C. Wang, X. Dong, K. Yin, F. Zhang, Z. Xie, D. Chu, J. Duan, Controllable superhydrophobic aluminum surfaces with tunable adhesion fabricated by femtosecond laser, Optics and Laser Technology. 102 (2018) 25–31. https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2017.12.024.

[96] P. Bizi-Bandoki, S. Valette, S. Benayoun, E. Audouard, Time dependency of the hydrophilicity and hydrophobicity of metallic alloys subjected to femtosecond laser irradiations, Applied Surface Science. 273 (2013) 399–407. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.02.054.

[97] A.-M. Kietzig, S. Hatzikiriakos, P. Englezos, Patterned Superhydrophobic Metallic Surfaces, Langmuir. 25 (2009) 4821–4827. https://doi.org/10.1021/la8037582.

[98] J. Long, M. Zhong, H. Zhang, P. Fan, Superhydrophilicity to superhydrophobicity transition of picosecond laser microstructured aluminum in ambient air, Journal of Colloid and Interface Science. 441 (2015) 1–9. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.015.

[99] S. Vidhawan Agarwalla, K. Ellepola, M. Caldeira Ferrazda Costa, G. J. Macêdo Fechine, J. Luc Paul Morin, A. H. Castro Neto, C. Jayampath Seneviratne, V. Rosa, Hydrophobicity of graphene

as a driving force for inhibiting biofilm formation of pathogenic bacteria and fungi, Dental Materials. 35 (2019) 403–413. https://doi.org/10.1016/j.dental.2018.09.016.
[100] Q. Chao, L. Meng, C. Shuxian, Anti-icing characteristics of PTFE super hydrophobic coating on titanium alloy surface, Journal of Alloys and Compounds. 860 (2021) 157907. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157907.
[101] B. Yin, L. Fang, J. Hu, A.-Q. Tang, W.-H. Wei, J. He, Preparation and properties of super-hydrophobic coating on magnesium alloy, Applied Surface Science. 257 (2010) 1666–1671. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.08.119.
[102] C.-L. Zhang, S. Li, L.-J. Wang, T.-H. Wu, S.-Y. Peng, Studies on the decomposing carbon dioxide into carbon with oxygen-deficient magnetite: II. The effects of properties of magnetite on activity of decomposition CO2 and mechanism of the reaction, Materials Chemistry and Physics. 62 (2000) 52–61. https://doi.org/10.1016/S0254-0584(99)00168-6.
[103] E. Pouydebat, Quand les animaux et les végétaux nous inspirent, Odile Jacob, 2019.
[104] J. Benyus, Biomimicry: innovation inspired by nature, 1st ed., 1997.
[105] N. S. Ha, G. Lu, A review of recent research on bio-inspired structures and materials for energy absorption applications, Composites Part B: Engineering. 181 (2020) 107496. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107496.
[106] Han Zhiwu, Zhang Junqiu, Ge Chao, Wen Li, Luquan Ren, Erosion resistance of bionic functional surfaces inspired from desert scorpions, Langmuir. 28 (2012) 2914–2921. https://doi.org/10.1021/la203942r.
[107] H. M. Jonkers, Erik Schlangen, Development of a bacteria-based self healing concrete, Heron. 56 (2011). https://doi.org/10.1201/9781439828410.ch72.
[108] C. Geers, G. Gros, Carbon dioxide transport and carbonic anhydrase in blood and muscle, Phyiological Reviews. 80 (2000) 681–715. https://doi.org/10.1152/physrev.2000.80.2.681.
[109] S. Fradette, CO2 solution and climate change, Bioinspired! (2007) 5–7.
[110] D. Zhang, L. Wang, H. Qian, X. Li, Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions, Journal of Coatings Technology and Research. 13 (2015) 11–29. https://doi.org/10.1007/s11998-015-9744-6.
[111] N. Epperlein, F. Menzel, K. Schwibbert, R. Koter, J. Bonse, J. Sameith, J. Krüger, J. Toepel, Influence of femtosecond laser produced nanostructures on biofilm growth on steel, Applied Surface Science. 418 (2017) 420–424. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.174.
[112] H. Zheng, S. Chang, G. Ma, S. Wang, Anti-icing performance of superhydrophobic surface fabricated by femtosecond laser composited dual-layers coating, Energy and Buildings. 223 (2020) 110175. https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2020.110175.
[113] R. Jagdheesh, M. Diaz, J. L. Ocana, Bio inspired self-cleaning ultrahydrophobic aluminium surface by laser processing, RSC Advances. 6 (2016) 72933–72941. https://doi.org/10.1039/c6ra12236a.
[114] M. Barberoglou, V. Zorba, E. Stratakis, E. Spanakis, S.H. Anastasiadis, C. Fotakis, P. Tzanetakis, Bio-inspired water repellent surfaces produced by ultrafast laser structuring of silicon, Applied Surface Science. 255 (2009) 5425–5429. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.07.130.
[115] X. He, G. Li, Y. Zhang, X. Lai, M. Zhou, L. Xiao, X. Tang, Y. Hu, H. Liu, Y. Yang, Y. Cai, L. Guo, S. Liu, W. Zhao, Bioinspired functional glass integrated with multiplex repellency ability from laser-patterned hexagonal texturing, Chemical Engineering Journal. 416 (2021) 129113. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129113.
[116] Z.-F. Cao, F. Lu, P. Qiu, F. Yang, G. Liu, S. Wang, H. Zhong, Formation of a hydrophobic and corrosion resistant coating on manganese surface via stearic acid and oleic acid diethanolamide, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 555 (2018) 372–380. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.07.020.

[117] F. Liu, M. Ma, D. Zang, Z. Gao, C. Wang, Fabrication of superhydrophobic/superoleophilic cotton for application in the field of water/oil separation, Carbohydrate Polymers. 103 (2014) 480–487. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.12.022.
[118] D. Xiong, G. Liu, L. Hong, E. J. Scott Duncan, Superamphiphobic diblock copolymer coatings, Chem. Mater. 23 (2011) 4357–4366. https://doi.org/10.1021/cm201797e.
[119] N. Yokoi, K. Manabe, M. Tenjimbayashi, S. Shiratori, Optically transparent superhydrophobic surfaces with enhanced mechanical abrasion resistance enabled by mesh structure, ACS Appl. Mater. Interfaces. 7 (2015) 4809–4816. https://doi.org/10.1021/am508726k.
[120] A. Beyler-Cigil, Designing superhydrophobic and flame retardant photo-cured hybrid coatings, Progress in Organic Coatings. 148 (2020) 105850. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105850.
[121] X. Li, Q. Wang, Z. Shi, L. Lei, J. Mao, L. Qu, Study of water repellency and corrosion of STA-PFOA modified mortar, Construction and Building Materials. 322 (2022) 126363. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126363.
[122] F. Chen, J. Song, Y. Lu, S. Huang, X. Liu, J. Sun, C. J. Carmalt, I. P. Parkin, W. Wu, Creating robust superamphiphobic coatings for both hard and soft materials, J. Mater. Chem. A. 3 (2015) 20999–21008. https://doi.org/10.1039/C5TA05333A.
[123] L. Hao, Y. Sirong, H. Xiangxiang, Fabrication of CuO hierarchical flower-like structures with biomimetic superamphiphobic, self-cleaning and corrosion resistance properties, Chemical Engineering Journal. 283 (2016) 1443–1454. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.112.
[124] M. Jimenez, H. Hamze, A. Allion, G. Ronse, G. Delaplace, M. Traisnel, Antifouling stainless steel surface: competition betweenroughness and surface energy, in: THERMEC 2011, Trans Tech Publications Ltd, 2012: pp. 2523–2528. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.706-709.2523.
[125] W. Barthlott, M. Mail, B. Bhushan, K. Koch, Plant surfaces: structures and functions for biomimetic innovations, Nano-Micro. Lett. 9 (2017) 1–40. https://doi.org/10.1007/s40820-016-0125-1.
[126] A. Egri, A. Horvath, G. Kriska, G. Horvath, Optics of sunlit water drops on leaves: conditions under which sunburn is possible, New Phytologist. 185 (2010) 979–987. https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2009.03150.x.
[127] E. Bormashenko, Y. Bormashenko, T. Stein, G. Whyman, E. Bormashenko, Why do pigeon feathers repel water? Hydrophobicity of pennae, Cassie-Baxter wetting hypothesis and Cassie-Wenzel capillarity-induced wetting transition, Journal of Colloid and Interface Science. 311 (2007) 212–216. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.02.049.
[128] X. Gao, X. Yan, X. Yao, L. Xu, K. Zhang, B. Yang, L. Jiang, The dry-style antifogging properies of mosquito compound eyes and artificial analogues prepared by soft lithography, Adv. Mater. 19 (2007) 2213–2217. https://doi.org/10.1002/adma.200601946.
[129] A. R. Parker, C. R. Lawrence, Water capture by a desert beetle, Nature. 414 (2001) 33–34. https://doi.org/10.1038/35102108.
[130] X. Gao, L. Jiang, Water-repellent legs of water strides, Nature. 432 (2004). https://doi.org/10.1038/432036a.
[131] T. H. Maiman, Stimulated optical radiation in ruby, Nature. 187 (1960) 493–494. https://doi.org/10.1038/187493a0.
[132] R. L. Fork, B. I. Greene, C. V. Shank, Generation of optical pulses shorter than 0.1 psec by colliding pulse mode locking, Appl. Phys. Lett. 38 (1981) 671–672. https://doi.org/10.1063/1.92500.
[133] A. Hassan Hamad, Effects of different laser pulse regimes (nanosecond, picosecond and femtosecond) on the ablation of materials for production of nanoparticles in liquid solution, in: High Energy and Short Pulse Lasers, IntechOpen, 2016.
[134] E. Audouard, Lasers à impulsions ultrabrèves : applications, Techniques de l'ingénieur. (2011).

[135] E. R. Moldovan, C. Concheso Doria, J. L. Ocana, B. Istrate, N. Cimpoesu, L. Sanda Baltes, E. Manuela Stanciu, C. Croitoru, A. Pascu, C. Munteanu, M. H. Tierean, Morphological analysis of laser surface texturing effect on AISI 430 stainless steel, Materials. 15 (2022) 1–19. https://doi.org/10.3390/ma15134580.
[136] J. Meijer, Laser beam machining (LBM), state of the art and new opportunities, Journal of Materials Processing Technology. 149 (2004) 2–17. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2004.02.003.
[137] D. Bruneel, Ablation laser femtoseconde pour le contrôle de la micro et nano structuration, Université Jean Monnet, 2010.
[138] J. Wang, C. Guo, Ultrafast dynamics of femtosecond laser-induced periodic surface pattern formation on metals, Appl. Phys. Lett. 87 (2005). https://doi.org/10.1063/1.2146067.
[139] Z. Lin, L. V. Zhigilei, Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium, Phys. Rev. B. 77 (2008) 075133. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.075133.
[140] X. Y. Wang, D. M. Riffe, Y.-S. Lee, M. C. Downer, Time-resolved electron-temperature measurement in a highly excited gold target using femtosecond thermionic emission, Phys. Rev. B. 50 (1994) 8016–8019. https://doi.org/10.1103/physrevb.50.8016.
[141] E. Bévillon, J. P. Colombier, B. Dutta, R. Stoian, Ab initio nonequilibrium thermodynamic and transport properties of ultrafast laser irradiated 316L stainless steel, J. Phys. Chem. 119 (2015) 11438–11446. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02085.
[142] Z. Lin, L. V. Zhigilei, Temperature dependences of the electron–phonon coupling, electron heat capacity and thermal conductivity in Ni under femtosecond laser irradiation, Applied Surface Science. 253 (2007) 6295–6300. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.01.032.
[143] S.-S. Wellershoff, J. Güdde, J. Hohlfeld, J. G. Müller, E. Matthias, The role of electron-phonon coupling in femtosecond laser damage of metals, in: 1998: pp. 378–387. https://doi.org/10.1007/s003399900305.
[144] E. Beaurepaire, J.-C. Merle, A. Daunois, J.-Y. Bigot, Ultrafast spin dynamics in ferromagnetic nickel, Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 4250–4253.
[145] A. P. Caffrey, P. E. Hopkins, J. M. Klopf, P. M. Norris, Thin film non-noble transition metal thermophysical properties, Microscale Thermophysical Engineering. 9 (2005) 365–377. https://doi.org/10.1080/10893950500357970.
[146] K.M. Tanvir Ahmmed, C. Grambow, A.-M. Kietzig, Fabrication of micro-nano structures on metals by femtosecond laser micromachining, Micromachines. 5 (2014) 1219–1253. https://doi.org/10.3390/mi5041219.
[147] E. G. Gamaly, N. R. Madsen, M. Duering, A. V. Rode, V. Z. Kolev, B. Luther-Davies, Ablation of metals with picosecond laser pulses: Evidence of long-lived nonequilibrium conditions at the surface, Phys. Rev. B. 71 (2005) 174405. https://doi.org/10.1017/S0263034605050299.
[148] S. Xu, R. Ding, C. Yao, H. Liu, Y. Wan, J. Wang, Y. Ye, X. Yuan, Effects of pulse durations and environments on femtosecond laser ablation of stainless steel, Appl. Phys. A. 124 (2018). https://doi.org/10.1007/s00339-018-1714-2.
[149] J. Shao, J. Guo, Q. Wang, A. Chen, Influence of target temperature on femtosecond laser-ablated brass plasma spectroscopy, Plasma Sci. Technol. 22 (2020) 074001. https://doi.org/10.1088/2058-6272/ab7901.
[150] J. Güdde, J. Hohlfeld, J. G. Müller, E. Matthias, Damage threshold dependence on electron–phonon coupling in Au and Ni films, Applied Surface Science. 127–129 (1998) 40–45. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(98)00002-6.
[151] C. S. R. Nathala, A. Ajami, W. Husinsky, B. Farooq, S. I. Kudryashov, A. Daskalova, I. Bliznakova, A. Assion, Ultrashort laser pulse ablation of copper, silicon and gelatin: Effect of the pulse duration on the ablation thresholds and the incubation coefficients, Appl. Phys. A. 122 (2016). https://doi.org/10.1007/s00339-016-9625-6.

[152] C. Momma, B. N. Chichkov, S. Nolte, F. Von Alvensleben, A. Tünnermann, H. Welling, B. Wellegehausen, Short-pulse laser ablation of solid targets, Optics Communications. 129 (1996) 134–142. https://doi.org/10.1016/0030-4018(96)00250-7.
[153] C. Cheng, X. Xu, Mechanisms of decomposition of metal during femtosecond laser ablation, Phys. Rev. B. 72 (2005) 165415. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.165415.
[154] D. Bouilly, D. Perez, L. J. Lewis, Damage in materials following ablation by ultrashort laser pulses: A molecular-dynamics study, Phys. Rev. B. 76 (2007) 184119. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.184119.
[155] D. Perez, L. J. Lewis, Molecular-dynamics study of ablation of solids under femtosecond laser pulses, Phys. Rev. B. 67 (2003) 184102. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.184102.
[156] A. Miotello, R. Kelly, Laser-induced phase explosion: new physical problems when a condensed phase approaches the thermodynamic critical temperature, Appl. Phys. A. 69 (1999) S67–S73. https://doi.org/10.1007/s003399900296.
[157] R. Stoian, D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, E. E. B. Campbell, Coulomb explosion in ultrashort pulsed laser ablation of Al2O3, Phys. Rev. B. 62 (2000) 13167–13173. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.13167.
[158] K.M. Tanvir Ahmmed, E. Jee Yang Ling, P. Servio, A.-M. Kietzig, Introducing a new optimization tool for femtosecond laser-induced surface texturing on titanium, stainless steel, aluminum and copper, Optics and Lasers in Engineering. 66 (2015) 258–268. https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2014.09.017.
[159] M. Birnbaum, Semiconductor surface damage produced by ruby lasers, J. Appl. Phys. 36 (1965) 3688–3689. https://doi.org/10.1063/1.1703071.
[160] J. Bonse, S. Höhm, S. V. Kirner, A. Rosenfeld, J. Krüger, Laser-induced periodic surface structures - a scientific evergreen, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics. 23 (2017) 9000615. https://doi.org/10.1109/JSTQE.2016.2614183.
[161] S. A. Jalil, M. Akram, J. J. Hayes, S. C. Singh, M. ElKabbash, C. Guo, Creating superhydrophobic and antibacterial surfaces on gold by femtosecond laser pulses, Applied Surface Science. 506 (2020) 144952. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144952.
[162] J. Bonse, S. Höhm, M. Hartelt, D. Spaltmann, S. Pentzien, R. Koter, S. Marschner, A. Rosenfeld, J. Krüger, Femtosecond laser-induced surface nanostructures for tribological applications, in: Optically Induced Nanostructures: Biomedical and Technical Applications, 2015.
[163] P. T. Mannion, J. Magee, E. Coyne, G. M. O'Connor, T. J. Glynn, The effect of damage accumulation behaviour on ablation thresholds and damage morphology in ultrafast laser micro-machining of common metals in air, Applied Surface Science. 233 (2004) 275–287. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.03.229.
[164] S. Biswas, A. Karthikeyan, A.-M. Kietzig, Effect of repetition rate on femtosecond laser induced homogeneous microstructures, Materials. 9 (2016) 1023–1038. https://doi.org/10.3390/ma9121023.
[165] S. Biswas, A. Ghosh, A. Odusanya, A.-M. Kietzig, Effect of irradiation wavelength on femtosecond laser-induced homogenous surface structures, Applied Surface Science. 493 (2019) 375–383. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.07.027.
[166] V. Racine, M. Le Barh, G. Killaire, A. Weck, Effect of polarization on ripple formation in deep femtosecond laser machined cavities, Journal of Materials Processing Technology. 271 (2019) 162–171. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.03.034.
[167] Y. Caizhen, Y. Yayun, J. Baoshen, L. Yuan, D. Renjie, J. Yong, W. Yuxin, Y. Xiaodong, Polarization and fluence effects in femtosecond laser induced micro/nano structures on stainless steel with antireflection property, Applied Surface Science. 425 (2017) 1118–1124. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.157.

[168] Y. C. Guan, W. Zhou, Z. L. Li, H. Y. Zheng, G. C. Lim, M. H. Hong, Femtosecond laser-induced ripple structures on magnesium, Appl. Phys. A. 115 (2014) 13–18. https://doi.org/10.1007/s00339-013-7927-5.
[169] S. V. Zabotnov, L. A. Golovan, I. A. Ostapenko, Y. V. Ryabchikov, A. V. Chervyakov, V. Y. Timoshenko, P. K. Kashkarov, V. V. Yakovlev, Femtosecond nanostructuring of silicon surfaces, JETP Letters. 83 (2006) 69–71. https://doi.org/10.1134/S0021364006020056.
[170] M. Guillermin, F. Garrelie, N. Sanner, E. Audouard, H. Soder, Single- and multi-pulse formation of surface structures under static femtosecond irradiation, Applied Surface Science. 253 (2007) 8075–8079. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.02.093.
[171] O. Varlamova, F. Costache, M. Ratzke, J. Reif, Control parameters in pattern formation upon femtosecond laser ablation, Applied Surface Science. 253 (2007) 7932–7936. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.02.067.
[172] Y. Tang, J. Yang, B. Zhao, M. Wang, X. Zhu, Control of periodic ripples growth on metals by femtosecond laser ellipticity, Optics Express. 20 (2012) 25826–25833. https://doi.org/10.1364/OE.20.025826.
[173] L. He, J. Chen, D. F. Farson, J. J. Lannutti, Stan I. Rokhlin, Wettability modification of electrospun poly(ε-caprolactone) fibers by femtosecond laser irradiation in different gas atmospheres, Applied Surface Science. 257 (2011) 3547–3553. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.072.
[174] T. Y. Hwang, C. Guo, Angular effects of nanostructure-covered femtosecond laser induced periodic surface structures on metals, J. Appl. Phys. 108 (2010) 1–4. https://doi.org/10.1063/1.3487934.
[175] Q. Wu, Y. Ma, R. Fang, Y. Liao, Q. Yu, Femtosecond laser-induced periodic surface structure on diamond film, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 1703–1705. https://doi.org/10.1063/1.1561581.
[176] Q. Z. Zhao, S. Malzer, L. J. Wang, Formation of subwavelength periodic structures on tungsten induced by ultrashort laser pulses, Optics Letters. 32 (2007) 1932–1934. https://doi.org/10.1364/OL.32.001932.
[177] E. J. Yang Ling, J. Saïd, N. Brodusch, R. Gauvin, P. Servio, A.-M. Kietzig, Investigating and understanding the effects of multiple femtosecond laser scans on the surface topography of stainless steel 304 and titanium, Applied Surface Science. 353 (2015) 512–521. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.137.
[178] M. Rukosuyev, J. Lee, S. Jin Cho, G. Lim, M. Jun, One-step fabrication of superhydrophobic hierarchical structures by femtosecond laser ablation, Applied Surface Science. 313 (2014) 411–417. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.224.
[179] J. Lehr, F. de Marchi, L. Matus, J. MacLeod, F. Rosei, A.-M. Kietzig, The influence of the gas environment on morphology and chemical composition of surfaces micro-machined with a femtosecond laser, Applied Surface Science. 320 (2014) 455–465. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.011.
[180] M. Trtica, J. Stasic, J. Limpouch, P. Gavrilov, X. Chen, J. Ciganovic, Surface behavior of 16Cr3Al ODS steel – Effects of high laser intensity 10^14 W/cm2 in ambiences of air, helium and vacuum, Fusion Engineering and Design. 150 (2020) 111360. https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2019.111360.
[181] D. Cochrane, C. Drei, P.-J. Cunat, Guide des finitions de surface pour acier inoxydable, Euro Inox, 2004.
[182] G. Lipinski, Mesures dimensionnelles par interférométrie laser, Techniques de l'ingénieur. (1995).
[183] J.-C. Rivoal, C. Frétigny, Microscopie à force atomique (AFM), Techniques de l'ingénieur. (2005).
[184] J. Ruste, Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement, Techniques de l'ingénieur. (2017).

[185] G. Hollinger, Spectroscopies de photoélectrons: XPS ou ESCA et UPS, Techniques de l'ingénieur. (1986).
[186] J. Ruste, Microanalyse X par sonde électronique - Principe et instrumentation, Techniques de l'ingénieur. (2009).
[187] E. Y. Bormashenko, Wetting of rough and chemically heterogeneous surfaces: the Wenzel and Cassie models, in: Wetting of Real Surfaces, 2013: pp. 92–114.
[188] J. Schille, R. Ebert, U. Loeschner, P. Scully, N. Goddard, H. Exner, High repetition rate femto second laser processing of metals, Proc. of SPIE. 7589 (2010). https://doi.org/10.1117/12.842600.
[189] J. Winter, M. Spellauge, J. Hermann, C. Eulenkamp, H. P. Huber, M. Schmidt, Ultrashort single-pulse laser ablation of stainless steel, aluminium, copper and its dependence on the pulse duration, Optics Express. 29 (2021) 14561–14581. https://doi.org/10.1364/OE.421097.
[190] M. J. Wood, P. Servio, A.-M. Kietzig, The tuning of LIPSS wettability during laser machining and through post-processing, Nanomaterials. 11 (2021). https://doi.org/10.3390/nano11040973.
[191] H. Exir, A. Weck, Mechanism of superhydrophilic to superhydrophobic transition of femtosecond laser-induced periodic surface structures on titanium, Surface and Coatings Technology. (2019). https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.124931.
[192] R. Jagdheesh, B. Pathiraj, E. Karatay, G. R. B. E. Römer, A. J. Huis in't Veld, Laser-induced nanoscale superhydrophobic structures on metal surfaces, Langmuir. 27 (2011) 8464–8469. https://doi.org/10.1021/la2011088.
[193] A. Zemaitis, A. Mimidis, A. Papadopoulos, P. Gecys, G. Raciukaitis, E. Stratakis, M. Gedvilas, Controlling the wettability of stainless steel from highly-hydrophilic to super-hydrophobic by femtosecond laser-induced ripples and nanospikes, RSC Advances. 10 (2020) 37956–37961. https://doi.org/10.1039/d0ra05665k.
[194] A.-M. Kietzig, M. Negar Mirvakili, S. Kamal, P. Englezos, S. Hatzikiriakos, Laser patterned superhydrophobic pure metallic substrates - Cassie to Wenzel wetting transitions, J. of Adhesion Science and Technology. 25 (2011) 2789–2809. https://doi.org/10.1163/016942410X549988.
[195] G. Giannuzzi, C. Gaudiuso, R. Di Mundo, L. Mirenghi, F. Fraggelakis, R. Kling, P. Mario Lugara, A. Ancona, Short and long term surface chemistry and wetting behavior of stainless steel with 1D and 2D periodic structures induced by bursts of femtosecond laser pulses, Applied Surface Science. 494 (2019) 1055–1065. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.07.126.
[196] S. Bashir, M. Shahid Rafique, C. Sekher Nathala, A. Asghar Ajami, W. Husinsky, K. Whitmore, Pulse duration and environmental effects on the surface nanostructuring and mechanical properties of zinc during femtosecond laser irradiation, Journal of the Optical Society of America B. 37 (2020) 2878–2891. https://doi.org/10.1364/JOSAB.394695.
[197] Y. Lu, Y. C. Guan, Y. Li, L. J. Yang, M. L. Wang, Y. Wang, Nanosecond laser fabrication of superhydrophobic surface on 316L stainless steel and corrosion protection application, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 604 (2020) 125259. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125259.
[198] U. U. Ghosh, S. Nair, A. Das, R. Mukherjee, S. DasGupta, Replicating and resolving wetting and adhesion characteristics of a Rose petal, Colloids and Surfaces A. 561 (2019) 9–17. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.10.028.
[199] B. Bhushan, M. Nosonovsky, Rose petal effect, in: Encyclopedia of Nanotechnology, 2012: pp. 2265–2272. 10.1007/978-94-017-9780-1_157.
[200] K. Nishizawa, T. Kodama, M. Tabata, T. Yoshida, M. Tsuji, Y. Tamaura, Adsorption of CO2 on oxygen-deficient magnetite : adsorption enthalpy and adsorption isotherm, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. 88 (1992) 2771–2773. https://doi.org/10.1039/FT9928802771.

[201] L. Xu, Z. Wu, W. Zhang, Y. Jin, Q. Yuan, Y. Ma, W. Huang, Oxygen vacancy-induced novel low-temperature water splitting reactions on FeO(111) monolayer-thick film, J. Phys. Chem. C. 116 (2012) 22921–22929. https://doi.org/10.1021/jp307104a.
[202] G. Lu, A. Linsebigler, J. T. Yates Jr, Ti3+ defect sites on TiO2(110): Production and chemical detection of active sites, J. Phys. Chem. 98 (1994) 11733–11738. https://doi.org/10.1021/j100096a017.
[203] R. Schaub, P. Thostrup, N. Lopez, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, J. K. Norskov, F. Besenbacher, Oxygen vacancies as active sites for water dissociation on rutile TiO2(110), Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 266104. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.266104.
[204] S. Wippermann, W. G. Schmidt, P. Thissen, Dissociative and molecular adsorption of water on α-Al2O3(0001), Phys. Status Solidi C. 7 (2010) 137–140. https://doi.org/10.1002/pssc.200982423.
[205] S. Divin-Mariotti, P. Amieux, A. Pascale-Hamri, V. Auger, G. Kermouche, F. Valiorgue, S. Valette, Effects of micro-knurling and femtosecond laser micro texturing on aluminum long-term surface wettability, Applied Surface Science. 479 (2019) 344–350. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.025.
[206] Carol Creutz, Etsuko Fujita, Carbon dioxide as a feedstock, in: Carbon Management - Implications for R&D in the Chemical Sciences and Technology, 2001.
[207] F. H. Rajab, Z. Liu, Production of stable superhydrophilic surfaces on 316L steel by simultaneous laser texturing and SiO2 deposition, Applied Surface Science. 427 (2018) 1135–1145. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.122.
[208] G. V. Kuznetsov, D. V. Feoktistov, E. G. Orlova, I. Y. Zykov, A. G. Islamova, Droplet state and mechanism of contact line movement on laser-textured aluminum alloy surfaces, Journal of Colloid and Interface Science. 553 (2019) 557–566. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.06.059.
[209] X. Zhang, J. Xu, Z. Lian, Z. Yu, H. Yu, Influence of microstructure on surface wettability, International Conference on Advanced Mechatronic Systems. (2015) 217–222. https://doi.org/10.1109/ICAMechS.2015.7287112.
[210] R. Wang, S. Bai, Effect of droplet size on wetting behavior on laser textured SiC surface, Applied Surface Science. 353 (2015) 564–567. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.158.
[211] D. Wu, P. Wang, P. Wu, Q. Yang, F. Liu, Y. Han, F. Xu, L. Wang, Determination of contact angle of droplet on convex and concave spherical surfaces, Chemical Physics. 457 (2015) 63–69. https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2015.05.020.
[212] X. Wang, L. Jia, C. Dang, The wetting transition of low surface tension droplet on the special-shaped microstructure surface, Colloid and Interface Science Communications. 50 (2022) 100649. https://doi.org/10.1016/j.colcom.2022.100649.
[213] C.-C. Chang, Y.-J. Sheng, H.-K. Tsao, Wetting hysteresis of nanodrops on nanorough surfaces, Physical Review E. 94 (2016) 042807. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.94.042807.
[214] A. Shahraz, A. Borhan, K. A. Fichthorn, Wetting on physically patterned solid surfaces: The relevance of molecular-dynamics simulations to macroscopic systems, Langmuir. 29 (2013) 11632–11639. https://doi.org/10.1021/la4023618.
[215] S. A. Khan, G. S. Boltaev, M. Iqbal, V. Kim, R. A. Ganeev, A. S. Alnaser, Ultrafast fiber laser-induced fabrication of superhydrophobic and self-cleaning metal surfaces, Applied Surface Science. 542 (2021) 148560. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148560.
[216] X. Chen, J. Wu, R. Ma, M. Hua, N. Koratkar, S. Yao, Z. Wang, Nanograssed micropyramidal architectures for continuous dropwise condensation, Adv. Funct. Mater. 21 (2011) 4617–4623. https://doi.org/10.1002/adfm.201101302.
[217] K. Rykaczewski, J. H. J. Scott, Methodology for imaging nano-to-microscale water condensation dynamics on complex nanostructures, ACS Nano. 5 (2011) 5962–5968. https://doi.org/10.1021/nn201738n.

[218] Y.-T. Cheng, D. E. Rodak, A. Angelopoulos, T. Gacek, Microscopic observations of condensation of water on lotus leaves, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 194112. https://doi.org/10.1063/1.2130392.
[219] C.-W. Lo, C.-C. Wang, M.-C. Lu, Scale effect on dropwise condensation on superhydrophobic surfaces, ACS Appl. Mater. Interfaces. 6 (2014) 14353–14359. https://doi.org/10.1021/am503629f.
[220] D. M. Anderson, M. K. Gupta, A. A. Voevodin, C. N. Hunter, S. A. Putnam, V. V. Tsukruk, A. G. Fedorov, Using amphiphilic nanostructures to enable long-range ensemble coalescence and surface rejuvenation in dropwise condensation, ACS Nano. 6 (2012) 3262–3268. https://doi.org/10.1021/nn300183d.
[221] E. Bormashenko, Progress in understanding wetting transitions on rough surfaces, Advances in Colloid and Interface Science. 222 (2015) 92-103. https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.02.009.
[222] C. W. Extrand, Criteria for Ultralyophobic Surfaces, Langmuir. 20 (2004) 5013-5018. https://doi.org/10.1021/la036481s.
[223] S. Utech, K. Bley, J. Aizenberg, N. Vogel, Tailoring re-entrant geometry in inverse colloidal monolayers to control surface wettability, J. Mater. Chem. A. 4 (2016) 6853. https://doi.org/10.1039/C5TA08992A.