

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

**THÈSE PRÉSENTÉE À L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À
CHICOUTIMI COMME EXIGENCE PARTIELLE DU DOCTORAT
EN INGÉNIERIE**

PAR

ZAHIRA GHALMI

**CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES MÉCANISMES DE
L'ADHÉSION DE LA GLACE À DIFFÉRENTS MATÉRIAUX
ET APPLICATION À L'ÉVALUATION DES MATÉRIAUX
GLACIOPHOBES**

JUIN 2013

RÉSUMÉ

Plusieurs pays nordiques à climat froid comme le Canada sont souvent soumis à des tempêtes de verglas entraînant parfois d'énormes pertes économiques et sociales. Les accumulations de glace ou de neige collante sur les équipements des réseaux électriques peuvent représenter un réel problème pour les compagnies de transport et de distribution de l'énergie électrique opérant dans ces régions. De tels événements peuvent engendrer des coûts excessifs, notamment en raison de l'arrêt des activités économiques, de bris d'équipements, d'opérations de déglacage (*méthodes actives*) et, ultimement, de la protection de la sécurité publique. Ce type de catastrophe aura toutefois sensibilisé les entreprises de transport d'énergie électrique et les chercheurs à la nécessité de développer des surfaces dites superhydrophobes ou glaciophobes pouvant considérablement réduire la force d'adhésion de la glace (*méthodes passives*). En fait, plusieurs travaux de recherche ont mené au développement d'une variété de nouvelles surfaces nanostructurées à l'aide de diverses stratégies. Ainsi, ces travaux ont contribué à la conception des surfaces superhydrophobes présentant des angles de contact supérieurs à 150° et une faible force d'adhérence de la glace.

Une meilleure compréhension des différents mécanismes impliqués dans le processus d'adhésion de la glace sur différentes surfaces solides est primordiale, et ce, afin d'optimiser ces dernières pour en maximiser les propriétés glaciophobes. C'est dans ce contexte que s'inscrivent ces travaux de thèse effectués dans le cadre des activités de la Chaire de recherche du Canada sur l'ingénierie du givrage des réseaux électriques (INGIVRE). Ils auront pour but d'améliorer les connaissances sur le phénomène et s'intéresseront particulièrement à l'évaluation des différentes forces mises en jeu à l'interface glace/substrat lors d'un contact glace/surface solide, ainsi qu'à la rugosité ou à la porosité du matériau.

L'étude a montré clairement que l'énergie électrostatique, celle de van der Waals et l'énergie résultant des liaisons hydrogène sont les principales énergies au niveau moléculaires responsables de l'adhésion de la glace sur une surface donnée. Concernant l'énergie électrostatique, basé sur le principe de charge image, cette énergie dépend du type de matériau en contact avec la glace, de la distance qui sépare la glace du matériau et du type de défaut présent à la surface de la glace. L'énergie de van der Waals, quant à elle, varie en fonction du type de matériau, de l'épaisseur de la couche quasi-liquide et de la température. Pour ce qui est de l'énergie associée à la liaison hydrogène, cette dernière dépend aussi du type de matériau, de la température, de la masse de la goutte, de l'angle de contact statique et de l'angle de glissement. L'ordre de grandeur de cette énergie est relativement supérieur à celle de van der Waals. Cette dernière demeure toujours présente lorsque la glace est en contact avec une surface solide. Par contre, les valeurs d'énergie électrostatique obtenues sont très élevées comparativement aux deux autres énergies.

La partie expérimentale de cette étude nous a clairement indiqué que la force d'adhérence de la glace dépend de la rugosité du matériau en contact avec la glace. Plus la rugosité est importante dans le cas des métaux possédant une fine couche d'oxyde protectrice, plus la force d'adhérence est importante. Un polissage de la surface de ces métaux a permis de réduire considérablement la force d'adhérence de la glace. Par contre, dans le cas d'une surface d'aluminium anodisée recouverte de PTFE, plus la morphologie est rugueuse et effilée, plus la force d'adhérence de la glace est faible. Les résultats expérimentaux ont prouvé que les revêtements PTFE demeurent résistants aux cycles de glaçage/déglaçage. Même après 15 cycles de glaçage/déglaçage, les surfaces sont hydrophobes avec un angle de contact statique supérieur à 130° .

ABSTRACT

Several Nordic countries with cold climates like Canada are often subjected to ice storms causing major economic and social losses. Ice or sticky snow adhesion on power network equipment can be a significant issue in transmission and distribution of electrical energy for companies operating in these regions. The costs of such events can be substantial, particularly due to the cessation of economic activities, equipment failures, deicing techniques (active methods), and population safety. Because of such events, power companies have understood the need to develop so-called superhydrophobic and/or icephobic surfaces, which can significantly reduce ice adhesion (passive methods). Several studies have led to the development of a variety of new nanostructured surfaces using various strategies. These studies have led to the design of superhydrophobic surfaces with contact angles greater than 150 and low ice adhesion strength.

In order to optimally reduce the ice adhesion strength on different substrates, better understanding of the various mechanisms involved in the icing process is essential. It is in this context and within the framework of Canada's research chair on atmospheric icing of power networks (INGIVRE) that this thesis was carried out, aiming to improve the knowledge of atmospheric icing, and explain the forces involved at the ice/substrate interface. Furthermore, the effect of contact angle, surface roughness and porosity on icing and ice/substrate interface was investigated.

This study clearly showed that the electrostatic, van der Waals and hydrogen bond forces are the main contributors to ice adhesion to a surface at the molecular level. The electrostatic energy, based on the principle of image charge, depends on the type of material in contact with the ice, the distance between the ice and the material, and the types of ice surface defects. The van der Waals energy depends on the material type, the thickness of the liquid water layer, and the temperature. For its part, the energy associated with hydrogen bonds depends on the material type, temperature, droplet mass, as well as on

the static and sliding contact angles. Among these three forces, the electrostatic energy is the largest. Whereas the hydrogen bond energy is larger than the van der Waals energy. However, the latter is always present as long as ice is in contact with a solid surface.

The experimental study showed that ice adhesion strength depends on the surface roughness of the substrate. In the case of metals with a thin natural protective oxide layer, higher roughness leads to higher ice adhesion strength. In other words, polished metallic surfaces exhibit lower ice adhesion strengths. However, in the case of anodized aluminum surfaces coated with PTFE, the roughened needle-like structure resulted in lower ice adhesion. The experimental results showed that PTFE coatings remain resistant to icing/deicing cycles. Even after 15 icing/deicing cycles, surfaces remain hydrophobic with a static contact angle greater than 130° .

TABLE DES MATIÈRES

Résumé	i
Abstract	iii
Table des matières	v
Remerciements	viii
Liste des abréviations et des sigles	x
Liste des figures	xiii
Liste des tableaux	xvi

CHAPITRE I INTRODUCTION

I.1	PROBLÉMATIQUE ET CONTEXTE SCIENTIFIQUE.....	1
I.2	TRAVAUX ANTÉRIEURS.....	4
I.3	OBJECTIFS.....	7
I.4	MÉTHODOLOGIE.....	10
I.5	ORIGINALITÉ DE LA RECHERCHE.....	11
I.6	ORGANISATION DES CHAPITRES.....	12

CHAPITRE II LA GLACE ET SON PROCESSUS D'ADHÉSION

II.1	STRUCTURE DE LA GLACE.....	14
II.1.1	Propriétés physiques de la glace et son mode de formation.....	14
II.1.2	Différents types de défauts présents dans la glace.....	17
II.1.3	Couche quasi-liquide.....	20
II.2	HYDROPHOBICITÉ ET SUPERHYDROPHOBICITÉ.....	21
II.2.1	Énergie de surface.....	22
II.2.2	L'angle de contact hystérésis.....	25
II.2.3	Superhydrophobicité dans la nature.....	26
II.2.4	Élaboration d'une surface superhydrophobe.....	27
II.2.4.1	Conception d'une surface rugueuse d'un matériau à faible énergie de surface.....	28
II.2.4.2	Conception d'une rugosité suivie d'un recouvrement de la surface par un matériau à faible énergie de surface.....	29
II.3	MÉCANISMES RESPONSABLES DE L'ADHÉSION DE LA GLACE À UNE SURFACE.....	29
II.3.1	Introduction.....	29
II.3.2	Influence du type de surface en contact avec la glace sur la force d'adhésion...	34
II.3.3	Énergie électrostatique.....	39
II.3.4	Forces de van der Waals.....	45
II.3.5	Liaison hydrogène.....	48
II.3.6	Influence de la morphologie des substrats et des revêtements.....	51
II.4	MÉTHODES DE MESURE DE LA FORCE D'ADHÉRENCE DE LA GLACE.....	52
II.5	CONCLUSION.....	55

CHAPITRE III

DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX ET MÉTHODOLOGIE

III.1	PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS.....	57
III.1.1	Sélection des différents échantillons.....	57
III.1.2	Polissage des surfaces.....	59
III.1.3	Anodisation des échantillons en aluminium.....	59
III.1.4	Mesure de l'épaisseur de la couche anodisée.....	61
III.1.5	Imprégnation du PTFE.....	62
III.2	ANALYSE DES ÉCHANTILLONS.....	64
III.2.1	Profilomètre.....	64
III.2.2	Microscope électronique à balayage (MEB).....	65
III.2.3	Microscope à force atomique (AFM).....	67
III.2.4	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	69
III.2.5	Mesure de la constante diélectrique de la couche anodisée.....	70
III.3	MESURE DES PROPRIÉTÉS HYDROPHOBES ET GLACIOPHOBES DES DIFFÉRENTS MATÉRIAUX.....	71
III.3.1	Mouillabilité, mesure de l'angle de contact (Goniomètre).....	71
III.3.2	Mesure de l'angle de glissement.....	74
III.3.3	Soufflerie réfrigérée.....	75
III.3.4	Centrifuge CAT.....	77

CHAPITRE IV

ÉVALUATION DE LA CONSTANTE DIÉLECTRIQUE DE L'ALUMINE ET CALCUL THÉORIQUE DES DIFFÉRENTES ÉNERGIES PRÉSENTES À L'INTERFACE GLACE/MATÉRIAU

IV.1	INTRODUCTION.....	80
IV.2	MESURE DE LA CONSTANTE DIÉLECTRIQUE.....	81
IV.2.1	Morphologie de la couche anodisée.....	83
IV.2.2	Épaisseur de la couche anodisée.....	89
IV.2.3	Analyse chimique de la couche anodisée.....	91
IV.2.4	Calcul théorique de la constante diélectrique de la couche d'oxyde.....	92
IV.2.5	Variation de la capacité en fonction de la fréquence.....	93
IV.2.6	Calcul et simulation d'impédance électrochimique.....	95
IV.2.7	Comparaison des résultats expérimentaux et ceux obtenus par simulation.....	100
IV.3	ANALYSE THÉORIQUE DES DIFFÉRENTES ÉNERGIES.....	103
IV.3.1	Énergie électrostatique.....	103
IV.3.2	Énergie de van der Waals.....	107
IV.3.2.1	Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence.....	107
IV.3.2.2	Variation de l'énergie de van der Waals en fonction de la distance.....	109
IV.3.3	Énergie d'une liaison hydrogène.....	110
IV.3.4	Comparaison entre les différentes énergies.....	115
IV.4	CONCLUSION.....	116

CHAPITRE V

ÉVALUATION DES PROPRIÉTÉS HYDROPHOBES ET GLACIOPHOBES DES DIFFÉRENTS MATÉRIAUX DÉFINIS SELON LEUR COMPOSITION CHIMIQUE ET LEUR MORPHOLOGIE

V.1	INTRODUCTION.....	119
V.2	MESURE DE L'ADHÉRENCE DE LA GLACE SUR DES MÉTAUX.....	120
V.2.1	Variation de l'adhérence de la glace en fonction de la rugosité.....	122
V.2.2	Influence de la structure de la glace.....	123
V.3	MESURE DE L'ADHÉRENCE DE LA GLACE SUR UN POLYMÈRE.....	124
V.3.1	Morphologie d'une surface anodisée après imprégnation du PTFE.....	125
V.3.2	Analyse chimique de la surface par le biais du FTIR.....	128
V.3.3	Propriétés hydrophobes des surfaces.....	131
V.3.4	Variation de l'angle de contact statique en fonction de la température.....	132
V.4	VARIATION DE L'ADHÉRENCE DE LA GLACE, DE L'ANGLE DE CONTACT EN FONCTION DU NOMBRE DE CYCLES DE GIVRAGE/DÉGIVRAGE.....	134
V.5	DURABILITÉ DES REVÊTEMENTS EN PTFE.....	140
V.6	ANALYSE CHIMIQUE DE LA SURFACE APRÈS LES CYCLES DE GLAÇAGE/DÉGLAÇAGE	143
V.7	CONCLUSION.....	144

CHAPITRE VI

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET RECOMMANDATIONS

VI.1	CONCLUSIONS GÉNÉRALES.....	146
VI.2	RECOMMANDATIONS.....	151
	RÉFÉRENCES.....	154
	ANNEXES.....	167

REMERCIEMENTS

Cette thèse de Doctorat a été réalisée dans le cadre de la Chaire de recherche du Canada sur l'ingénierie du givrage des réseaux électriques (INGIVRE). Je tiens à remercier particulièrement mon directeur de recherche, le professeur Masoud Farzaneh, Titulaire de la CIGELE, de m'avoir accueilli au sein de son équipe de chercheurs et d'avoir supervisé mes travaux. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour le soutien financier et pour ses discussions scientifiques et ses conseils tout au long de mes études.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au Docteur Richard Menini pour avoir encadré cette thèse. Toujours disponible pour discuter de l'interprétation des résultats obtenus, ses conseils me furent précieux pour la rédaction de ma thèse. Ses compétences intellectuelles, son aide technique et le partage de sa vaste expérience en tant que chercheur. Son soutien m'a permis d'acquérir une formation rigoureuse en recherche. Un grand merci encore une fois!

Tous mes remerciements à Pierre Camirand, Claude D'amours, Xavier Bouchard, techniciens de laboratoire pour leur gentillesse, leur motivation et leur disponibilité. Un grand remerciement à M. Jean Talbot et son équipe pour la révision linguistique de cette thèse.

Je remercie l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté de sanctionner mes travaux et de m'avoir prêté toute leur expérience.

Je désire exprimer mes remerciements à Mme Hélène Grégoire du CTA et au Docteur Zhang de CURAL pour l'analyse des échantillons par MEB. Je tiens à remercier le département de Chimie de l'UQAC pour l'utilisation du FTIR.

Une pensée particulière est adressée à ma famille et ma belle famille qui m'ont toujours soutenue tout au long de mon parcours. Merci *Youcef*, toi qui partage ma vie, pour ton amour, ta patience et ton soutien indéfectible. Merci aussi à vous mes filles (*Affafe* et *Hajar*) d'avoir compris, malgré votre jeune âge, les impératifs de cette thèse pour moi et de m'avoir aidée à y arriver.

Un très grand merci à l'ensemble des personnes du laboratoire CIGELE et à tous les gens qui sont passés dans le laboratoire qui ont bien voulu me prêter main forte et avec qui j'ai eu des moments enrichissants. Je cite en particulier les docteurs Fofana, Sarkar, Volat, Kollar, Momen et Jafari. Que serait cette thèse sans mes collègues grâce à qui j'ai passé des moments inoubliables. Je leur souhaite une bonne continuité et que du bonheur. Un grand remerciement pour mes meilleurs amis Saleema Noormohammed et Mourad Aberkane.

J'ai sûrement oublié de remercier beaucoup d'autres personnes méritantes, des personnes qui m'ont offert leur amitié, qui m'ont ouvert leur cœur, qui m'ont ouvert leur porte, qu'elles trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude et de mon amitié la plus sincère.

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SIGLES

Sigles et Symbol	Désignations	Unités
γ_{SV}	Énergie de l'interface solide/vapeur	Nm ⁻¹
γ_{SL}	Énergie de l'interface solide/liquide	Nm ⁻¹
γ_{LV}	Énergie de l'interface liquide/vapeur	Nm ⁻¹
δ	Accélération	ms ⁻²
ε	Constante diélectrique du milieu	
ε_0	Constante diélectrique du vide égale à $8,854 \times 10^{-12}$	C ² J ⁻¹ m ⁻¹
$\varepsilon'(\omega)$	Partie réelle de la constante diélectrique complexe	
$\varepsilon''(\omega)$	Partie imaginaire de la constante diélectrique complexe	
θ_c	Angle de contact statique	°
θ_W	Angle de Wenzel	°
θ_c^*	Angle de Cassie	°
θ_{av}	Angle d'avance	°
θ_{rec}	Angle de recul	°
$\Delta\theta$	Angle de contact d'hystérésis	°
ν	Fréquence	Hz
ν_e	Fréquence électronique d'absorption	Hz
ν_{rot}	Fréquence rotationnelle de relaxation	Hz
ρ	Densité	gm ⁻³
σ_s	Densité de surface	Cm ⁻²
τ	Contrainte de cisaillement	Pa
ϑ	Angle de glissement	°

ϕ_s	Facteur de rugosité (utilisé pour le modèle de Cassie)	
ω	Pulsation	rads ⁻¹
ω^*	Vitesse de rotation	rads ⁻¹
A_s	Surface occupée par la glace	m ²
c	Vitesse de la lumière égale à 3.10^8	ms ⁻¹
D	Distance entre deux molécules, atomes ou matériaux	m
e_b	Charge effective des défauts de Bjerrum	C
E	Énergie électrostatique calculée à partir du principe de charge image	J
E_A	Énergie de Dupré	J
$E_{interaction}$	Énergie d'interaction entre la goutte et le solide	J
E_{VDW}	Énergie de Van der Waals	J
h	Constante de Planck égale à $6,626 \times 10^{-34}$	Js
k	Constante de Boltzmann égale à $1,381 \times 10^{-23}$	JK ⁻¹
L_D	longueur de Debye	m
m	Masse de la goutte	g
m^*	Masse de la glace	kg
n_b	Concentration des défauts de Bjerrum	molm ⁻³
n^*	Indice de réfraction	
N	Concentration des molécules d'eau dans la glace	molm ⁻³
Q	Charge réelle	C
Q'	Charge image	C
$Q_b = Q_s$	Charge écran	C
r	Rayon de la poutre	m
r_{oo}	Distance entre deux atomes d'oxygène (2,76 Å)	m
T	Température	K
W_A	Travail d'adhérence	J

<i>f</i>	Rugosité, rapport de la surface réelle du matériau sur sa surface apparente
L	Défaut Bjerrum (Leer, suppression d'une liaison hydrogène entre deux oxygènes)
D	Défaut Bjerrum (Doppelt, liaison occupée par deux protons)
DLP	Dzyaloshinskii, Lifshitz, Pitaevskii
PTFE	Polytétrafluoroéthylène, ou Téflon®
AFM	Microscope à force atomique
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
MEB	Microscope électronique à balayage
CAT	Test d'adhérence par méthode centrifuge
CIGELE	Chaire industrielle sur le givrage atmosphérique des équipements des réseaux électriques
INGIVRE	Chaire du Canada en ingénierie des givrages des réseaux électriques
LIMA	Laboratoire international des matériaux antigivre

LISTE DES FIGURES

Figure II.1: Diagramme de phase de H_2O	15
Figure II.2: (A) Géométrie d'une molécule H_2O . (B) Structure cristalline de la glace.....	16
Figure II.3 : Défauts ioniques et de Bjerrum dans la structure de la glace.....	17
Figure II.4 : Apparition du défaut L et de l'ion H_3O^+ lors de l'introduction d'une molécule HF à la place d'une molécule H_2O	19
Figure II.5: Un représentant du genre Gerris sur une surface d'eau.....	22
Figure II.6: Représentation schématique de l'énergie de surface sur une surface plane.....	23
Figure II.7: Modèle d'une gouttelette déposée sur une surface rugueuse. (A) modèle de Wenzel et (B) modèle de Cassie.....	25
Figure II.8: Angle d'avance et de recul d'une goutte sur une surface inclinée.....	26
Figure II.9 : Images prises par microscope électronique à balayage (A) Une feuille de Lotus. (B) Une patte de gerris.....	27
Figure II.10 : Amplitudes et distances d'interaction des principales liaisons interatomiques et intermoléculaires.....	31
Figure II.11: Présentation de la charge réelle et de la charge image.....	44
Figure II.12 : Représentation schématique d'une liaison hydrogène entre deux atomes.....	49
Figure II.13 : Structure de la molécule d'eau.....	50
Figure III.1 : Métallographie : polissage, équipement de la compagnie Struers.....	59
Figure III.2 : Montage expérimental de l'anodisation. A : agitateur mécanique; B : système de refroidissement; C : connexions vers l'alimentation; D : électrodes; E : bain d'acide.....	60
Figure III.3 : (A) Métallographie des échantillons. (B) Échantillon d'aluminium anodisé pour l'observation au MEB après l'imprégnation de résine et le polissage.....	62
Figure III.4 : Suspension aqueuse de nanoparticules de PTFE (2 % wt).....	63
Figure III.5 : (A) Four à tube. (B) Cycle thermique utilisé pour l'imprégnation du PTFE..	64
Figure III.6 : Profilomètre optique.....	65
Figure III.7 : Schéma représentant le MEB.....	66
Figure III.8 : Pointe (« tip ») utilisée pour le balayage de la surface.....	68
Figure III.9 : Mode de fonctionnement de l'AFM.....	68
Figure III.10 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.....	69
Figure III.11 : Analyseur d'impédance Agilent 4294A.....	70
Figure III.12 : Appareil de mesure de l'angle de contact.....	72
Figure III.13 : Principe de mesure de l'angle de contact d'hystérésis.....	73
Figure III.14 : Chambre de contrôle de température Peltier.....	74
Figure III.15 : Instrument de mesure de l'angle de glissement.....	75
Figure III.16 : Schéma représentant le tunnel réfrigéré.....	76
Figure III.17 : Position des échantillons dans la section d'essais du tunnel.....	76
Figure III.18 : Centrifugeuse « CAT ».....	78
Figure III.19 : Interface Labview représentant la variation de la vitesse de rotation de la centrifugeuse en fonction du temps.....	79

Figure IV.1 : Processus d'anodisation de l'aluminium.....	83
Figure IV.2 : Images de MEB d'une surface d'aluminium anodisée pendant 20 minutes...	84
Figure IV.3 : Images de MEB d'une surface d'aluminium anodisée à 32 minutes.....	85
Figure IV.4 : Images de MEB d'une surface d'aluminium anodisée à 60 minutes.....	85
Figure IV.5 : Images prises par MEB d'une surface d'aluminium anodisée pendant 90 minutes.....	87
Figure IV.6 : Analyse microscopique et analyse EDX d'un échantillon d'aluminium anodisé.....	87
Figure IV.7 : Image par AFM d'une surface d'aluminium anodisée à 90 minutes.....	88
Figure IV.8 : Image par AFM en 3 dimensions de la surface d'aluminium anodisée à 90 minutes.....	89
Figure IV.9 : Section polie d'un échantillon d'aluminium anodisé à 32 minutes montrant l'épaisseur de la couche anodisée.....	90
Figure IV.10 : Section polie d'un échantillon d'aluminium anodisé à 60 minutes.....	90
Figure IV.11 : Section polie d'un échantillon d'aluminium anodisé à 90 minutes montrant l'épaisseur de la couche anodisée.....	91
Figure IV.12 : Condensateur à deux éléments juxtaposés et circuit équivalent.....	92
Figure IV.13 : Variation de la capacité en fonction de la fréquence.....	94
Figure IV.14 : Modélisation de la surface d'aluminium anodisée par circuit électronique équivalent.....	97
Figure IV.15 : Diagramme de Nyquist pour un temps d'anodisation de 32 minutes. (—) Simulation, (o) expérimental.....	98
Figure IV.16 : Diagramme de Nyquist pour un temps d'anodisation de 60 minutes. (—) Simulation, (o) expérimental.....	98
Figure IV.17 : Diagramme de Nyquist pour un temps d'anodisation de 90 minutes. (—) Simulation, (o) expérimental.....	99
Figure IV.18 : Variation de l'épaisseur et de la constante diélectrique de la couche anodisée en fonction du temps d'anodisation.....	102
Figure IV.19 : Constante diélectrique des différents oxydes.....	103
Figure IV.20 : Variation de l'énergie électrostatique en fonction de la distance pour une seule charge.....	105
Figure IV.21 : Variation de l'énergie électrostatique en fonction de la distance.....	106
Figure IV.22 : Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence.....	108
Figure IV.23 : Variation de la constante diélectrique pour des valeurs comprises entre 1 et 3,5 dans la bande de fréquences visibles.....	109
Figure IV.24 : Variation de l'énergie de van de Waals en fonction de la distance.....	110
Figure IV.25 : Interaction entre une molécule H ₂ O et (a) TiO ₂ , (b) Al ₂ O ₃ et (c) PTFE.....	111
Figure V.1 : Adhérence de la glace sur différents matériaux.....	121
Figure V.2 : Effet de la rugosité sur l'adhérence de la glace sur une surface d'aluminium.....	123
Figure V.3 : Structure d'une glace accumulée à (A) -10°C et (B) -20°C.....	124
Figure V.4 : Images prises par MEB de revêtements de PTFE déposés sur une surface d'aluminium anodisée pendant 20 minutes.....	126

Figure V.5 : Images prises par MEB de revêtements de PTFE déposés sur une surface d'aluminium anodisée pendant 32 minutes.....	126
Figure V.6 : Images prises par MEB de revêtements de PTFE déposés sur une surface d'aluminium anodisée pendant 60 minutes.....	127
Figure V.7 : Images prises par MEB de revêtements de PTFE déposés sur une surface d'aluminium anodisée pendant 90 minutes.....	128
Figure V.8 : Spectre du FTIR d'une couche de PTFE déposée sur deux surfaces d'aluminium anodisées pour des périodes de (A) 20 et(B) 32 minutes.	129
Figure V.9 : Spectre du XPS du PTFE déposé sur une surface d'aluminium.	130
Figure V.10 : Spectre du XPS représentant les deux pics liés aux énergies de type C1s...	131
Figure V.11 : Variation de l'angle de contact statique en fonction de la température d'une surface d'aluminium anodisée pendant 20 minutes et recouverte d'une couche de PTFE.....	133
Figure V.12 : Processus de congélation de la goutte à basse température.....	134
Figure V.13 : Mesures de l'adhérence de la glace et de l'angle de contact statique sur un échantillon d'aluminium anodisé pendant 20 et recouvert d'une couche de PTFE.	135
Figure V.14 : Mesures de l'adhérence de la glace et de l'angle de contact statique sur un échantillon d'aluminium anodisé pendant 32 minutes et recouvert d'une couche de PTFE.....	136
Figure V.15 : Mesures de l'adhérence de la glace et de l'angle de contact statique sur un échantillon d'aluminium anodisé pendant 60 minutes et recouvert d'une couche de PTFE.....	137
Figure V.16 : Mesures de l'adhérence de la glace et de l'angle de contact statique sur un échantillon d'aluminium anodisé pendant 90 minutes et recouvert d'une couche de PTFE.....	138
Figure V.17 : Variation de l'angle de contact statique et de l'angle de contact d'hystérésis sur une surface d'aluminium anodisée pendant 60 minutes et recouverte du PTFE en fonction du nombre de cycles de glaçage/déglaçage.....	140
Figure V.18 : Topographie de la surface d'aluminium anodisée pendant 20 minutes et recouverte de PTFE, après 15 cycles de glaçage/déglaçage.	141
Figure V.19 : Topographie de la surface d'aluminium anodisée pendant 32 minutes et recouverte de PTFE, après 15 cycles de glaçage/déglaçage.	141
Figure V.20 : Topographie de la surface d'aluminium anodisée pendant 60 minutes et recouverte de PTFE, après 15 cycles de glaçage/déglaçage.	142
Figure V.21 : Topographie de la surface d'aluminium anodisée pendant 90 minutes et recouverte de PTFE, après 15 cycles de glaçage/déglaçage.	143
Figure V.22 : Spectre du FTIR d'une couche de PTFE déposée sur une surface d'aluminium anodisé pour une période de 20 minutes (A) avant, et (B) après les cycles de glaçage/déglaçage.....	144

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1 : Différents types de glace selon les conditions atmosphériques de formation.	16
Tableau II.2 : Différents types de liaisons et caractéristiques.	31
Tableau III.1 : Matériaux sélectionnés pour cette étude.	58
Tableau III.2 : Paramètres utilisés lors de l'accumulation de la glace dans le tunnel.	77
Tableau IV.1 : Analyse EDS d'une section polie d'un échantillon en aluminium anodisé à 90 minutes.	92
Tableau IV.2 : Calcul théorique de la constante diélectrique.	95
Tableau IV.3 : Valeurs des éléments des circuits équivalents des différentes couches d'aluminium anodisées.	99
Tableau IV.4 : Constante diélectrique effective de la couche anodisée.	101
Tableau IV.5 : Comparaison entre les valeurs obtenues expérimentalement et par simulation de la constante diélectrique effective de la couche d'aluminium anodisée.	101
Tableau IV.6 : Constante diélectrique et indice de réfraction des différents milieux.	107
Tableau IV.7 : Énergie d'interaction des différentes surfaces à température ambiante.	113
Tableau IV.8 : Énergie d'interaction des différentes surfaces à -10 °C.	113
Tableau IV.9 : Énergie d'adhérence des différentes surfaces à température ambiante.	114
Tableau IV.10 : Énergie d'adhérence des différentes surfaces à -10 °C.	114
Tableau IV.11 : Représentation des différentes énergies pour une surface de glace de 1150mm ² .	115
Tableau V.1 : Angle de contact statique avant et après le dépôt du PTFE.	132

CHAPITRE I

INTRODUCTION

CHAPITRE I INTRODUCTION

I.1 Problématique et contexte scientifique

Les conditions météorologiques peuvent avoir une grande influence sur notre vie quotidienne. Elles déterminent quelles régions du monde sont habitables ou inhabitables. Elles influent directement sur nos activités récréatives et économiques et peuvent menacer sérieusement notre santé et notre sécurité. Les phénomènes météorologiques associés aux tempêtes hivernales surprennent par leur intensité ou leur durée. Chutes de neige abondantes, pluies verglaçantes persistantes ou refroidissements éoliens sévères peuvent parfois entraîner d'énormes pertes économiques et sociales. Le Canada, de par sa situation géographique nordique et son climat froid, subit ce genre de pertes car il est souvent soumis à des tempêtes de verglas dont l'impact est parfois très redoutable [1-4]. Environnement Canada reconnaît l'importance de l'information météorologique, c'est pourquoi ce ministère a créé le service météorologique du Canada. Ce service est voué à offrir divers produits et services qui permettent à tous de prendre plus rapidement et avec une meilleure certitude les décisions qui dépendent des conditions climatiques.

Le réseau de transport d'énergie électrique [1-4], les systèmes de communication [5-7], les avions [5, 8-9], les éoliennes [10-11], les navires et les barrages [5, 12-13] sont souvent les structures les plus touchées lors des accumulations excessives de glace ou de neige. Les coûts engendrés par de tels événements peuvent être considérables s'ils provoquent l'arrêt d'activités économiques ou le bris d'équipements importants, ou encore, s'ils entraînent des dépenses majeures visant à assurer la sécurité publique.

Afin de remédier aux problèmes reliés à l'accumulation de la glace, des techniques de déglacage thermiques et mécaniques ont été développées. Parmi les techniques de dégivrage utilisées pour protéger les lignes de transport électrique, la compagnie Hydro-Québec a implanté des équipements permettant de faire circuler dans les conducteurs et les câbles de garde à fibre optique un courant continu de forte intensité. Ce courant est capable de faire fondre et décoller la glace dans le but d'éviter des accumulations importantes de verglas. Selon les conditions météorologiques (température, vent, épaisseur de la glace), cette opération dure entre une heure et demie et quatre heures, selon la longueur des lignes électriques [3, 14].

Dans le cas des éoliennes, un système électrothermique muni d'éléments chauffants résistifs est inséré à la surface des pales des hélices. Lorsque la température augmente, un film d'eau à l'interface entre la glace et les pales se produit et conduit à une évacuation de la glace sous l'effet des forces centrifuges des éoliennes [15]. Pour ce qui du domaine de l'aviation, avant chaque décollage en conditions froides, les compagnies aériennes pulvérisent des fluides antigivre à base de glycol sur leurs appareils [8]. Malgré leur utilité, ces techniques de dégivrage sont généralement limitées dans leur usage, coûteuses en

argent et en temps, nécessitent des applications fréquentes et sont souvent employables uniquement après une tempête [1-2].

Les progrès réalisés dans le domaine de la science des matériaux et les nouvelles recherches effectuées sur l'adhérence de glace ont récemment renouvelé l'intérêt envers le développement de matériaux glaciophobes, dont l'utilisation est une méthode passive pour pallier les inconvénients des méthodes actives traditionnelles, comme le dégivrage mécanique et thermique [3-4]. Cependant, afin de développer de tels matériaux, l'évaluation de la force d'adhérence de la glace et la prédiction de sa variation, en fonction des caractéristiques de l'interface entre la glace et différents matériaux, s'avèrent incontournables. L'atteinte de ces objectifs requiert donc une connaissance approfondie des mécanismes d'adhésion sur divers matériaux qui englobent les forces mises en jeu à l'interface glace/matériaux, les différents facteurs influençant l'adhésion, tels que la dimension et la vitesse d'impact de la gouttelette d'eau, la température de l'air, la teneur en eau liquide, l'épaisseur du dépôt de glace et la rugosité ou la porosité du matériau en contact avec la glace.

Dans la section suivante, un résumé des travaux antérieurs effectués dans le domaine de l'adhésion de la glace et une description des objectifs assignés à ce projet de thèse sont exposés. Ce résumé est suivi d'une description de la méthodologie expérimentale choisie. La présentation de la structure des différents chapitres composant cette thèse est également présentée.

I.2 Travaux antérieurs

Une revue de littérature sur l'adhésion de la glace sur un substrat donné a été effectuée par Kasaai et Farzaneh [16]. Lorsque la glace adhère à une surface, plusieurs forces intermoléculaires sont présentes. À des distances d'ordre atomiques ou moléculaires (0,15-0,3 nm), des forces dites covalentes, électrostatiques, ou métalliques sont impliquées. Dans les cas des interactions à longue portée ($>0,3$ nm), il est plutôt question des forces de van der Waals. L'adhésion de la glace peut aussi être due à l'ancrage mécanique à l'interface entre la glace et le matériau [17-18]. La littérature révèle qu'à l'interface glace/matériau, une combinaison de quatre facteurs est impliquée dans cette adhésion [19-20]. On cite notamment les forces électrostatiques, les forces de van der Waals, les liaisons hydrogène et l'ancrage mécanique. De surcroît, la présence de la couche quasi-liquide peut influencer significativement l'adhésion de la glace à une surface.

L'interaction électrostatique se produit lorsque deux surfaces possèdent différentes structures de bandes électroniques [16]. Ces structures proviennent du transfert d'électrons entre les atomes et/ou les molécules à l'interface des deux solides. La théorie de l'attraction est basée sur la loi de Coulomb et l'interaction accepteur-donateur [21]. Petrenko et Ryzhkin affirment que l'interaction électrostatique est toujours présente à l'interface glace/métal ou glace/diélectrique solide et qu'elle joue un rôle significatif dans l'adhésion de la glace [22]. L'interaction électrostatique résulte de l'interférence des molécules d'eau avec n'importe quel solide ayant une permittivité diélectrique différente de celle de la glace. Cette théorie est basée sur celle de Jaccard, qui a confirmé l'existence de charges à la

surface de la glace [23]. Les auteurs supposent que cette charge provient de la capture de charges protoniques ou de défauts à la surface de la glace [22].

Cependant, Petrenko et Ryzhkin soulignent qu'à l'interface glace/métal la distribution de charge dans la glace induit une charge à la surface du métal donnant naissance à un champ électrique entre la glace et le métal. Les résultats obtenus de l'énergie d'adhésion varient de 0,08 à $1,3 \text{ Jm}^{-2}$, selon le type de porteurs de charge à la surface [22]. Ils estiment aussi que le mécanisme d'une liaison électrostatique demeure significativement effectif jusqu'aux distances égales à $10r_{oo}$, où $r_{oo} = 0,276 \text{ nm}$ est la distance entre deux atomes d'oxygène [22]. Dans le cas des grandes distances et avec une constante de Hamaker égale à $3 \times 10^{-20} \text{ J}$, l'énergie électrostatique excède les liaisons de van der Waals [22].

En outre, une charge à la surface de la glace induit une charge dite « charge image » à la surface du métal, alors que la même charge à la surface de la glace induira une faible charge image à la surface d'un diélectrique solide [22]. Les auteurs précisent qu'un faible coefficient de permittivité implique une faible adhésion. Ceci explique qu'un faible coefficient de permittivité entraîne une faible adhésion électrostatique [22].

L'interaction de van der Waals entre la glace et d'autres métaux a été calculée par d'autres auteurs [24], qui ont conclu que ce mécanisme n'est pas le facteur dominant expliquant l'adhésion de la glace à une surface. Ceci a été également confirmé par van Oss qui a constaté que la composante de van der Waals non polaire a une tension superficielle de glace inférieure à celle de la composante polaire de base d'acide de Lewis [25]. Concernant la liaison de type hydrogène, il s'agit d'une interaction électrostatique qui résulte de la répartition d'un proton (atome hydrogène) entre deux atomes électronégatifs

comme l'oxygène, l'azote ou le fluor [26-27]. En fait, ces liaisons sont responsables de la cohésion de la glace solide; elles sont aussi présentes dans l'eau liquide.

Par ailleurs, la morphologie et la composition chimique de la surface du solide en contact avec la glace jouent un rôle important dans l'adhésion de la glace. Des études ont été menées pour tenter de comprendre le rôle de la rugosité d'une surface solide sur l'adhésion de la glace en utilisant le concept de la superhydrophobicité [7, 17, 20]. En présence de forts degrés de rugosité, une diminution de l'adhésion de la glace a été remarquée. Cette diminution est liée à la présence de bulles d'air à l'interface de la glace et du substrat [28-33]. Par ailleurs, la glace peut adhérer fortement à certaines surfaces car l'eau surfondue pénètre dans les zones poreuses et occupe plus de volume en se solidifiant, créant ainsi un effet d'ancrage mécanique au substrat. La littérature révèle que l'augmentation de la rugosité implique l'augmentation de la force d'adhérence de la glace [17, 34-35].

À ce jour, il n'existe aucun matériau qui empêche complètement l'accumulation de la glace à sa surface [3, 36]. Certains revêtements sont censés adhérer faiblement à la glace [3, 20] et réduire considérablement l'accumulation de glace ou de neige. Depuis plusieurs années, un grand nombre de recherches ont été menées en vue de développer ces revêtements et divers matériaux ont été étudiés [3-4, 7, 28-33, 35-40]. Une bonne corrélation entre l'hydrophobicité et la glaciophobicité des surfaces a été notée par plusieurs groupes de recherche [17, 41]. Par ailleurs, en étudiant des surfaces de plastique, des auteurs ont signalé une absence de corrélation entre la force d'adhésion de la glace et l'angle de contact des surfaces [6]. D'autres chercheurs ont développé plusieurs méthodes

pour évaluer l'adhérence de la glace à une surface [36, 38, 42-45]. Ils ont conclu que cette adhésion dépend spécifiquement du type de matériau en contact avec la glace et des conditions expérimentales utilisées (soit : le type de glace, son mode de formation, et la méthode utilisée pour mesurer la force d'adhérence).

En résumé, malgré le grand nombre d'études liées à la réduction de l'adhésion de la glace à une surface [17, 28-33, 35-41], peu de travaux ont traité des mécanismes physiques fondamentaux responsables de cette adhésion et, en conséquence, peu de connaissances ont été accumulées sur le sujet [22]. Cette adhérence forte de la glace à des matériaux est due principalement aux propriétés de l'interface glace/matériaux, où les molécules d'eau interagissent fortement avec le solide. D'un point de vue industriel, les futurs revêtements glaciophobes pourraient être très rugueux, chimiquement hétérogènes et utilisables dans des conditions climatiques (température, vent, et précipitations) variables incluant la neige, la pluie verglaçante et le givre. Il devient donc très important d'étudier le mécanisme d'adhésion de la glace d'un point de vue global pour intégrer toutes ces données, et ce, afin d'élaborer des matériaux appropriés capables de réduire l'accumulation de la glace sur des surfaces exposées.

I.3 Objectifs

La recherche entreprise dans le cadre de cette thèse se base principalement sur la compréhension des différents mécanismes influençant l'adhésion de la glace à une surface solide. Les objectifs principaux à atteindre à travers ce projet sont la détermination et la quantification du ou des mécanisme(s) impliqué(s) dans le processus d'adhésion de la glace

à la surface de différents matériaux en fonction de leur composition chimique et de leur morphologie. Néanmoins, pour bien élaborer nos investigations, les objectifs spécifiques suivants ont été fixés :

- **Étudier la théorie du principe de la charge image et de la force ou de l'énergie électrostatique.** Selon l'hypothèse de la présence de charges à la surface de la glace, une structure en couche double s'établit lorsque la glace est en contact avec un matériau [22]. Une force électrostatique liée au principe de charge image à l'interface glace/matériau est engendrée. La variation de la force ou de l'énergie électrostatique en fonction des paramètres tels que la constante diélectrique de la glace et du matériau ainsi que la distance sera présentée.
- **Évaluer l'énergie de van der Waals à partir des théories existantes.** Le principe de mesure de l'énergie de van der Waals basée sur la théorie de Dzyaloshinskii, Lifshitz, et Pitaevskii (théorie de DLP) a fait l'objet de plusieurs études [24, 46-47]. Cette théorie repose sur le calcul de l'énergie de van der Waals de trois matériaux ou plus mis en contact. Dans nos investigations, nous calculerons l'énergie de van der Waals où une couche d'eau quasi-liquide est prise en considération étudiée à l'interface glace/matériau. Cette approche est valide puisqu'à une température de -10°C , une couche quasi-liquide est toujours présente à l'interface glace/matériau. La détermination de la variation de l'énergie de van der Waals en fonction de l'épaisseur de la couche quasi-liquide permet donc d'évaluer l'influence de cette dernière sur l'énergie de van der Waals.

- **Définir les liaisons hydrogène et leurs impacts sur l'adhésion de la glace.**

Connue pour être responsable de la structure cristalline de la glace, la liaison hydrogène demeure toujours présente lorsqu'on s'intéresse à l'étude des forces ou des énergies responsables de l'adhésion de la glace. L'énergie d'interaction a été calculée en se basant sur le principe d'interaction de la goutte avec une surface et en tenant compte de l'angle de glissement, puis a été comparée aux autres énergies (électrostatique et van der Waals).

- **Définir les paramètres ayant une influence prépondérante sur l'adhésion de la glace à une surface (composition chimique et rugosité).** Lors de la mesure de la force d'adhérence de la glace à une surface, l'un des paramètres considérés est la composition chimique des surfaces étudiées, soit des métaux possédant une couche d'oxyde et un polymère. Ce paramètre détermine l'aptitude de la glace à adhérer à une surface. La rugosité est aussi abordée car ce paramètre permet de décrire le lien adhésif entre la surface du matériau et de la glace. Son étude permet également de noter la présence de bulles d'air, l'ancrage mécanique, et d'autres détails de la structure des matériaux.

- **Analyser les résultats théoriques et les résultats expérimentaux.** Afin d'améliorer les connaissances actuelles sur les différents mécanismes responsables de l'adhésion de la glace sur une surface, une étude théorique et une expérimentale, sont indispensables. L'étude théorique focalisera principalement sur le calcul des différents énergies, à savoir les énergies électrostatiques, de van der Waals et celles résultant de la liaison hydrogène. La

partie expérimentale s'intéresse aux mesures locales de la force d'adhérence.

Ces mesures permettent de décrire clairement les qualités physiques de la structure de la surface étudiée (homogène ou hétérogène, lisse ou rugueuse, hydrophobe ou hydrophile, etc.).

- **Quantifier les différents mécanismes impliqués dans l'adhésion de la glace sur une surface.** L'évaluation des différents facteurs énumérés dans la description des objectifs précédents permet de quantifier les mécanismes en jeu et d'identifier celui qui domine dans le phénomène d'adhésion de la glace à un substrat ou un revêtement. Cette démarche a pour but de définir des critères pour la fabrication de matériaux glaciophobes performants.

I.4 Méthodologie

Afin de mesurer la force d'adhérence de la glace sur une surface solide, divers types de matériaux ont été sélectionnés dans cette étude. Pour chacun, l'influence de la constante diélectrique, de l'énergie de surface, de la composition chimique, de la morphologie et de la rugosité a été validée. Les énergies électrostatiques, de van der Waals et celle qui résulte de la liaison hydrogène ont été calculées à partir des équations déjà établies dans la littérature. Pour ces calculs, le Polytétrafluoroéthylène (PTFE ou Téflon®), les couches naturelles d'oxyde de titane (TiO_2), de l'aluminium (Al_2O_3), de zinc (ZnO) et de zirconium (ZrO_2) présentes sur les métaux associés ont été choisis. Pour approfondir nos connaissances sur l'influence de la rugosité de ces matériaux sur la force d'adhérence de la glace, un polissage à différents degrés de rugosité a été effectué.

La variation de la force d'adhérence de la glace en fonction de la constante diélectrique a été également évaluée. L'oxyde de l'aluminium a été sélectionné afin de calculer la constante diélectrique théorique de la couche d'oxyde. À cette fin, des anodisations réalisées à différentes durées d'électrolyse ont été effectuées sur divers échantillons. D'autres mesures de la force d'adhérence de la glace sur des surfaces traitées au PTFE ont été exécutées. Ces mesures permettront d'analyser plus précisément l'influence de la morphologie sur l'adhérence de la glace.

Enfin, la plupart des mesures de force d'adhérence de la glace ont été réalisées pour une glace accumulée à -10°C . Cette accumulation de glace a été obtenue par pulvérisation de gouttelettes d'eau surfondues dans un tunnel réfrigéré. La mesure de la force d'adhérence de la glace a été mesurée à partir d'une centrifugeuse.

I.5 Originalité de la recherche

Afin de bien comprendre les différents mécanismes physiques responsables de l'adhésion de la glace sur une surface, une étude globale théorique et expérimentale est primordiale. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce projet de thèse, qui a été effectué dans le cadre des activités de la Chaire de recherche du Canada sur l'ingénierie du givrage des réseaux électriques (INGIVRE). Les recherches effectuées pour la présente étude s'intéressent plus particulièrement à l'évaluation des différentes forces mises en jeu à l'interface glace/substrat, lors d'un contact entre la glace et une surface solide.

Jusqu'à présent, aucune étude n'a abordé l'influence des différents mécanismes responsables de la force d'adhésion de la glace à une surface solide. Les travaux effectués

en ce sens ne traitent en général que d'un ou deux mécanismes d'adhésion à la fois. C'est pourquoi, dans la présente étude, l'influence relative des forces impliquées (électrostatique, de van der Waals et liaison hydrogène), de la rugosité du substrat et du type de précipitation dans l'adhésion de la glace à une surface solide sera présentée. Cette démarche vise essentiellement à améliorer la compréhension des différents mécanismes impliqués dans le processus d'adhésion de la glace sur différentes surfaces solides, notamment sur des métaux possédant une fine couche d'oxyde et sur un polymère. Cet avancement des connaissances devrait permettre d'élaborer ou de choisir les matériaux adéquats pour la protection des équipements contre l'accumulation de glace.

I.6 Organisation des chapitres

Nous avons abordé, dans ce premier chapitre, l'impact d'une tempête de verglas sur différentes surfaces exposées. Nous avons présenté quelques exemples des différentes méthodes de dégivrage utilisés. Nous avons aussi montré que pour remédier aux effets de l'accumulation de glace sur ces équipements, la recherche menée dans le domaine des nanotechnologies a démontré que des surfaces dites superhydrophobes ou glaciophobes peuvent considérablement réduire la force d'adhérence de la glace. Nous avons aussi précisé l'importance d'une telle étude pour l'élaboration ou la conception des matériaux adéquats quant à la protection des équipements contre l'accumulation de glace.

Dans le second chapitre nous allons exposer une revue de littérature globale du processus d'adhésion de la glace à une surface solide. La première partie traitera la structure et les propriétés physiques de la glace. La deuxième section abordera

l'hydrophobicité et la superhydrophobicité. La troisième partie traitera les mécanismes responsables de l'adhésion de la glace à une surface. Elle abordera également brièvement les diverses méthodes de mesure de la force d'adhérence de la glace.

Dans le troisième chapitre, la méthodologie et le dispositif expérimental utilisés dans cette étude sont présentés. Les différentes étapes du traitement des surfaces et les divers instruments liés à l'analyse de celles-ci sont abordés. Le mode de formation de la glace et l'appareil de mesure de la force d'adhérence de la glace sont également présentés.

Dans les quatrième et cinquième chapitres, nous présenterons les différents résultats obtenus. Le quatrième chapitre sera essentiellement consacré à l'analyse des trois mécanismes physiques fondamentaux impliqués dans l'adhésion de la glace : l'énergie électrostatique, l'énergie de van der Waals et la liaison hydrogène. Nous présenterons aussi dans ce chapitre la caractérisation des différentes surfaces, plus spécifiquement leur morphologie, leur rugosité et leur hydrophobicité. Le cinquième chapitre traitera des mesures de forces d'adhérence sur différents types de surfaces. Une analyse des surfaces après un nombre de cycles de glaçage/déglaçage défini sera aussi abordée.

Dans le sixième chapitre, les conclusions générales déduites des résultats et des discussions présentées dans les chapitres précédents seront exposées. Ce chapitre comportera également les recommandations pour la continuité et l'avancement des travaux dans le domaine de l'adhésion de la glace à des surfaces.

CHAPITRE II

LA GLACE ET SON PROCESSUS D'ADHÉSION

CHAPITRE II

LA GLACE ET SON PROCESSUS D'ADHÉSION

Dans cette partie, une synthèse de la structure de la glace est présentée. Nous décrirons ensuite l'hydrophobicité et la superhydrophobicité et, enfin, nous effectuerons une revue des différents mécanismes responsables de l'adhésion de la glace sur une surface donnée.

II.1 Structure de la glace

II.1.1 Propriétés physiques de la glace et son mode de formation

La glace présente plus de onze variétés cristallines dont huit sortes sont présentées à la Figure II.1 et existe également sous forme amorphe [21, 48]. Dans les conditions de pression et de température rencontrées sur Terre, la glace avec laquelle nous sommes le plus familier est appelée glace Ih, et sur la Figure II.1 correspondrait à une zone quasiment collée à l'axe des températures.

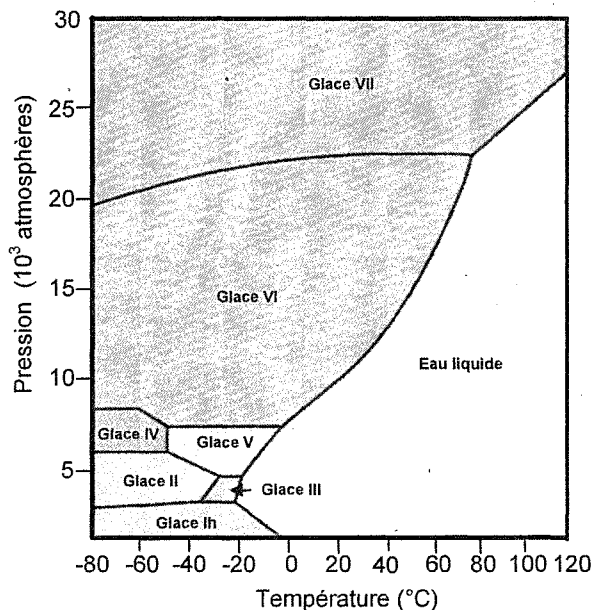


Figure II.1: Diagramme de phase de H₂O [48].

Dans le cas des pluies verglaçantes, cette glace est formée à partir des gouttelettes d'eau surfondues. À l'échelle atomique, la molécule d'eau est constituée d'un atome d'oxygène en liaison covalente avec deux atomes d'hydrogène (voir la Figure II.2 (A)). Par ailleurs, les molécules d'eau sont liées entre elles par des liaisons de type hydrogène (voir la Figure II.2 (B)). L'atome d'oxygène est au centre d'une structure tétraédrique et les deux liaisons dans lesquelles prennent part chaque atome d'hydrogène sont colinéaires. La distance entre deux atomes oxygène est de 2,76 Å, et la distance entre un atome oxygène et un atome hydrogène dans une molécule est de 0,9572 Å. Ainsi formées, les positions des atomes d'hydrogène dans un cristal de glace sont très importantes car dans le cas où elles ne se formeraient pas, un déséquilibre de la structure pourrait se produire [21].

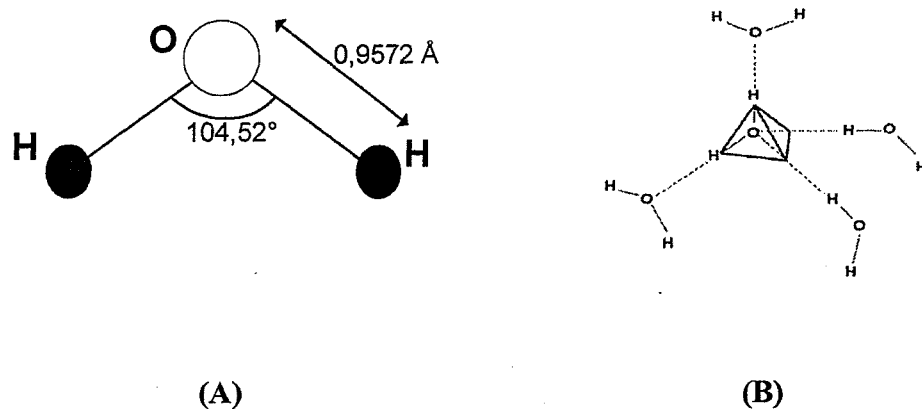


Figure II.2: (A) Géométrie d'une molécule H_2O . (B) Structure cristalline de la glace.
(----) Liaison hydrogène.

La glace ainsi formée dépend des conditions atmosphériques présentes lors de la formation du dépôt. Il s'agit notamment de la température, de la grosseur des gouttelettes d'eau et de la vitesse du vent. Le Tableau II.1 ci-dessous présente les conditions atmosphériques associées à la formation des différents types de glace que l'on retrouve dans des conditions naturelles [49].

Tableau II.1: Différents types de glace selon les conditions atmosphériques de formation [49].

Type	Densité (gcm^{-3})	Adhésion	Aspect	Température de l'air ($^{\circ}\text{C}$)	Vitesse du vent (ms^{-1})
Verglas	0,8 à 0,9	Forte	Transparent	-4 à 0	0 à 10
Givre lourd	0,7 à 0,9	Forte	Opaque	-10 à -1	>10
Givre léger	$\leq 0,6$	Moyenne	Blanc	-20 à -1	<10

II.1.2 Différents types de défauts présents dans la glace

Un défaut dans un cristal de glace implique une zone moléculaire ou atomique différente de celle de l'ensemble constituant le cristal. On parle de défauts intrinsèques (nommés aussi défauts protoniques) et de défauts extrinsèques engendrés en général par des impuretés. Dans le cadre de cette étude, on s'intéresse spécialement aux défauts protoniques, car ils déterminent les mécanismes de déplacement des porteurs de charge dans la glace, influençant ainsi les propriétés diélectriques de celle-ci. À la Figure II.3, on note que le passage d'un proton d'une molécule d'eau à une autre permet la création d'une paire de défauts ioniques (OH^- et H_3O^+), alors qu'une molécule d'eau, tournant de $2\pi/3$ autour d'une des liaisons O-O permet la création d'un défaut rotationnel de Bjerrum de type **L** (Leer, suppression d'une liaison hydrogène entre deux oxygènes) ou **D** (Doppelt, liaison occupée par deux protons) [21, 50]. La glace est donc un conducteur dit protonique, capable de conduire le courant par déplacement d'ions positifs au lieu d'électrons.

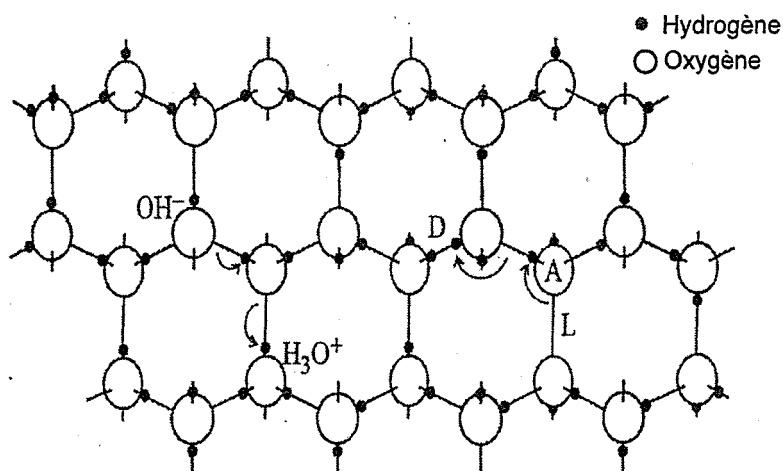


Figure II.3 : Défauts ioniques et de Bjerrum dans la structure de la glace [21].

La charge effective des défauts ioniques et celle des défauts de Bjerrum est de l'ordre de $0,62e$ et $0,38e$ respectivement [22, 51]. Petrenko ajoute aussi que la concentration des défauts ioniques et de Bjerrum est de $3 \times 10^{27} \text{ molm}^{-3}$ et de $5 \times 10^{28} \text{ molm}^{-3}$ respectivement [51]. Cet auteur précise que la concentration des défauts de Bjerrum est supérieure à celle des molécules d'eau dans la glace, qui est de l'ordre de $3 \times 10^{28} \text{ molm}^{-3}$, et est donnée par la relation suivante [21, 51-52] :

$$N = 3\sqrt{3}r_{oo} \quad (\text{II.1})$$

où $r_{oo} = 2,76 \text{ \AA}$ et représente la distance entre deux atomes oxygène.

Par ailleurs, certaines impuretés peuvent engendrer des défauts dans la glace. Ainsi, la présence de bulles d'air, assez couramment observée lors du processus de formation de la glace, crée un défaut dit brut. D'autre part, en présence des agents ioniques tels que les radiations naturelles ou artificielles (UV, X et γ), les atomes ou les molécules à la surface de la glace peuvent être excités, donnant ainsi suffisamment d'énergie pour libérer un électron [21]. Ce dernier peut, dans certains cas, être piégé dans la glace pour donner naissance à un point de défaut. Quant aux impuretés d'ordre chimique, tels les acides et les hydroxydes, elles peuvent entraîner des défauts dans le cristal de la glace. On cite notamment l'acide fluorhydrique (HF), l'ammoniaque (NH_3), l'acide chlorhydrique (HCl) et l'hydroxyde de potassium (KOH) [21]. En exemple, lorsqu'une molécule HF est incorporée dans la glace, une liaison est automatiquement dépourvue d'un proton ainsi

lorsqu'une molécule d'eau est positionnée comme indiqué à la Figure II.4, elle donne naissance à un défaut de type **L**. Une augmentation de la concentration des défauts de type **L** et d'ions H_3O^+ se produit. HF est connu comme étant un acide faible, selon l'équation suivante [21] :

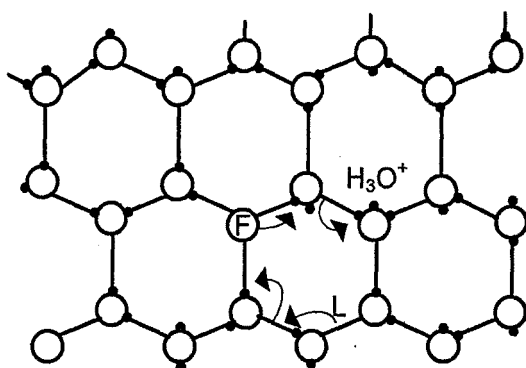
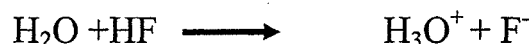
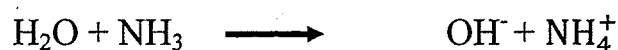


Figure II.4 : Apparition du défaut L et de l'ion H_3O^+ lors de l'introduction d'une molécule HF à la place d'une molécule H_2O [21].

Un processus inverse se produit lorsqu'une molécule de NH_3 est incorporée dans le cristal de la glace, conduisant à des défauts de Bjerrum (type **D**) et des ions OH^- [21]. La création de tels défauts a un effet direct sur les propriétés électriques de la glace, car une concentration importante de défauts implique une variation de la conductivité, ce qui mène à une variation des propriétés électriques, calculée à partir des équations basées sur la théorie de Jaccard [21]. Ce principe est similaire à l'effet de dopage d'un semi-conducteur avec des atomes donneurs ou accepteurs qui permettent de libérer un électron qui contribue

au processus de conduction. Dans le cas de la glace, un tel changement des propriétés électriques la rend conductrice [21].

De surcroît, dans le cas du dopage de la glace avec l'hydroxyde de potassium (KOH), la revue de littérature précise que des défauts de type L et des ions OH^- sont produits [21]. En outre, pour des concentrations importantes de NH_3 , le nombre de défauts ioniques produits augmente et est évalué selon l'équation suivante [21, 51] :



II.1.3 Couche quasi-liquide

La glace, telle que nous la connaissons dans la vie de tous les jours, est un des très rares matériaux solides étant proche de son point de fusion. En surface, sa structure n'est plus ordonnée en réseau hexagonal comme au sein du cristal, et la plupart des atomes d'hydrogène des molécules d'eau sont orientés vers l'extérieur [21, 53]. Les molécules d'eau à sa surface forment moins de liaisons que dans son volume et sont donc plus sensibles à l'agitation thermique. Par conséquent, une couche dite quasi-liquide est présente à sa surface et, dans le cas de l'adhésion, à l'interface d'un matériau et de la glace. Des études ont été effectuées pour comprendre le comportement d'une surface de glace et son interaction avec des surfaces solides dans le cas de l'existence d'une couche quasi-liquide, et ce en fonction de la température [45, 54-56]. Jellinek estime que l'épaisseur de cette couche peut s'étendre de 10^{-6} (100 Å) à 10^{-5} cm (1000 Å) à une température de $-4,5^\circ\text{C}$ [45]. Ceci représente une couche d'une épaisseur variant 30 à 300 molécules d'eau [45].

Dash a mentionné, dans sa revue de littérature, que plusieurs études ont exploré la fusion interfaciale de la glace à différents substrats [53] : quartz, métaux, graphite, silice, polystyrène et le polychlorure de vinyle (PVC). Pour ce faire, une variété de techniques a été utilisée : la microscopie à force atomique, la porosimétrie de mercure, la microbalance de quartz et la diffraction des rayons X [53]. La plupart des auteurs ont constaté que la fusion interfaciale commence à des températures beaucoup plus basses que dans le cas de la fusion de surface. Au lieu de débiter dans une gamme de températures limitée à quelques degrés Kelvin, la fusion interfaciale peut se produire sur plusieurs dizaines de degrés [53]. Dans le cas du graphite, la fusion a été détectée à une température aussi basse que -30°C .

II.2 Hydrophobicité et superhydrophobicité

Par définition, l'adhésion est un ensemble de phénomènes physicochimiques qui prennent naissance lorsque deux surfaces sont mises en contact [26-27, 57-58]. L'adhésion est liée à l'*adhésivité* (aptitude à créer des forces d'interaction entre deux surfaces), à l'*état de surface* des deux constituants (morphologie, porosité, pollution) et à la *mouillabilité* (aptitude à créer un contact entre deux surfaces). La mouillabilité est un facteur à considérer lorsqu'on définit l'adhésion. Elle est l'une des propriétés les plus importantes d'une surface solide. Elle caractérise l'affinité que possède un liquide pour une surface solide. Prenons, à titre d'exemple, un genre insecte aquatique communément appelé Gerris, particulièrement connu pour sa capacité à se mouvoir et à circuler aisément sur la surface de l'eau sans y pénétrer (voir la Figure II.5). Ceci est possible grâce à l'affinité de leurs propriétés physiques (pattes hydrophobes) avec celles de l'eau (tension superficielle

suffisante pour porter ces insectes) [59]. Par ailleurs, nous allons aussi aborder l'aspect hydrophobe et superhydrophobe des matériaux. On s'intéressera surtout au progrès réalisés dans l'élaboration des surfaces superhydrophobes destinées à réduire la force d'adhérence de la glace à une surface.

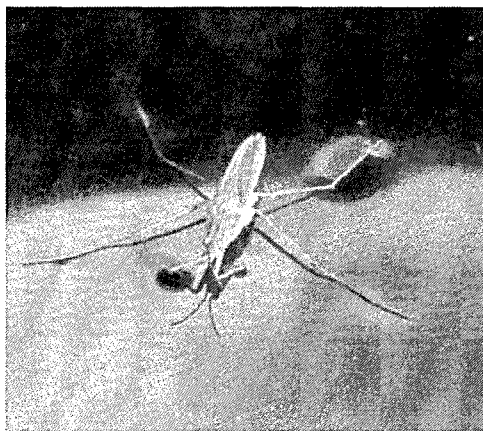


Figure II.5: Un représentant du genre Gerris sur une surface d'eau [59].

II.2.1 Énergie de surface

Lorsqu'une goutte d'eau est déposée sur une surface solide plane, lisse et homogène, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est appelé angle de contact statique, θ_c (voir la Figure II.6). La mesure de cet angle permet de déterminer l'énergie de surface (ou mouillabilité) du liquide ou du solide : surface hydrophobe ($\theta_c > 90^\circ$, faible énergie de surface), ou hydrophile ($\theta_c < 90^\circ$, grande énergie de surface). Un angle de contact égal à 0° correspond à un mouillage total. Lorsque $\theta_c > 150^\circ$, la surface est dite superhydrophobe.

L'aspect d'une goutte à la surface d'un solide est régi par trois paramètres. Les tensions interfaciales solide/liquide γ_{SL} , solide/vapeur γ_{SV} et liquide/vapeur γ_{LV} . La relation entre ces trois tensions et l'angle de contact, dit aussi angle de contact statique, est décrite par l'équation de Young, représentée par la relation suivante [60] :

$$-\gamma_{SV} + \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta_c = 0 \quad (\text{II.2})$$

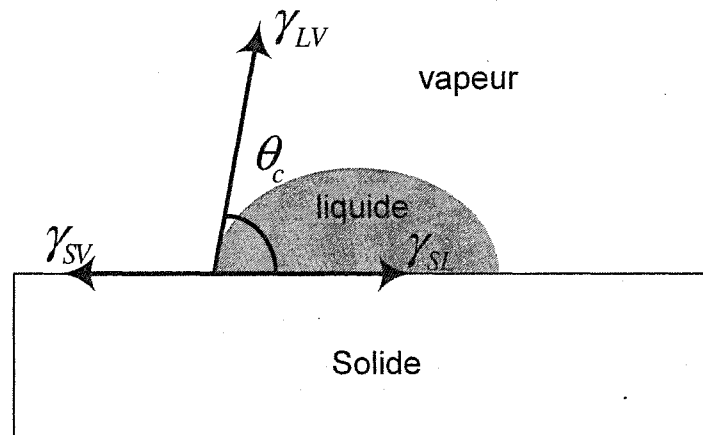


Figure II.6: Représentation schématique de l'énergie de surface sur une surface plane.

Un certain nombre de matériaux, comme certaines cires ou le Téflon[®], sont hydrophobes. Dans ce cas, les gouttes posées sur ces surfaces les rejoignent avec un angle de contact supérieur à 90° , et souvent compris entre 100° et 120° . Or, il existe des surfaces possédant des angles de contact supérieurs à 120° et qui atteindront dans certains cas des angles de contact de 165° à 170° [28-31]. Dans ces conditions, la mouillabilité a été modifiée et en fait pour un matériau hydrophobe donné, une modification de la rugosité peut conduire à une superhydrophobicité. Pour ces cas, deux modèles ont été proposés :

Le modèle de Wenzel suppose que la goutte posée épouse la rugosité du solide (Figure II.7 (A)). Cela amène à considérer que les énergies mises en jeu pour les surfaces solide/vapeur et solide/liquide sont $f\gamma_{SV}$ et $f\gamma_{SL}$, en notant la rugosité f , un rapport entre la surface réelle du matériau et sa surface apparente ($f>1$). On en déduit que l'angle apparent θ_w de la goutte se définit en fonction de l'angle de Young θ_c par la relation suivante [61] :

$$\cos \theta_w = f \cos \theta_c \quad (\text{II.3})$$

Le principe de Wenzel suppose que l'angle de contact est donné par l'équation de Young et que la surface est faiblement rugueuse comparativement à la taille de la goutte. Or, si la rugosité du substrat hydrophobe est grande, l'état de mouillabilité est différent de celui de Wenzel. Dans ce cas, la surface au-dessous de la goutte est remplie de vapeur plutôt que de liquide, comme cela est schématiquement représenté à la Figure II.7 (B). Cet état est expliqué par **le modèle de Cassie-Baxter**. Selon Cassie, le liquide risque de ne pas se conformer à un solide avec lequel il n'a pas d'affinités, il reposera plutôt sur les sommets de ces aspérités, en laissant de l'air sous lui (état "fakir", voir la Figure II.7 (B)) [62]. L'interface solide/liquide est en fait constituée de deux phases, à savoir une interface liquide/solide et une interface liquide/vapeur. La goutte touchera le solide sur la fraction ϕ_s de la surface occupée par le sommet du solide et de l'air sur la fraction $(1 - \phi_s)$. L'angle de contact alors apparent est la somme de toutes les contributions des différentes phases décrites ci-dessus. Souvent, le modèle Cassie représente les matériaux dont l'angle de

décrites ci-dessus. Souvent, le modèle Cassie représente les matériaux dont l'angle de contact est supérieur à 150° et qui ont un faible angle de glissement. L'équation de l'angle de contact est la suivante [62-63] :

$$\cos \theta_c^* = \phi_s \cos \theta_c - (1 - \phi_s) \quad (\text{II.4})$$

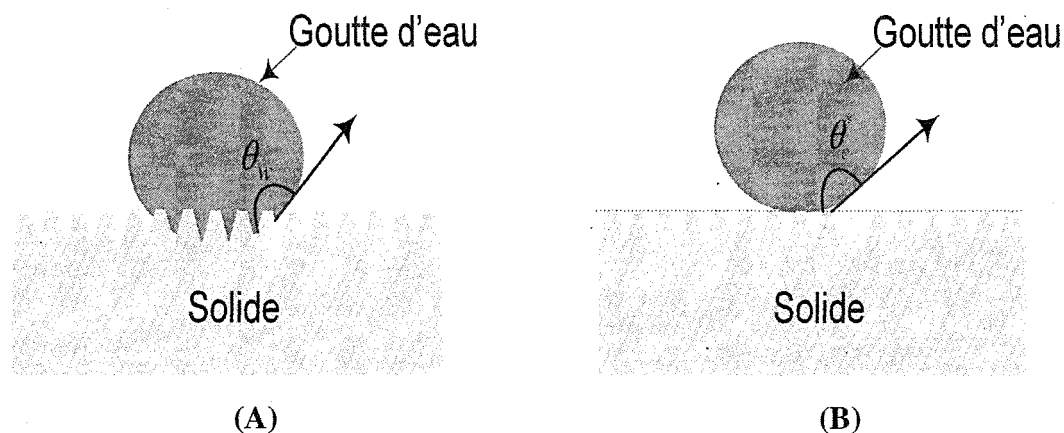


Figure II.7: Modèle d'une gouttelette déposée sur une surface rugueuse.

(A) Modèle de Wenzel, (B) modèle de Cassie.

II.2.2 L'angle de contact hystérésis

L'angle de contact dynamique rend compte des processus aux interfaces liquide/solide durant la phase d'augmentation du volume (angle d'avance) ou de diminution du volume (angle de recul) de la goutte; ces processus sont ceux du mouillage et du dé mouillage du liquide sur le solide. La différence entre ces deux angles est définie comme l'angle de contact l'hystérésis, donnée par la relation II.5. Pour chaque état de surface, une série de mesures de ces deux angles est effectuée. La mesure de l'angle d'hystérésis permet de

déterminer l'aptitude d'une goutte d'eau à s'accrocher ou à glisser sur une surface solide (voir la Figure II.8). L'importance de l'angle d'hystérésis est souvent attribuée aux surfaces chimiquement et morphologiquement hétérogènes et aussi à la présence d'une rugosité [64-65].

$$\Delta\theta = \theta_{av} - \theta_{rec} \quad (II.5)$$

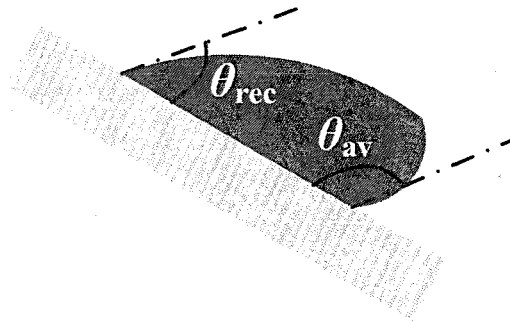


Figure II.8: Angle d'avance et de recul d'une goutte sur une surface inclinée.

II.2.3 Superhydrophobicité dans la nature

Dans la nature, certaines plantes ont des surfaces superhydrophobes et la feuille de lotus en est l'exemple le plus connu: les gouttes d'eau s'y déposent comme des perles et y glissent et dévalent à la moindre perturbation. Les scientifiques ont constaté que les propriétés auto-nettoyantes et hydrofuges du Lotus sont issues de la structure rugueuse de la surface des feuilles de la plante. En effet, tel qu'illustré à la Figure II.9 (A), l'image prise par microscope électronique à balayage montre que la feuille de Lotus est recouverte par une combinaison de micro et nanostructures et par une matière cireuse qui la rend superhydrophobe [66].

Ces structures conférant la superhydrophobicité se trouvent non seulement dans le règne végétal mais également chez certains animaux. Les ailes des papillons et les plumes de canard en sont d'excellents exemples. La capacité des Gerris à se tenir sur la surface de l'eau sans s'enfoncer provient de la structure nanoscopique des poils qui recouvrent leurs pattes (voir la Figure II.9 (B)) [59].

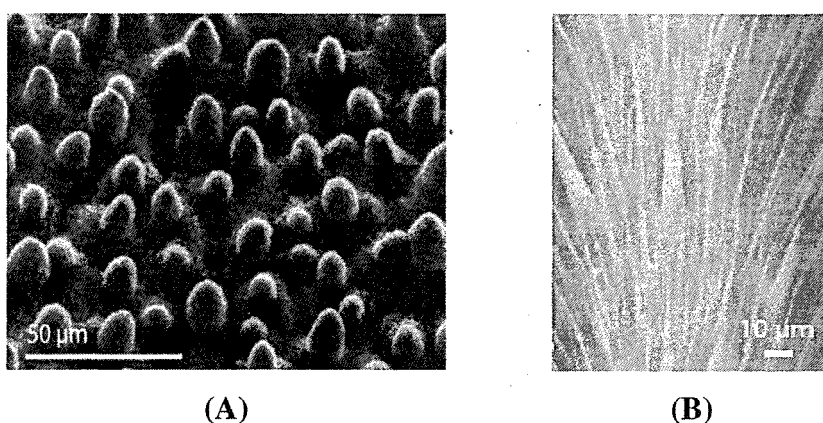


Figure II.9 : Images prises par microscope électronique à balayage
(A) Une feuille de Lotus [66]. (B) Une patte de gerris [59].

II.2.4 Élaboration d'une surface superhydrophobe

L'intérêt pour la synthèse de surfaces nanostructurées qui miment les propriétés de surfaces naturelles a connu un essor extraordinaire depuis les années 1950 [67]. Depuis l'an 1990, les surfaces superhydrophobes ont suscité un énorme intérêt en raison de leur potentiel d'applications pratiques sur divers matériaux telles que l'anti-adhérence, l'anticontamination et les propriétés auto-nettoyantes [68-74]. Une revue complète des différentes techniques élaborées est citée par Nakajima *et al.* [75].

rugosité d'une surface donnée suivie d'un recouvrement très fin par un matériau à faible énergie de surface.

II.2.4.1 Conception d'une surface rugueuse d'un matériau à faible énergie de surface

L'obtention d'une surface superhydrophobe à partir d'un matériau ayant une faible énergie de surface nécessite simplement en la création d'une rugosité de surface. Par exemple, la revue de littérature révèle que le polydiméthylsiloxane (PDMS), connu pour sa faible énergie de surface, a été traité dans une étude en utilisant un laser au dioxyde de carbone (CO_2) comme source d'excitation à température ambiante. L'angle de contact obtenu atteint 175° en raison de la porosité formée à la surface du PDMS [79]. D'autre part, à partir d'une méthode simple et peu coûteuse, qui consiste à contrôler la cristallisation d'une surface poreuse de polyéthylène par l'ajustement du temps de cristallisation et le taux de nucléation, une hiérarchie de micro-nanostructures avec un angle de contact de $173,08^\circ \pm 2,58^\circ$ a été obtenue [80]. Le dimère de cétène alkyl (AKD : Alkyl Ketene Dimer), une autre sorte de matériau organique, a été utilisé pour créer des surfaces superhydrophobes. Une surface nanostructurée a été observée après traitement. L'angle de contact obtenu a été de 174° [81-82].

Des fibres de polymères obtenues à partir d'une technique appelée électrofilage (étirement puis dépôt d'un polymère sous l'action d'un champ électrique important) ont été développés. Singh *et al.* ont conclu que l'hydrophobicité varie en fonction du diamètre de la fibre et de la morphologie de la surface. Les nanofibres du poly(bis(2,2,2-trifluoroéthoxy) phosphazène) obtenues présentent un angle de contact compris entre 135° et

159° pour un diamètre de fibre compris entre 80 nm et 1,4 μm [83]. Dans le même contexte, Menini & Farzaneh ont développé des revêtements composés de polystyrène et de poly[tétrafluoroéthylène-vinylidène-fluorure-propylène] (PTVFP). L'angle de contact mesuré est compris entre 130° et 150°. Il atteint 161° lorsque le revêtement contient des nanoparticules de polytétrafluoroéthylène (PTFE) [84].

II.2.4.2 Conception d'une rugosité suivie d'un recouvrement de la surface par un matériau à faible énergie de surface

Une seule étape était nécessaire pour développer différentes surfaces citées au paragraphe précédent. Cependant, les différentes méthodes sont limitées à quelques matériaux. Pour cela, une seconde approche a été développée permettant d'obtenir des surfaces superhydrophobes. En premier lieu, on rend la surface rugueuse et par la suite, on la recouvre d'un matériau à faible énergie de surface. Une description détaillée de la lithographie, de la gravure, du processus sol-gel, de l'assemblage colloïdal, de la réaction électrochimique, de l'*electrospinning*, de l'anodisation, *etc.* est abordée dans les thèses de Safaei [31] et de Noormohammed [30] et dans l'étude publiée par Roach *et al.* [85].

II.3 Mécanismes responsables de l'adhésion de la glace à une surface

II.3.1 Introduction

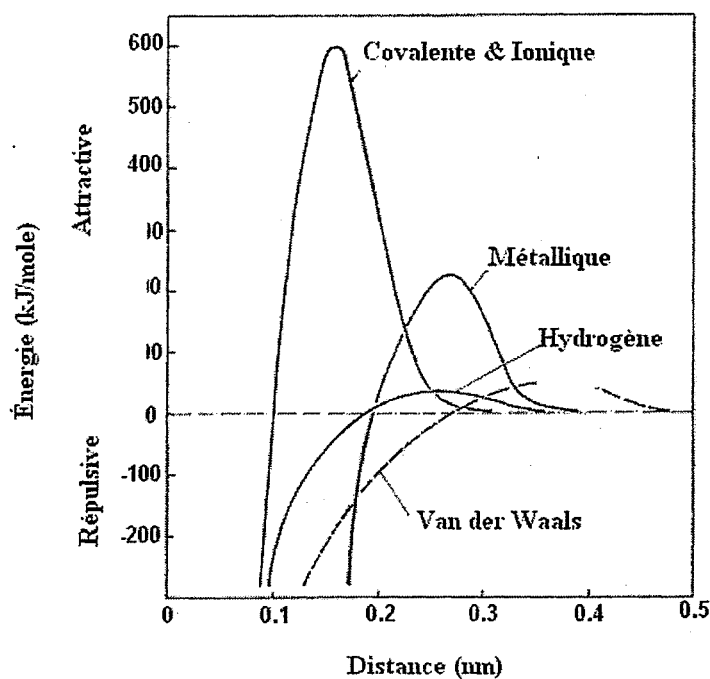
Comme abordée à la section II.2, l'adhésion est un ensemble des phénomènes physicochimiques qui se produisent lorsqu'on met en contact intime deux matériaux. Cette adhésion fait intervenir des liaisons interatomiques (liaisons chimiques fortes) ou

intermoléculaires (liaisons physiques faibles) [86]. Le Tableau II.2 résume les caractéristiques liées à l'origine et à l'énergie des différentes liaisons. Ces dernières dépendent de la distance d'interaction entre les atomes ou les molécules concernées. En ce sens, l'énergie d'interaction des liaisons interatomiques est beaucoup plus importante que celle des liaisons intermoléculaires (voir la Figure II.10). Pour ces dernières, ce sont des liaisons qui unissent les molécules dans l'état solide. On définit les liaisons intermoléculaires comme des forces électrostatiques s'établissant entre les dipôles des molécules. Leurs énergies d'interactions sont plus faibles que celles des interactions interatomiques.

Selon Landrock, la couche faible et l'adsorption sont aussi des phénomènes impliqués dans le processus d'adhésion [87]. La diffusion est aussi possible lorsqu'on définit les causes d'adhésion [26]. La théorie de l'interdiffusion des polymères a été élaborée par Voyutski qui a précisé qu'une bonne adhésion peut résulter de l'interdiffusion des molécules de deux antagonistes [26]. Dans ce cas, une interphase dont l'épaisseur ne dépend que du temps et de la température est formée [26].

Tableau II.2 : Différents types de liaisons et caractéristiques [57].

Type de liaison	Nom de liaison	Description de la liaison	Énergie (kJ.mol ⁻¹)	Distance d'interaction (nm)
Interatomique	Métallique	Mise en commun de tous les e ⁻ de valence	110 à 350	0,26 à 0,30
	Covalente	2 e ⁻ attirent à la fois les 2 noyaux (très directionnelle)	63 à 920	0,15 à 0,24
	Ionique	Forces électrostatiques entre ions <0 et >0 (non directionnelle)	355 à 1050	0,15 à 0,24
Intermoléculaire	Keesom	Entre deux molécules possédant un moment dipolaire permanent	4 à 21	~ 0,3
	Debye	Entre une molécule possédant un moment dipolaire permanent et une molécule non polaire	~ 2	0,4 à 0,5
	London	Entre molécules ne possédant pas de dipôle permanent	4 à 42	0,3 à 0,4
	Hydrogène	Produit entre un atome électronégatif et un atome d'hydrogène	8 à 42	0,25 à 0,5

**Figure II.10 : Amplitudes et distances d'interaction des principales liaisons interatomiques et intermoléculaires [57].**

L'adhérence, quant à elle, est la force ou l'énergie nécessaire pour séparer deux matériaux réunis par une surface commune. On définit aussi le travail d'adhérence (W_A) ou l'énergie (E_A) de Dupré entre un liquide et un solide comme l'énergie nécessaire pour séparer une goutte d'eau d'une surface solide. Le travail d'adhérence est donné par la relation suivante [26-27, 58] :

$$W_A = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (\text{II.6})$$

où γ_{SV} est l'énergie de l'interface solide/vapeur;

γ_{LV} est l'énergie de l'interface liquide/vapeur;

γ_{SL} est l'énergie de l'interface solide/liquide.

En utilisant l'équation de Young (II.2), l'énergie du Dupré peut s'exprimer ainsi :

$$E_A = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta_c) \quad (\text{II.7})$$

où θ_c est l'angle de contact statique.

Pour que la glace adhère à une surface, la première étape du givrage est le mouillage des gouttelettes d'eau à la surface. De ce fait, les gouttelettes remplacent l'interface surface/air exposée par une interface surface/eau. Donc, une force d'adhésion de la glace à

une surface égale à zéro (une surface glaciophobe) est inatteignable parce que tout matériau exposé représente quelques degrés d'attraction mutuelle entre le liquide et le solide. Dans le cas de l'interface glace/solide, trouver une corrélation entre les résultats expérimentaux obtenus et le concept théorique correspondant demeure toujours une tâche ardue. En considérant la glace, on constate qu'on peut en dénombrer plusieurs types dans la nature (voir le Tableau II.1). On peut aussi être en présence de neige collante ou, dans certaines périodes, d'une fusion de neige et de glace. Des bulles d'air et des contaminants peuvent également être présents. En examinant le substrat ou le matériau, on note qu'aucune surface n'est, à l'échelle atomique, parfaitement propre ou plane. C'est pour cette raison qu'une comparaison des résultats obtenus expérimentalement et théoriquement est complexe. Afin de mesurer l'efficacité de la glaciophobicité d'un matériau donné, il faut élaborer une méthode pour mesurer la force qui engendre le détachement de la glace du substrat. La méthode doit être répétitive et comparative pour pouvoir évaluer les différents matériaux. Développer une méthode efficace afin de déterminer la force d'adhérence de la glace nous permettra de mesurer l'énergie mécanique nécessaire à appliquer à l'interface pour la détacher du substrat. Une description des différentes techniques utilisées pour la mesure de la force d'adhérence est présentée au paragraphe II.4.

L'adhésion de la glace sur différents matériaux a été étudiée par de nombreux groupes de recherche durant les dernières années [88-89]. Plusieurs facteurs peuvent influencer cette adhérence. Une description des différents facteurs est décrite aux sections suivantes.

II.3.2 Influence du type de surface en contact avec la glace sur la force d'adhésion

La force d'adhésion de la glace dépend principalement de la composition chimique et de la morphologie du substrat [36]. En ce qui concerne la composition chimique, de fortes corrélations entre la force d'adhérence de la glace et l'hydrophobicité existent [41, 43]. Par ailleurs, certains travaux antérieurs ont également montré que des efforts ont été faits afin de développer des matériaux solides à faible adhérence de glace [5, 90-91]. Parmi ces matériaux il y a le Téflon[®], qui a une faible énergie de surface et offre une faible force d'adhérence de glace aux matériaux solides [91]. Les résultats obtenus ont démontré que le Téflon[®] n'est pas considéré comme un matériel à caractère glaciophobe, car il ne peut pas empêcher complètement l'adhérence de la glace.

Il est aussi possible de trouver des matériaux basés sur des monocouches individuellement assemblées (SAM's) et le « *Diamond-like Carbon* » (DLC). Des études théoriques et expérimentales ont démontré que les SAM's présentent une surface fortement hydrophobe [28-29, 41, 43, 92]. En outre, d'un point de vue pratique, la déposition des SAM's peut être chimiquement réalisée à des coûts relativement faibles, en plongeant simplement le substrat dans des solutions spécifiques. Les SAM's formés sur les substrats en aluminium réduisent la force d'adhérence de glace [41, 43]. Néanmoins, comme l'ont souligné Kulinich et Farzaneh, peu de connaissances existent sur l'influence de la chimie de surface et sur la microstructure des SAM's sur leurs propriétés hydrophobes et glaciophobes [28-29]. Quant au DLC, il est généralement avantageux par sa forte dureté mécanique, son inertie et sa durabilité par rapport aux SAM's [29, 43, 92]. Il ne s'emploie pas seul parce qu'il n'est pas un matériau hydrophobe, mais il peut être employé comme

une couche d'adhérence sur laquelle sera déposé le matériau hydrophobe. Notons tout de même qu'aucun test d'adhérence de glace n'a encore été fait avec ces films. En général, contrairement aux méthodes passives citées dans la littérature, ces méthodes non passives sont économiques considérant les coûts liés à leur élaboration, le fait qu'ils soient non polluants et qu'ils permettent de réduire l'adhésion de la glace à une surface.

Mulherin et Haehnel ont résumé les principaux critères nécessaires pour développer ces matériaux glaciophobes [93]. Ils ont conclu que ces matériaux doivent avoir la capacité de réduire la force d'adhésion de la glace sur une surface, être rentables, avoir une durabilité suffisante et une facilité d'application. L'élaboration d'un matériau superhydrophobe diffère d'un matériau à l'autre selon le domaine d'application. La corrosion, l'érosion, l'usure ainsi que les radiations UV sont des facteurs à considérer lors du développement de ces matériaux. La littérature révèle qu'il existe trois principaux types de revêtements utilisés pour prévenir l'accumulation de la glace sur une surface solide : les revêtements à faible énergie de surface, les revêtements hétérogènes et les revêtements superhydrophobes poreux.

Connus par leur faible énergie de surface, le poly(diméthylsiloxane) (PDMS ou le silicone) et le poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE ou Téflon®) ont été utilisés dans la conception des revêtements glaciophobes [93-94]. D'autres auteurs ont souligné que les revêtements hétérogènes peuvent réduire l'adhérence de la glace plus que les revêtements homogènes [36, 95-97]. Les recherches menées par Murase ont montré une réduction de la force d'adhésion de la glace sur les différents revêtements hétérogènes élaborés. Ils précisent que dans le cas du revêtement composé d'organopolysiloxane et de lithium, une

réduction d'un facteur de 25 de l'adhérence de glace a été obtenue en comparaison à un revêtement de PTFE [39; 98], pour lequel la force d'accumulation de la neige était seulement réduite d'un facteur de 2. Les auteurs ont constaté aussi que dans le cas du revêtement de polyperfluoroalkyl(meth) acrylate combiné avec du dioxyde de silicium hydrophobe, un facteur de réduction de l'adhérence de la glace de 2 a été observé comparativement au résultat obtenu dans le cas d'un revêtement de PTFE. Par contre, aucune accrétion de la neige n'a été observée sur ce revêtement.

Les progrès les plus importants reliés au développement des revêtements superhydrophobes ayant aussi des propriétés glaciophobes ont été réalisés par le groupe de recherche du professeur Farzaneh [30-33, 99-113]. En fait, ces recherches ont mené à l'élaboration d'une variété de nouvelles surfaces nanostructurées en utilisant diverses stratégies. Kulinich & Farzaneh ont rapporté une corrélation entre la force d'adhésion de la glace et l'angle d'hystérésis pour des surfaces superhydrophobes à base de fluoropolymère [105-106]. Les surfaces superhydrophobes obtenues possèdent des angles de contact statiques en moyenne similaires. Par contre, leurs angles d'hystérésis sont complètement différents. L'étude démontre clairement que l'angle d'hystérésis influence la force d'adhérence de la glace sur une surface solide. Un faible angle d'hystérésis implique une faible force d'adhérence de la glace. Cette dernière, sur une surface à faible angle d'hystérésis, est 5,7 fois plus faible comparativement à celle obtenue pour une surface d'aluminium polie [106].

Dans une autre étude, une certaine nanorugosité a été produite sur des surfaces d'alumine en utilisant des méthodes chimiques [30]. Quant aux propriétés

superhydrophobes, ces dernières ont été obtenues par l'application d'un revêtement à faible énergie, soit une couche de Téflon® ou de fluoroalkylsilane (FAS-17). L'auteur précise que les revêtements superhydrophobes à faible énergie de surface présentent aussi des critères glaciophobes. De même, un revêtement à faible constante diélectrique implique une réduction de l'adhérence de la glace même si la surface n'est pas nanostructurée. Dans le cas des surfaces d'alumine planes revêtues par un matériau diélectrique, la force d'adhérence de la glace est de 431 ± 43 kPa pour l'oxyde de zinc (ZnO) et est égale à 319 ± 71 kPa pour le l'oxyde de titane (TiO_2). Or, dans le cas d'une surface diélectrique rugueuse, la force d'adhérence est de 478 ± 56 kPa pour le ZnO et est égale à 375 ± 86 kPa pour le TiO_2 [30]. Cependant, selon le concept de charge image, un matériau à faible constante diélectrique implique une faible adhérence. Une contradiction des résultats obtenus a été remarquée : la force d'adhérence de la glace dans le cas de l'oxyde de titane ($\epsilon = 80$) est inférieure à celle obtenue pour l'oxyde de zinc ($\epsilon = 8$). Aucune explication n'a été donnée par l'auteur et ce dernier estime que d'autres facteurs sont impliqués dans cette adhérence. Une forte corrélation a été observée entre la force d'adhérence de la glace et l'angle de contact. La force d'adhérence de la glace diminue lorsque l'angle de contact croît. Ces observations appuient les résultats obtenus par Petrenko et Peng [41].

Lorsque les surfaces diélectriques sont recouvertes d'une couche de Téflon®, une faible force d'adhérence de la glace est observée. Dans certains cas, aucune mesure de la force d'adhérence n'a été effectuée [30], car la glace s'est détachée spontanément de ces surfaces sans l'application de force. À la suite du détachement de la glace, les surfaces

superhydrophobes nanorugueuses à faible constante diélectrique ont également démontré une bonne stabilité morphologique et chimique.

Selon le même concept, des surfaces superhydrophobes nanostructurées ont été obtenues par le recouvrement d'une surface de cuivre et d'alumine avec des nanoparticules métalliques [31]. Dans cette étude, trois colloïdes de nanoparticules d'argent différents ont été synthétisés par des méthodes de réduction chimique. L'auteur précise que dans le cas du revêtement composé de deux couches de nanoparticules d'argent ayant une taille moyenne de 263 nm, un meilleur ARF (rapport de force d'adhérence d'une surface d'aluminium polie sur une surface revêtue) est obtenu comparé aux autres tailles de nanoparticules (~195 et ~361 nm) [31]. Il précise aussi que, l'ARF diminue en fonction du cycle de glaçage/déglaçage. Il atteint 1,63 après cinq cycles de glaçage/déglaçage dans le cas d'une surface d'aluminium recouverte par deux couches de nanoparticules d'argent d'une taille de ~263 nm où une couche de Zonyl 8740 a été déposée. Il ajoute que la nature du substrat (alumine ou cuivre) joue un rôle important dans la mesure de l'angle de contact et la force d'adhérence de la glace [31]. L'angle de contact et l'angle d'hystérésis varient en fonction du nombre de cycles de glaçage/déglaçage. La même observation a été validée par d'autres travaux effectués sur différentes surfaces par Farhadi [32, 100], Menini *et al.* [107], et Kulinich et Farzaneh [104]. Lorsque le nombre de cycles de glaçage/déglaçage augmente, l'angle de contact statique diminue, alors que la force d'adhérence de la glace s'accroît. De même, leurs travaux ont souligné que la rugosité de la surface baisse au fur à mesure que le nombre de cycles de glaçage/déglaçage augmente.

La nucléation est un autre facteur qui a été abordé lors de conception des surfaces superhydrophobes. Kripa *et al.*, ont étudié le mode de formation de la glace sur des surfaces superhydrophobes en utilisant un microscope électronique à balayage environnemental [114]. Les images prises par ce microscope montrent clairement que le processus de nucléation se produit sur toutes les zones de la surface superhydrophobe, conduisant à une perte des propriétés superhydrophobes, menant ainsi à une croissance de la force d'adhésion de la glace [114]. Dans le même contexte, des études révèlent qu'en présence d'une atmosphère humide (une condensation de l'eau est produite dans les aspérités des surfaces rugueuses), l'effet d'ancrage mécanique prend place et une transition du modèle Cassie au modèle Wenzel s'ensuit, causant une perte de superhydrophobicité et une augmentation de la force d'adhérence de la glace [100, 105-106, 115]. Les résultats obtenus de cette étude soulignent que les performances antigivre des surfaces superhydrophobes peuvent être limitées et devraient être étudiées en détail en tenant compte des conditions de givrage et des mécanismes physiques responsables de l'adhésion de la glace [115]. Cependant, il est important de tenir compte du processus de nucléation lors de la formation de la glace ou du givre sur une surface superhydrophobe. Une extrême prudence doit être exercée lors de la conception de surfaces superhydrophobes pour des applications glaciophobes dans le domaine aérien et terrestre [114-116].

II.3.3 Énergie électrostatique

D'autres auteurs [117] soulignent que l'interaction électrostatique joue un rôle significatif dans l'adhésion de la glace. Cependant, peu de travaux ont traité des

mécanismes physiques fondamentaux de l'adhésion de la glace et, en conséquence, peu de connaissances ont été accumulées sur le sujet [117]. Seuls les travaux du groupe de Petrenko ont démontré que les forces électrostatiques jouent un rôle primordial dans l'adhésion de la glace sur des surfaces solides [117-118]. Ces forces résultent des charges présentes à la surface de la glace et des charges induites (charge image) présentes en surface du substrat solide. Cependant, aucune étude n'a été consacrée à la mesure de la force électrostatique basée sur le principe des charges images. Noormohammed a souligné dans sa thèse que les matériaux à faible constante diélectrique devraient réduire l'adhérence de la glace grâce à la diminution des forces électrostatiques, une des principales causes de cette adhérence [30]. Petrenko & Ryzhkin soulignent qu'à l'interface glace/métal ou glace/diélectrique des charges à la surface sont produites [117]. Il s'agit d'une attraction électrostatique, connue sous le nom de force image, due à la présence de défauts de Bjerrum et d'ions mobiles dans la structure de la glace et à sa surface. Ces charges (défauts protoniques), présentes à la surface de la glace, donnent naissance à un champ électrique [51, 117]. De même, à la surface d'un métal ou d'un diélectrique, la charge à la surface ainsi formée crée une attraction électrostatique due à l'établissement d'une double couche de charges électriques. Les auteurs avancent que cette force électrostatique entre les charges à la surface de la glace et celles induites (charges miroirs) à la surface du matériau domine largement l'adhésion de la glace aux surfaces solides.

La glace se compose de molécules d'eau qui interagissent fortement avec un substrat solide qui a une permittivité diélectrique différente de celle de la glace. En outre, la revue de littérature révèle qu'il existe un grand nombre d'études théoriques et expérimentales

visant l'existence des charges à la surface de glace [22, 51]. Cependant, une pénurie d'information a été observée dans l'article publié par Ryzhkin & Petrenko. De plus, les résultats obtenus sur l'énergie électrostatique des différentes charges à la surface de la glace à -10 °C ont été comparés avec les résultats obtenus de la force d'adhésion de la glace sur différents matériaux à -20 °C. Ryzhkin & Petrenko ont également souligné que la liaison covalente ou chimique est une des principales liaisons responsable de l'adhésion de la glace. Or, selon la définition des liaisons citées au Tableau II.2, la liaison covalente ne peut s'établir entre une molécule d'eau (glace) et un autre solide donné car elle est définie comme une force résultant du partage d'un doublet d'électrons entre deux atomes. Précisons que, selon les mêmes auteurs, la liaison chimique citée dans leur article désigne en fait la liaison hydrogène.

Par ailleurs, la mesure de la longueur de Debye permet d'estimer la densité de la charge à la surface du cristal de glace. En présence des défauts de type Bjerrum, la longueur de Debye est donnée par la relation suivante [52] :

$$L_D = (\varepsilon \varepsilon_0 kT / n_b e_b^2)^{1/2} \quad (\text{II.8})$$

où ε_0 est la constante diélectrique du vide;

ε est la constante diélectrique de la glace;

k est la constante de Boltzmann;

T est la température;

n_b est la concentration des défauts de Bjerrum;

e_b est la charge effective des défauts de Bjerrum;

L_D est la longueur de Debye.

Ainsi, la charge écran ou "*screening charge*" est donnée par la relation suivante [52] :

$$Q_b = n_b e_b A_s L_D = A_s (\epsilon \epsilon_0 n_b kT)^{1/2} = Q_s = \sigma_s A_s \quad (\text{II.9})$$

où $Q_b = Q_s$ est la charge écran;

σ_s est la densité de surface ou surfacique;

A_s est la surface occupée par la glace.

Selon Dosch, la concentration des défauts de Bjerrum observée par rayon X est de $5,7 \pm 2,5 \times 10^{25} \text{ molm}^{-3}$. Cette valeur est entièrement différente de celle supportée par Petrenko, qui est égale à $5 \times 10^{28} \text{ molm}^{-3}$ [51]. Dosch précise que pour une constante diélectrique de glace comprise entre 3,2 et 80 et pour une concentration de défaut de Bjerrum de $5,7 \pm 2,5 \times 10^{25} \text{ molm}^{-3}$, la densité de charge de Bjerrum ou surfacique est approximativement comprise entre $2,5 \times 10^{-2}$ et $1,5 \times 10^{-2} \text{ Cm}^{-2}$. La valeur obtenue pour la densité surfacique est nettement plus proche de la valeur citée dans la littérature et est égale à $1,6 \times 10^{-2} \text{ Cm}^{-2}$ [119].

D'un point de vue théorique, les interactions électrostatiques sont à la base des liaisons intermoléculaires. L'énergie $E(D)$ de l'interaction entre deux charges Q_1 et Q_2 est donnée par la relation suivante [27] :

$$E(D) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r D} \quad (\text{II.10})$$

où ϵ_0 est la permittivité diélectrique de l'air;

ϵ_r et D correspondent respectivement à la permittivité diélectrique du milieu et à la distance entre les charges.

Une charge image, appelée aussi charge miroir, apparaît lorsqu'il existe des charges aux frontières des deux surfaces. Tel que représenté à la Figure II.11, considérons une charge Q dans un milieu à constante diélectrique ϵ_3 placée à une distance D de la surface plane. Cette charge donne naissance à une charge image Q' placée dans le milieu diélectrique ϵ_2 , à une distance D de l'autre côté de la frontière. Elle est donnée par la relation suivante :

$$Q' = -Q \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_3)}{(\epsilon_2 + \epsilon_3)} \quad (\text{II.11})$$

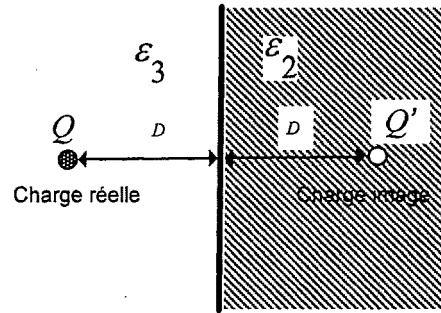


Figure II.11: Présentation de la charge réelle et de la charge image.

Q et Q' : Charges réelle et image pour deux matériaux différents.

Afin de mesurer l'adhésion de la glace aux différents matériaux, la constante diélectrique ou la permittivité relative de la glace ainsi que celle du matériau en contact avec la glace doivent être connues. La constante diélectrique décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique. Au niveau microscopique, la constante diélectrique est liée à la polarisabilité électrique des molécules ou des atomes constituant le milieu. La constante diélectrique complexe d'un matériau est donnée par la relation suivante :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + j\varepsilon''(\omega) \quad (\text{II.12})$$

$$\omega = 2\pi\nu \quad (\text{II.13})$$

où ω est la pulsation;

$\varepsilon'(\omega)$ est la partie réelle de la constante diélectrique complexe qui représente les propriétés de transmission d'un matériau et qui est dépendante de la fréquence ν ;

$\varepsilon''(\omega)$ est la partie imaginaire, représentant l'adsorption d'énergie électromagnétique et variant en fonction de la fréquence.

II.3.4 Forces de van der Waals

Les liaisons de van der Waals sont des interactions de faible intensité entre des molécules ou des atomes et agissent à longue portée, comme représenté à la Figure II.10 [57]. Ces forces jouent un rôle important dans tous les phénomènes impliquant les forces intermoléculaires car elles sont toujours présentes tout en restant relativement faibles comparées aux forces coulombiennes ou aux liaisons hydrogène [21]. L'interaction de Lifshitz van der Waals entre la glace et différents matériaux a été étudiée par Wilen *et al.* [24]. L'objectif principal de cette étude est de calculer l'énergie d'interaction de van der Waals à l'interface glace/solide. Dans cette étude, la couche quasi-liquide entre la glace et le solide a été prise en compte. L'étude prouve que l'énergie d'interaction de van der Waals dépend du type de solide (conducteur, polymère et diélectrique) en contact avec la glace et de l'épaisseur de la couche quasi-liquide. Cette énergie diminue au fur à mesure que l'épaisseur de la couche quasi-liquide augmente. Leurs résultats ont permis de conclure que cette interaction n'est pas le facteur dominant de l'adhésion de la glace à une surface, et que l'interaction électrostatique peut jouer un rôle important dans ce phénomène [24]. De leur côté, van Oss *et al.* mesurèrent l'angle de contact de différents liquides sur une surface plane de glace polycristalline. Leurs résultats ont démontré la contribution de la composante non polaire de Lifshitz van der Waals à une tension de surface de glace plus

faible ($26,9 \text{ mJm}^{-2}$) comparativement à la composante polaire d'acide-base de Lewis ($39,6 \text{ mJm}^{-2}$) [25].

D'un point de vue théorique, l'énergie de van der Waals de deux milieux en interaction peut également être exprimée par la constante de Hamaker [27]. Par contre, La théorie de Lifshitz ignore la structure moléculaire de la matière et traite les corps macroscopiques comme des milieux continus, décrit par leurs propriétés volumiques, notamment par leur constante diélectrique. Dzyaloshinskii, Lifshitz, et Pitaevskii (théorie de DLP) étendent la théorie de Lifshitz au cas général de deux milieux semi-infinis séparés par un troisième milieu. La théorie de DLP ne s'intéresse qu'aux distances supérieures aux dimensions moléculaires. Ainsi, l'énergie de van der Waals est exprimée par la relation suivante [24, 46-47, 120-121] :

$$E_{VDW}(D) = \frac{kT}{8\pi D^2} \sum_{n=0}^{\infty} \int_{r_n}^{\infty} dx x \left\{ \ln \left[1 - \left(\frac{x-x_s}{x+x_s} \right)^2 e^{-x} \right] + \ln \left[1 - \left(\frac{\varepsilon_s x - \varepsilon_l x_s}{\varepsilon_s x + \varepsilon_l x_s} \right)^2 e^{-x} \right] \right\} \quad (\text{II.14})$$

avec

$$x_s = \left[x^2 - r_n^2 \left(1 - \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_l} \right) \right]^{1/2} \quad (\text{II.15})$$

$$r_n = 2D\varepsilon^{1/2}\nu_n / c \quad (\text{II.16})$$

$$\nu_n = (2\pi kT/h)n \quad (\text{II.17})$$

où ε_l est la constante diélectrique en fonction de la fréquence de l'eau et ε_s correspond à la constante diélectrique en fonction de la fréquence de la glace ou du matériau;

x est la variable d'intégration et r_n est la borne inférieure d'intégration;

D est la distance qui sépare les deux milieux en contact (glace/matériau);

k est la constante de Boltzmann;

h est la constante de Planck;

T est la température;

c est la vitesse de la lumière.

Le calcul de l'énergie de van der Waals dans la théorie de DLP nécessite la connaissance de la fonction $\varepsilon(i\nu)$ de chacun des trois milieux mis en jeu. Or, pour construire cette fonction, il faut disposer de la valeur du spectre d'absorption ou de celle du spectre de transmission de chacun des milieux sur tout le domaine des fréquences. Cependant, ces spectres ne sont pas connus sur tout le domaine de fréquences. En ce qui concerne l'eau, un tel spectre existe dans la littérature [122]. De tels modèles analytiques servent à représenter le plus fidèlement possible le spectre d'absorption du milieu considéré.

Dans cette étude, un modèle simplifié d'Israelchvili a été retenu pour le calcul de la constante diélectrique [27]. Cet auteur considère que les trois milieux ont la même fréquence d'absorption, soit $\nu_e \approx 3.10^{15} \text{ s}^{-1}$. Ainsi, $\varepsilon(i\nu)$ peut être représentée par la fonction suivante [27] :

$$\varepsilon(i\nu) = 1 + \frac{(\varepsilon - n^{*2})}{(1 + \nu/\nu_{rot})} + \frac{(n^{*2} - 1)}{(1 + \nu^2/\nu_e^2)} \quad (\text{II.18})$$

$$\varepsilon(0) = 1 + (\varepsilon - n^{*2}) + (n^{*2} - 1) = \varepsilon \quad (\text{II.19})$$

$$\varepsilon(\infty) = 1 \quad (\text{II.20})$$

où ν_{rot} est la fréquence rotationnelle de relaxation;

ν_e est la fréquence d'absorption électronique;

n^* est l'indice de réfraction.

II.3.5 Liaison hydrogène

La liaison hydrogène est une interaction attractive entre un atome d'hydrogène lié de façon covalente à un atome donneur fortement électronégatif tel que l'azote ($\gamma = 3$), l'oxygène ($\gamma = 3,5$) ou le fluor ($\gamma = 4$), et à un atome accepteur similaire faisant partie ou non de la même molécule que celle du donneur, tel que représenté à la Figure II.12 [27, 123]. La liaison hydrogène est modélisée par une interaction de type dipôle-dipôle, comme c'est le cas pour les liaisons de van der Waals. L'atome donneur X (N, O ou F) fortement électronégatif et la tendance qu'a l'hydrogène de se polariser positivement favorise la délocalisation des électrons de la liaison vers l'atome donneur. Le noyau d'hydrogène et l'atome X forment alors un moment dipolaire fort. L'atome accepteur Y, porteur d'un doublet (polarisabilité très forte), est polarisé par le champ créé par le dipôle précédent. L'interaction électrostatique résultante entre les deux dipôles sera d'autant plus forte que l'atome Y pourra s'approcher de X-H. Ce rapprochement est facilité par la petite taille de H

et par une les dimensions particulières de X et de Y. L'hydrogène reste donc lié de façon covalente à l'atome électronégatif d'origine et sa distance à l'autre atome est réellement supérieure.

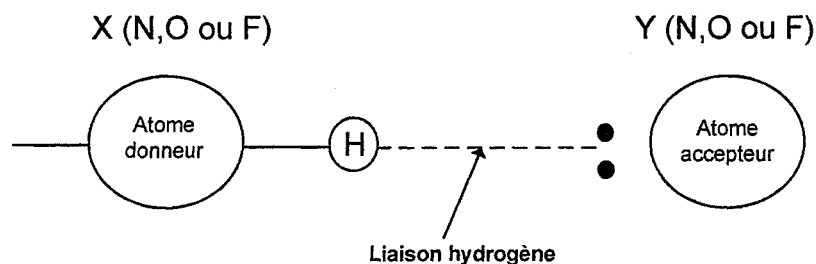
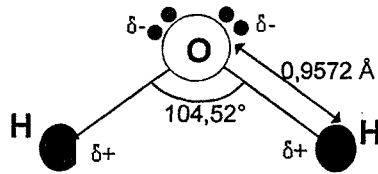


Figure II.12 : Représentation schématique d'une liaison hydrogène entre deux atomes.

En effet, la densité d'électrons est plus grande près du noyau d'oxygène que près des noyaux d'hydrogène. L'oxygène montre une surcharge négative (centre de charge négative) tandis que les hydrogènes sont appauvris en électrons et apparaissent comme des centres de charge positive. C'est la conséquence de l'**électronégativité** de l'oxygène, qui est supérieure à celle de l'hydrogène. Bien que la molécule d'eau soit globalement neutre, ses atomes constitutifs possèdent des **charges partielles** dont la somme s'annule dans la molécule entière (voir la Figure II.13).



$\delta +$: Densité de charge de l'oxygène

$\delta -$: Densité de charge de l'hydrogène

• : Doublet d'électrons

Figure II.13 : Structure de la molécule d'eau.

L'ordre et le positionnement de la molécule d'eau à la surface de la glace dépend du type du matériau en contact. Une fois que la goutte d'eau est déposée sur une surface, les interactions sont formées entre le matériau et la goutte. Ces interactions induisent le réarrangement des molécules à la surface afin de créer une nouvelle interface équilibrée. L'énergie d'interaction entre la goutte d'eau et la surface des différents matériaux peut être calculée à partir de l'équation II.21 [124] :

$$E_{interaction} = \left[\frac{\rho(2 - 3\cos\theta_c + \cos^3\theta_c)}{3} \right]^{1/3} \frac{\delta}{2} \left(\frac{m}{\pi} \right)^{2/3} \frac{\sin\vartheta}{\sin\theta_c} \quad (\text{II.21})$$

où θ_c est l'angle de contact statique;

m est la masse de la goutte;

ϑ est l'angle de glissement;

ρ est la densité;

δ est l'accélération.

Dans le même ordre d'idée, le logiciel MOPAC a été utilisé dans une étude pour donner la forme et la valeur de l'énergie interactive ainsi que la distance entre les molécules des deux interfaces [39]. Dans le même contexte, une méthode de simulation appelée GCMC (Grand Canonical Monte Carlo) a été considérée comme un outil particulièrement approprié pour simuler l'adsorption des molécules du méthanol, du formaldéhyde [125] et de l'acétone [126] à la surface de la glace à une température de 200 K. L'orientation des molécules de formaldéhyde et de l'acétone à la surface de la glace a été observée (formation des liaisons de type hydrogène entre la molécule formaldéhyde-glace (molécule d'eau) et entre la molécule de l'acétone-glace (molécule d'eau)).

II.3.6 Influence de la morphologie des substrats et des revêtements

Les surfaces des structures industrielles ne sont en réalité jamais parfaitement planes. Les surfaces des isolateurs en céramique, par exemple, ainsi que celles des métaux, tels que l'aluminium ou l'acier inoxydable, même traitées, présentent souvent une certaine rugosité ou une porosité qui influence l'adhérence de la glace. Les pores et les cavités peuvent aussi influencer les liens mécaniques et, donc, l'adhésion de la glace, car l'eau peut y pénétrer et se solidifier durant le procédé de congélation, créant ainsi un effet d'ancrage mécanique avec le substrat [16, 41]. En général, les liens mécaniques se produisent à des échelles micrométriques, plus grandes que celles de l'atome ou de la molécule, et visibles au microscope optique [16]. Il est à noter que le coefficient thermique de l'eau autour de son point de congélation est plus grand que celui des métaux et des oxydes. Au cours de ce changement de phase, l'eau se dilate, tandis que les métaux et les oxydes se contractent.

Durant le procédé de congélation de l'eau, des liaisons interfaciales sont formées entre la glace et les substrats, changeant ainsi sa structure moléculaire par la génération de liaisons additionnelles d'hydrogène à l'interface. Lors de la solidification de l'eau et de la formation des liaisons de type hydrogène, la structure électronique de la glace à l'interface se modifie. En conséquence, de petits changements dans la position d'équilibre des protons et dans la réorientation des liaisons de type hydrogène sont produits, entraînant une stabilité plus élevée [21]. Alternativement, des liaisons additionnelles d'hydrogène entre les molécules d'eau sont formées. L'expansion du volume de la glace peut ainsi être exprimée en fonction de la formation de liens hydrogène [127]. L'auteur souligne que la valeur moyenne de l'énergie de cette liaison dans la glace est de l'ordre de 28 kJmol^{-1} , alors qu'elle est égale à $23,43 \text{ kJmol}^{-1}$ pour l'eau [127]. Le changement structurel peut également être évalué en comparant l'énergie cohésive de la glace Ih, égale à $48,78 \text{ kJmol}^{-1}$, à celle de l'eau liquide, égale à 0°C , $42,78 \text{ kJmol}^{-1}$ [128].

Il est à noter aussi que, lors du procédé de congélation, l'air peut être emprisonné dans quelques pores, causant ainsi une pression qui peut être significative et qui peut mener au déclenchement et à la propagation de fissures dans la glace [129]. La pression produite dans une telle surface est due au stress résiduel et ce dernier peut possiblement être exploité pour détacher la glace du substrat.

II.4 Méthodes de mesure de la force d'adhérence de la glace

La revue de littérature montre qu'il existe plusieurs méthodes de mesure de force d'adhérence de la glace [5]. Devant le nombre important de méthodes il est clair qu'un

manque de normalisation existe et il est très souvent ardu de comparer entre eux des résultats issus de la littérature. En effet, pour de nombreux types de glace formés à des températures différentes, il existe plusieurs modes d'application de la force nécessaire pour détacher la glace accumulée. Parmi celles-ci on peut noter les techniques de détachement par cisaillement plat, par torsion, par traction pure, par pelage [5, 16], par cisaillement axial, par la technique de gonflement/décollement et par la méthode de cône [5]. Le test d'adhérence consiste à appliquer une force jusqu'à ce que la rupture se produise. Cette force est appliquée en mode traction ou compression, produisant un effort de cisaillement jusqu'à ce que la glace se détache [5].

Les premiers travaux d'adhérence de la glace sur les diverses surfaces ont été consacrés au glaçage aéronautique [130]. Ceux-ci avaient établi que la force d'adhérence au cisaillement dépend de la nature du matériau. Beams *et al.* ont été les premiers à utiliser la force centrifuge pour mesurer la force adhésive de traction des couches minces de la glace sur un métal [131]. Raraty et Tabor ont employé cette même méthode pour mesurer la résistance au cisaillement d'adhérence de glace sur l'acier inoxydable poli [44]. Beaucoup de travaux ont également été dédiés à l'adhérence de la glace aux commutateurs et aux conducteurs de courant électrique [34, 132-134]. Ils ont réussi à mesurer la force d'adhérence de la glace, du givre et du verglas sur les conducteurs de courant électrique à base d'aluminium. Ils ont conclu que la force de cisaillement dépend de la vitesse du vent et de la rugosité de la surface.

Une autre technique, développée par le laboratoire CIGELE/INGIVRE, permet de mesurer l'adhérence de la glace accumulée sur une poutre basée sur l'utilisation d'un film

piézoélectrique de polyfluorure de vinylidène (PVDF) placé à l'interface glace/substrat [135]. Le principe consiste à soumettre la poutre à une vibration d'amplitude croissante. Le film de PVDF permet ainsi de détecter le détachement de la glace et de déterminer la contrainte correspondante [135]. Dans la continuité du même projet, un programme de contrôle basé sur Labview, a été réalisé [136]. De plus, un modèle numérique par éléments finis a été élaboré pour effectuer un calibrage définitif, analyser la fréquence de la poutre, et évaluer le signal de réponse du film piézoélectrique de PVDF [136].

Le laboratoire des matériaux antigivre (LIMA) a développé une méthode dont le principe consiste à glacer l'extrémité des poutres et à les faire tourner dans une centrifugeuse afin de déterminer la vitesse à laquelle la glace se détache [94]. La force de cisaillement est calculée à partir de la vitesse de rotation causant le détachement. C'est une méthode non destructive. La machine est munie d'un système Labview permettant l'acquisition de données en temps réel. L'avantage de cette méthode est que la glace est formée à partir de précipitations. La glace ainsi obtenue semble proche de la glace atmosphérique. Puisque l'accumulation de la glace est seulement voulue juste au bout de la poutre, le reste de la poutre doit être protégé du gel de sorte à y éviter toute accumulation de glace. Selon la norme ISO 9001 (2000), le laboratoire LIMA utilise maintenant cette technique pour l'évaluation de la force d'adhérence de la glace sur divers matériaux commerciaux à l'échelle mondiale [94].

II.5 Conclusion

Selon la littérature passée en revue, un certain consensus montre que l'interaction électrostatique, la liaison hydrogène, les forces de van der Waals et l'ancrage mécanique entre la glace et la surface du solide ainsi que les propriétés de la couche quasi-liquide sont les principaux facteurs affectant la force d'adhésion de la glace. Certains travaux de recherche portent sur la connaissance des différents mécanismes responsables de l'adhésion de la glace sur divers matériaux. Dans ce cadre, l'énergie de surface et les forces intermoléculaires présentes à l'interface glace/solide, ainsi que la rugosité ou la porosité du matériau sont les principaux facteurs impliqués dans l'adhésion de la glace. D'autres facteurs influençant le degré d'adhésion de la glace sont à considérer, tel que la vitesse d'impact et la taille des gouttelettes d'eau surfondues, la température de l'air et l'épaisseur de glace. Toutefois, les travaux antérieurs révèlent qu'il existe une pénurie d'études consacrées à déterminer le rôle des liaisons de type hydrogène dans l'adhésion de la glace à une surface, alors que, à l'échelle atomique, la glace obtenue dans la nature ou au laboratoire est composée de molécules d'eau (H_2O) qui forment sa structure cristalline. De même, à ce jour, les recherches effectuées dans ce cadre ne traitent en général que d'un ou deux mécanismes. Aucune étude n'a abordé l'influence de l'ensemble des mécanismes responsables de l'adhésion de la glace sur une surface. La présente étude exposera plus en détails le rôle de chaque mécanisme responsable de l'adhésion de la glace à une surface, notamment : l'interaction électrostatique, la force de van der Waals, la liaison hydrogène, l'influence du type et de la morphologie de la surface d'un matériau et l'influence de la structure de la glace.

Donc, comme décrit à la partie II.4, plusieurs méthodes ont déjà été proposées pour évaluer la force d'adhérence de la glace à une surface. Les données expérimentales obtenues à partir des différentes méthodes citées ne peuvent pas être comparées quantitativement étant donné que les expériences ont été réalisées dans des conditions météorologiques différentes, sur plusieurs substrats et avec différents appareils. Dans la plupart des cas, la glace utilisée est souvent formée par congélation. Elle est complètement différente de celle obtenue à partir de la projection des gouttelettes d'eau surfondues. Dans la présente étude, afin de comparer nos résultats, une méthode de mesure unique a été utilisée. L'accumulation de la glace s'effectue directement sur la surface du matériau à analyser. Cette dernière est obtenue à partir de la pulvérisation des gouttelettes d'eau surfondues. La force d'adhérence de la glace est mesurée par une centrifugeuse dont le principe de fonctionnement est similaire à celle utilisée au laboratoire LIMA. La variation de la vitesse de rotation en fonction du temps est directement obtenue sous forme de fichier Microsoft Excel (voir le chapitre III).

CHAPITRE III
DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX ET
MÉTHODOLOGIE

CHAPITRE III

DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX ET MÉTHODOLOGIE

Ce chapitre présente, en première partie, les différentes étapes liées au traitement de surface des différents matériaux sélectionnés. Dans la seconde partie, une description des différents instruments et des procédures utilisés pour l'analyse de ces surfaces, ainsi que les méthodes reliées à la mesure de l'hydrophobicité et la force d'adhérence de la glace seront exposées.

III.1 Préparation des échantillons

III.1.1 Sélection des différents échantillons

Les différents échantillons testés sont des substrats non revêtus (métaux et leurs oxydes de surface) et des substrats revêtus de couches hydrophobes par une méthode connue et testée à la CIGELE [37]. Les échantillons non revêtus possèdent une constante diélectrique et une rugosité connues. Leur rugosité est très faible afin d'en affranchir l'aspect de l'ancrage mécanique. Les substrats non revêtus sont en alliage d'aluminium, en raison du

fait que c'est le métal qui compose les conducteurs de haute tension, le choix de l'alliage s'est arrêté sur l'AA 6061 (composition en en poids: Al 97,07; Mg 1,0; Mn 0,15; Si 0,60; Fe 0,7; Cu 0,28; Cr 0,20). Des métaux de la compagnie Goodfellow ont également été sélectionnés pour cette étude : notamment, le titane pur à 99,8 %, le zirconium pur à 99,8 % et le zinc pur à 99,95 %. Les métaux choisis possèdent une fine couche protectrice naturelle d'oxyde à leur surface, à différentes constantes diélectriques [137] ($\text{TiO}_2 = 60$, $\text{ZrO}_2 = 25$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$ et $\text{ZnO} = 8$) réparties de façon à pouvoir évaluer le rôle de la constante diélectrique dans la mesure de la force d'adhérence de la glace. Pour ce qui est des substrats revêtus, la couche hydrophobe choisie est le PTFE ou Téflon[®]. Le Tableau III.1 regroupe les différents matériaux sélectionnés pour cette étude.

Avant tout traitement, les surfaces utilisées, de 3 cm × 5 cm, non polies et polies et constituées des différents métaux sélectionnés, ont d'abord été nettoyées dans un bain ultrasonique avec de l'acétone, puis avec de l'éthanol pendant dix minutes. Par la suite, elles ont été rincées dans l'eau déionisée, puis séchées dans un courant d'azote afin d'éliminer résidus et poussières.

Tableau III.1 : Matériaux sélectionnés pour cette étude

Métaux (possédant une fine couche d'oxyde protectrice)	Oxyde d'aluminium, Al_2O_3 Oxyde de titane, TiO_2 Oxyde de zirconium, ZrO_2 Oxyde de zinc, ZnO
Polymère	PTFE (Téflon [®])

III.1.2 Polissage des surfaces

En ce qui concerne les échantillons polis, ils ont été poncés grâce à l'appareil de polissage automatique programmable de la compagnie Struers (voir la Figure III.1), qui fournit des procédures de polissage spécifiques pour chaque type de matériau (voir l'annexe A) [138]. Pour chaque étape de polissage, quatre échantillons ont été placés dans le disque de l'appareil. Entre chaque étape de polissage, les échantillons ont été nettoyés dans un bain ultrasonique d'acétone pendant dix minutes, rincés dans de l'eau déionisée puis séchés dans un flux d'azote.

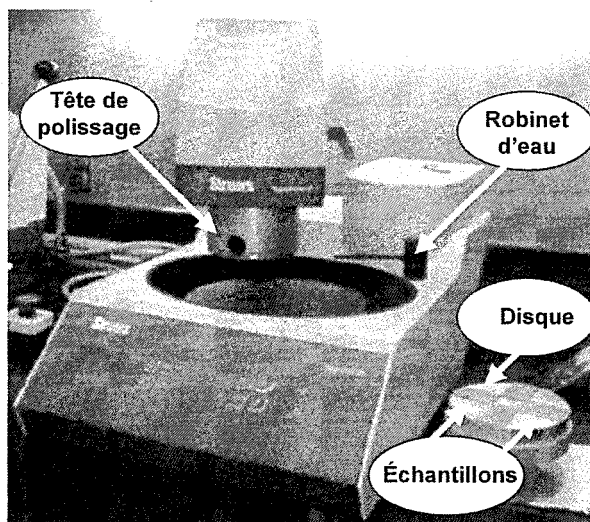


Figure III.1 : Métallographie : polissage, équipement de la compagnie Struers.

III.1.3 Anodisation des échantillons en aluminium

Pour que le PTFE adhère bien à une surface d'aluminium, elle doit être recouverte d'une couche poreuse d'alumine (Al_2O_3). Une couche d'alumine de quelques micromètres

d'épaisseur a été créée sur les échantillons d'aluminium par anodisation. Les échantillons en aluminium 6061 ont été partiellement polis. Lorsque le fini de surface désiré était obtenu, les échantillons ont été nettoyés avec de l'acétone durant dix minutes dans un bain ultrasonique, rincés dans l'eau déionisée, puis séchés dans un flux d'azote avant de passer à l'étape d'anodisation. L'acide phosphorique (H_3PO_4) à 10 % a été utilisé comme électrolyte. Une tension continue de 50 V a été appliquée aux électrodes. Quatre différents temps d'anodisation ont été expérimentés (90, 60, 32 et 20 minutes). L'ensemble du dispositif expérimental est représenté à la Figure III.2.

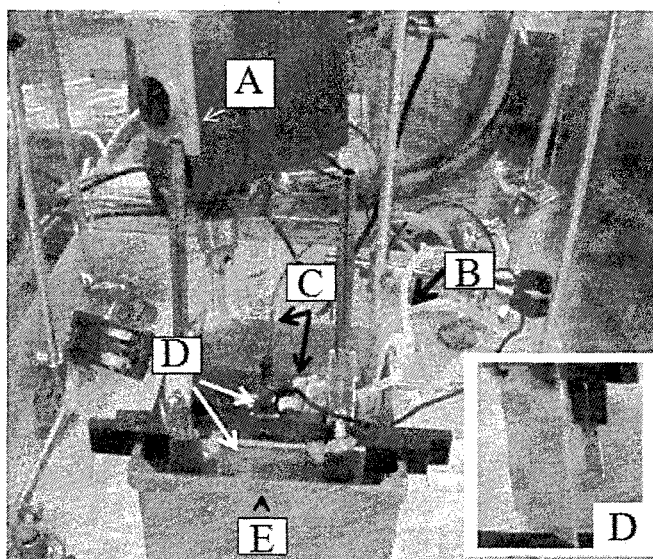


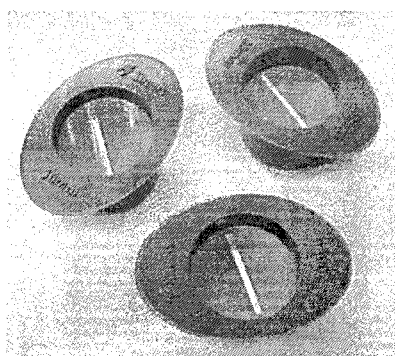
Figure III.2 : Montage expérimental de l'anodisation. A : agitateur mécanique; B : système de refroidissement; C : connexions vers l'alimentation; D : électrodes; E : bain d'acide.

Un agitateur mécanique a été placé dans le but de faire circuler l'électrolyte entre les électrodes et d'avoir un bon transfert de masse. Lors de la formation de la couche d'oxyde,

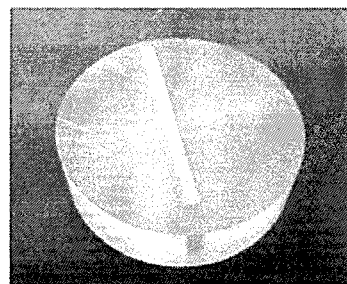
la résistance électrique de la couche augmente, ce qui libère de la chaleur par la même occasion. Afin de maintenir une température constante de l'ordre de 18°C lors de l'anodisation [37], l'expérimentation s'est effectuée dans un bain contrôlé au thermostat. Après cette étape, les échantillons ont été nettoyés dans un bain ultrasonique avec de l'hexane, rincés avec de l'acétone et de l'eau déionisée et ensuite séchés dans un flux d'azote.

III.1.4 Mesure de l'épaisseur de la couche anodisée

Afin de pouvoir calculer la constante diélectrique des échantillons avec précision, l'épaisseur de la couche anodisée doit être connue. À cet effet, des montages métallographiques des échantillons ont été effectués dans le but d'observer des détails de l'ordre de micromètres et d'évaluer à la fois l'épaisseur et la structure de la couche. Les échantillons à tester ont été placés dans des bacs en caoutchouc, puis remplis de résine époxy spécifique de la compagnie Struers (voir la Figure III.3 (A)). Les quantités correctes de deux composants un durcisseur et une résine ont été mesurées avec précaution, soit en volume et en masse. Ces composants ont été mélangés délicatement et versés sur l'échantillon. Une fois la résine durcie, un polissage a été effectué en suivant la procédure décrite par la compagnie Struers afin d'obtenir une surface sans rayure, ni déformation (voir la Figure III.3 (B)). Lorsque le polissage a été finalisé, l'épaisseur exacte de la couche étudiée ainsi que sa structure ont été analysés par microscopie électronique à balayage (MEB).



(A)



(B)

Figure III.3 : (A) Métallographie des échantillons. (B) Échantillon d'aluminium anodisé pour l'observation au MEB après l'imprégnation de résine et le polissage.

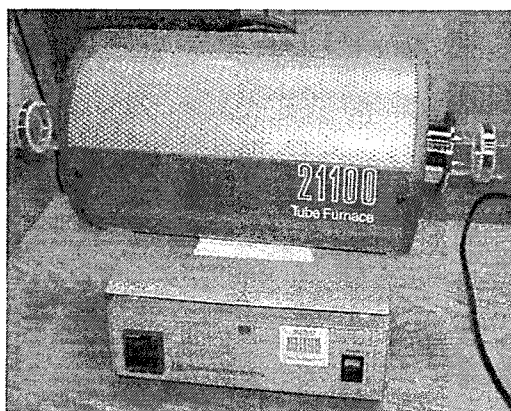
III.1.5 Imprégnation du PTFE

Pour améliorer les propriétés hydrophobes du matériau, le PTFE utilisé comme revêtement doit être imprégné. Cette technique peu coûteuse permet d'obtenir des revêtements très adhérents. À cet effet, une suspension aqueuse de PTFE a été utilisée. Elle contient 2 % w/w de 200 nm de nanoparticules de PTFE mises en suspension dans 100 ml d'eau déionisée et 0,1 ml de ZONYL® FS300 [102, 107]. Pour une bonne dispersion des nanoparticules de PTFE, la suspension a été alternativement placée dans un bain ultrasonique, puis agitée magnétiquement pour une période de 10 minutes (voir la Figure III.4). Lors de ce traitement, l'aspect colloïdal devient bien visible.

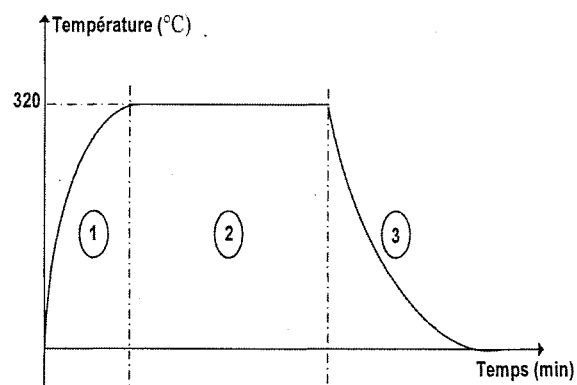


Figure III.4 : Suspension aqueuse de nanoparticules de PTFE (2 % wt).

Le traitement thermique des échantillons a été effectué par le biais d'un four à tube de type F21100 (voir la Figure III.5 (A)) [139]. Les échantillons ont été immergés dans la suspension de PTFE et placés à l'intérieur du four. L'allure du cycle de traitement thermique choisie pour cette étape est schématisée à la Figure III.5 (B). Un traitement thermique adéquat des échantillons a été assuré par l'utilisation d'une rampe de chauffage de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$. Une fois la température de 320°C atteinte, cette dernière est maintenue stable pour une durée de 30 minutes, puis les échantillons ont été ramenés à température ambiante à l'intérieur du four.



(A)



(B)

Figure III.5 : (A) Four à tube. (B) Cycle thermique utilisé pour l'imprégnation du PTFE.

III.2 Analyse des échantillons

III.2.1 Profilomètre

La mesure de la rugosité des différents échantillons a été effectuée à l'aide d'un profilomètre confocal CHR 150-L, muni d'un crayon optique (voir la Figure III.6). Lors du balayage de la surface de l'échantillon, un capteur à distance mesure l'altitude Z d'un seul point (X, Y) à la fois (voir annexe B). L'instrument focalise les différentes longueurs d'ondes de la lumière à différentes profondeurs. La lumière reçue en retour est analysée par un spectromètre, l'altitude étant mesurée par un analyseur. Pour chacun des échantillons, une zone centrale de 10 mm x 10 mm a été analysée. Pour l'analyse des résultats, le profilomètre est muni d'un logiciel MountainsMapTopography XT 5.1.

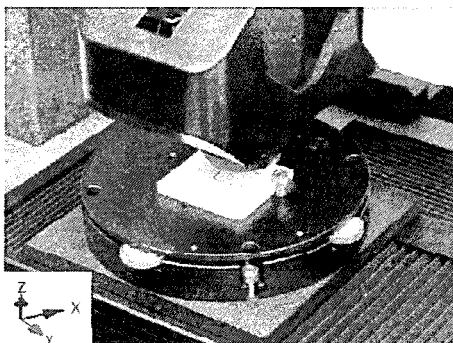


Figure III.6 : Profilomètre optique.

III.2.2 Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet de visualiser la morphologie et de déterminer la composition chimique d'un matériau solide. Son principe de fonctionnement repose sur l'émission d'électrons produits par une cathode et sur la détection de signaux provenant de l'interaction entre ces électrons (secondaires et rétrodiffusés) avec l'échantillon (voir la Figure III.7).

Avant d'être introduit dans le MEB, l'échantillon est métallisé à l'aide d'un métalliseur en platine pour le rendre conducteur. Placé sous vide, l'échantillon est balayé en surface, point par point, par un faisceau d'électrons finement focalisé et dévié à travers des lentilles électromagnétiques. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires sont émis par l'échantillon et sont recueillis par des détecteurs. Ces derniers transmettent le signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'échantillon.

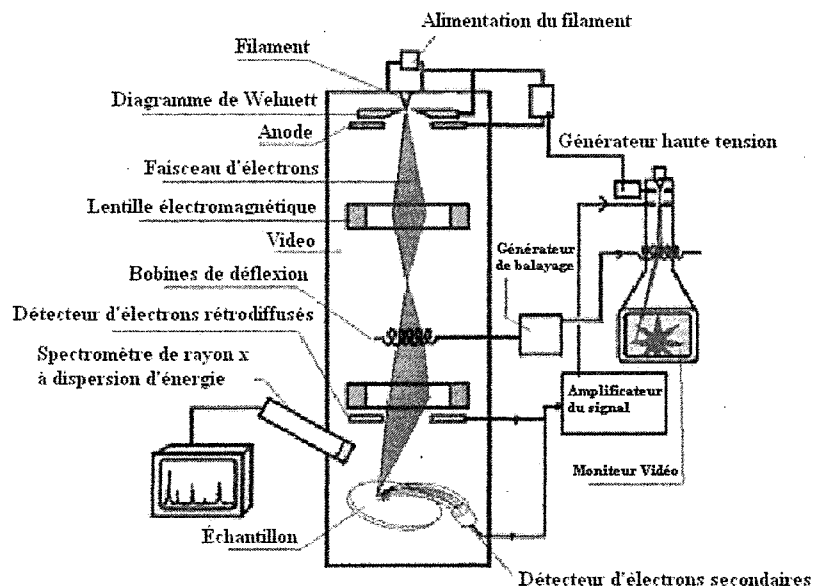


Figure III.7 : Schéma représentant le MEB.

Les électrons secondaires à très faible énergie (~ 50 eV) sont amplifiés, détectés puis interprétés pour reconstruire une image en fonction de l'intensité du courant électrique produit. Les électrons secondaires sont émis lorsque le faisceau primaire excite les atomes de l'échantillon en perdant une partie de son énergie. Les images obtenues grâce à la détection d'électrons secondaires représentent donc essentiellement la topographie de l'échantillon. L'image en deux dimensions de la surface de l'échantillon peut alors être représentée. Les électrons rétrodiffusés, quant à eux, sont des électrons du faisceau primaire qui ont réagi de façon quasi élastique avec les atomes de l'échantillon. Ils sont renvoyés dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie. L'énergie des électrons rétrodiffusés est relativement élevée (~ 30 keV). Ils peuvent émerger d'une profondeur de quelques dizaines de nm (rétrodiffusés \approx élastiques) à

plusieurs centaines de nm (rétrodiffusés \approx inélastiques). La probabilité de rétrodiffusion est essentiellement une propriété de volume. Elle augmente de façon monotone avec le poids atomique de l'objet. Les électrons rétrodiffusés sont donc globalement plus sensibles à la composition chimique de l'échantillon que les électrons secondaires.

III.2.3 Microscope à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique (AFM) permet de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon, avec une très haute résolution pouvant atteindre l'échelle atomique. La surface de l'échantillon analysée en trois dimensions peut être représentée par une image. Grâce à celle-ci, la rugosité de cette surface ainsi que ses dimensions et la distribution de ses particules peuvent être analysées [140]. L'AFM (Digital Nanoscope Ilia) comprend une pointe (appelée « tip ») qui balaie la surface à observer et rétroagit avec elle (voir la Figure III.8). Tel qu'illustré à la Figure III.9, cette pointe en nitrure de Silicium (Si_3N_4) (Nanosensors™, PPP-NCH) est montée à l'extrémité d'un microlevier (nommé cantilever en anglais) très flexible et de faible masse, elle est positionnée de sorte qu'elle touche la surface de l'échantillon. Lors de cette étude, la topographie des surfaces a été obtenue en utilisant le mode « *tapping* », qui permet de faire osciller la pointe à la fréquence de résonance du microlevier. La pointe entre ainsi en contact de façon discontinue avec la surface de l'échantillon en la « tapotant ». Cette manière de procéder permet d'obtenir des hautes résolutions variant de 1 nm à 5 nm. Les forces appliquées par la pointe sont relativement faibles et provoquent moins de dommages sur l'échantillon que s'il était balayé en continu. Puisque la pointe passe peu de temps en contact avec la surface de

l'échantillon son usure s'en trouve limitée. Dans la présente étude, la topographie des différentes surfaces a été analysée à température ambiante.

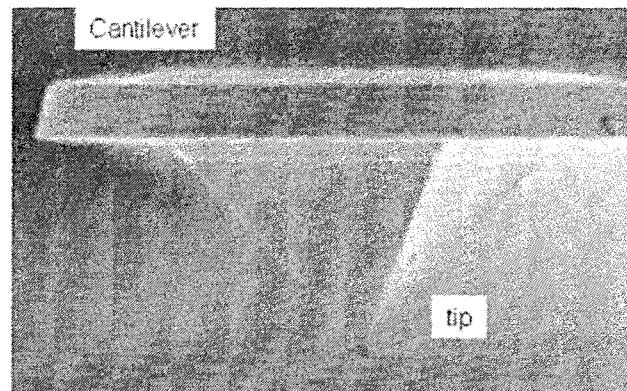


Figure III.8 : Pointe (« tip ») utilisée pour le balayage de la surface.

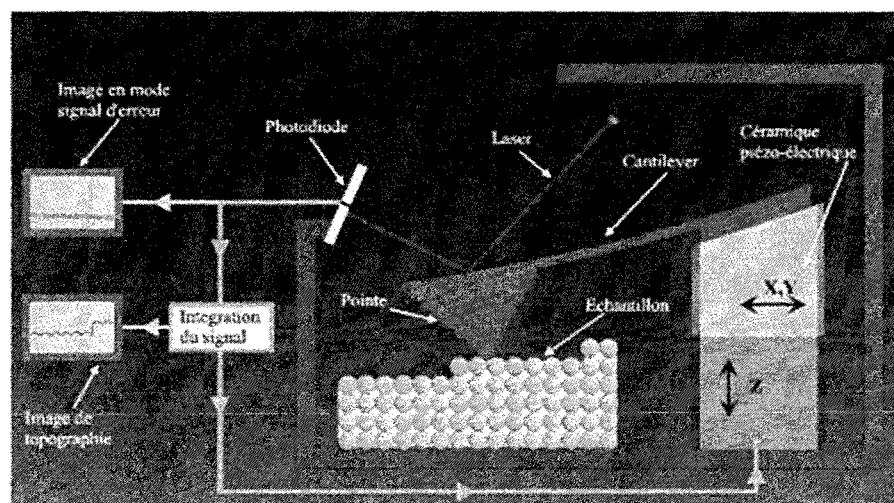


Figure III.9 : Mode de fonctionnement de l'AFM.

III.2.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie FTIR (Fourier Transforme Infrared Spectroscopy) est basée sur le principe d'absorption d'un rayonnement infrarouge par les différentes fonctions ou liaisons atomiques d'un matériau donné (voir la Figure III.10). Lorsque la longueur d'onde du faisceau lumineux avoisine l'énergie de vibration d'une liaison donnée, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Dans la présente étude, une longueur d'onde comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} , correspondant au domaine d'énergie de vibration des molécules, a été choisie. Pour chaque échantillon à analyser, le nombre de balayages était fixé à 24. Un échantillon d'aluminium anodisé a été utilisé comme référence avant chaque analyse. Les mesures ont été effectuées en mode réflexion et non en mode transmission à cause de la présence du métal.

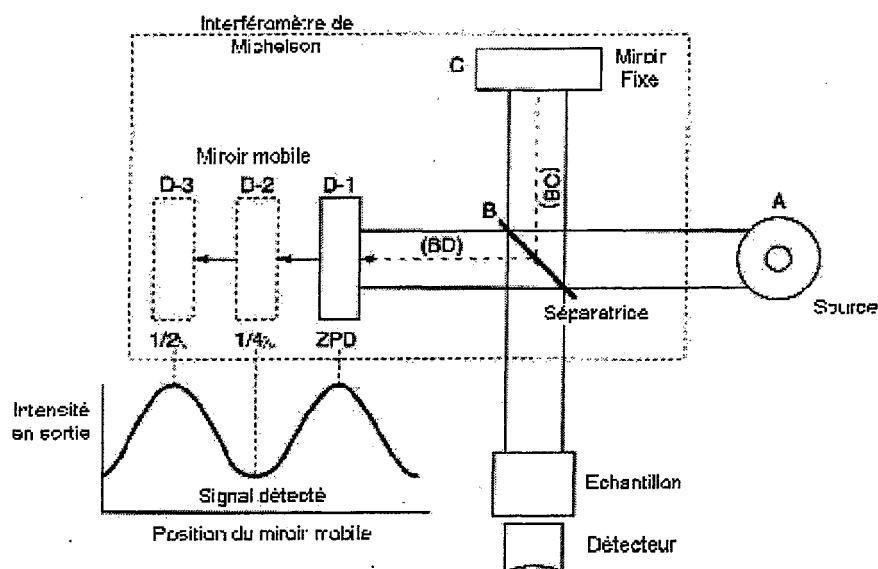


Figure III.10 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

III.2.5 Mesure de la constante diélectrique de la couche anodisée

Les propriétés diélectriques de la couche anodisée ont été calculées à l'aide d'un analyseur d'impédance Agilent 4294A (voir la Figure III.11). L'échantillon d'aluminium testé a été serré entre deux électrodes servant de condensateur afin d'analyser sa réponse en impédance pour une bande de fréquence comprise entre 40 Hz et 10 MHz.

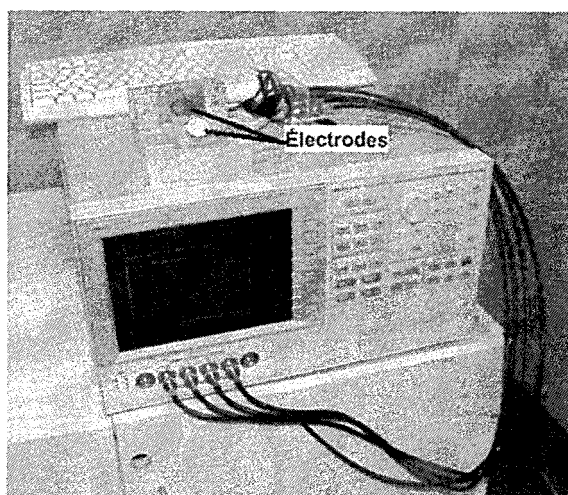


Figure III.11 : Analyseur d'impédance Agilent 4294A.

Un port GPIB (General Purpose Interface Bus) permettant le contrôle de l'analyseur et le transfert des mesures vers l'ordinateur a été utilisé dans cette expérience. Une fois la mesure de l'impédance du matériau en fonction de la fréquence déterminée, les différentes propriétés diélectriques ont pu être calculées. L'appareil a été contrôlé par un programme Labview. Différents paramètres tels que la capacité, la résistance, l'impédance, le facteur de perte, etc., sont représentés directement sous forme de fichier Excel. Afin d'éviter l'oxydation des électrodes, il a été recommandé d'utiliser des électrodes en acier

inoxydable. Pour un bon contact avec l'échantillon à tester, les électrodes ont été polies. Pour assurer l'uniformité du champ électrique, une électrode de Garde a été placée du côté de la cathode.

III.3 Mesure des propriétés hydrophobes et glaciophobes des différents matériaux

III.3.1 Mouillabilité, mesure de l'angle de contact (Goniomètre)

Pour explorer les propriétés de mouillabilité des différentes surfaces, le goniomètre Kruss DSA a été utilisé [141]. Cet appareil, qui permet de mesurer des angles de contact par la méthode de la goutte posée, requiert qu'une gouttelette d'eau de 4 μL soit déposée sur un substrat au moyen d'une seringue. La goutte est éclairée d'un côté par un faisceau de lumière blanche, de l'autre, son profil est enregistré par contraste à l'aide d'une caméra reliée à une carte graphique. Le logiciel de traitement d'images Drop Shape Analysis permet d'extraire l'angle de contact des deux côtés à partir de l'image enregistrée. Un angle moyen, obtenu à partir de cinq à six mesures d'angles de contact, et un écart-type correspondant sont calculés. Les mesures sont prises à différents endroits réparties à la surface de l'échantillon. Les gouttes ont été posées à température ambiante. L'angle de contact est mesuré quelques secondes après le dépôt de la goutte afin de prévenir l'évaporation du liquide. Les angles de contact sont extraits à partir des images prises par caméra (voir la Figure III.12) par une méthode tangentielle avec le logiciel DSA. L'angle

de contact statique, compris entre la ligne de base et la tangente au point de conjonction triple air/solide/liquide, est mesuré par la méthode de Young-Laplace.

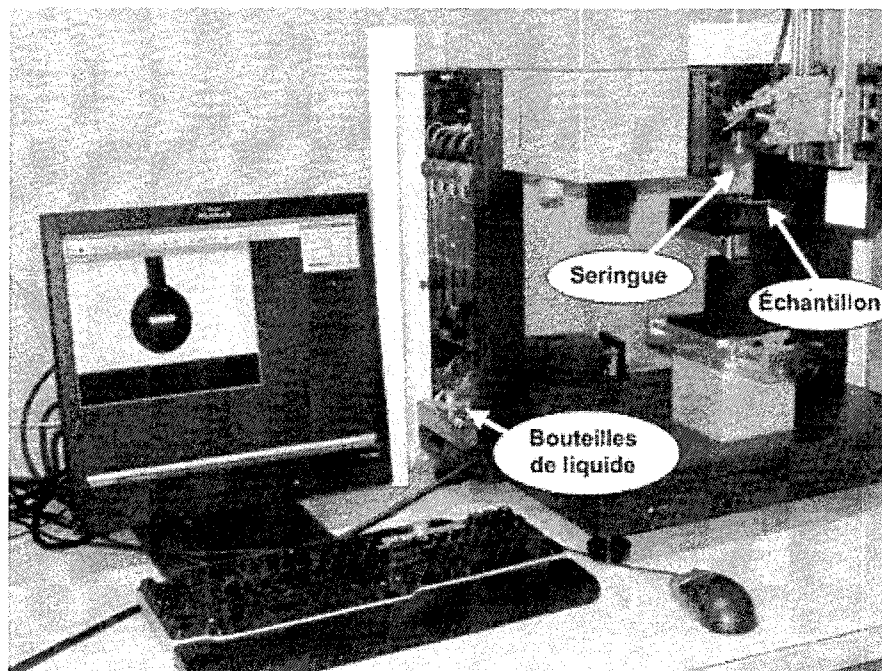


Figure III.12 : Appareil de mesure de l'angle de contact.

Afin d'estimer l'homogénéité de la goutte et son comportement à la surface de l'échantillon, on mesure l'angle de contact d'hystérésis, qui est obtenu en mesurant l'angle d'avance et l'angle de recul [142]. Pour ce faire, l'échantillon, sur lequel a préalablement été déposée une goutte d'eau, est déplacé linéairement à l'aide d'une roue manuelle et les mesures d'angles requises sont prises (voir la Figure III.13). Plus la différence entre les deux angles est grande, plus la goutte d'eau a tendance à adhérer à la surface de l'échantillon.

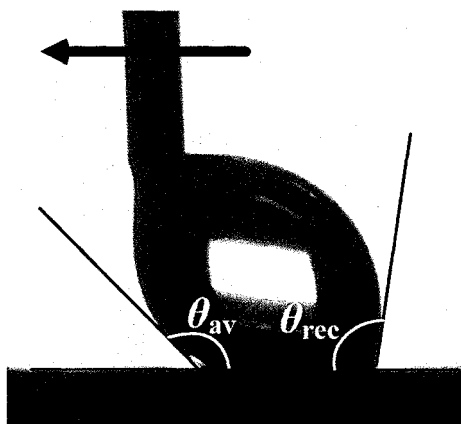


Figure III.13 : Principe de mesure de l'angle de contact d'hystérésis.

Pour mesurer l'angle de contact à basse température, le goniomètre est muni d'une chambre de contrôle de température Peltier, (voir la Figure III.14). Cette chambre est dotée sur deux côtés de fenêtres qui permettent de filmer le dépôt de la goutte d'eau et son processus de congélation. Pour mesurer l'angle de contact, l'échantillon est d'abord déposé à l'intérieur de la chambre pour être refroidi. Lorsque la température désirée est atteinte, l'échantillon est laissé dans la chambre pour environ 15 minutes afin que sa température se conforme entièrement à celle de son milieu. La goutte d'eau est ensuite déposée à la surface de l'échantillon, puis l'aiguille de la seringue est retirée de la chambre. Le processus de congélation de la goutte peut alors débuter. L'angle de contact statique est par la suite mesuré.

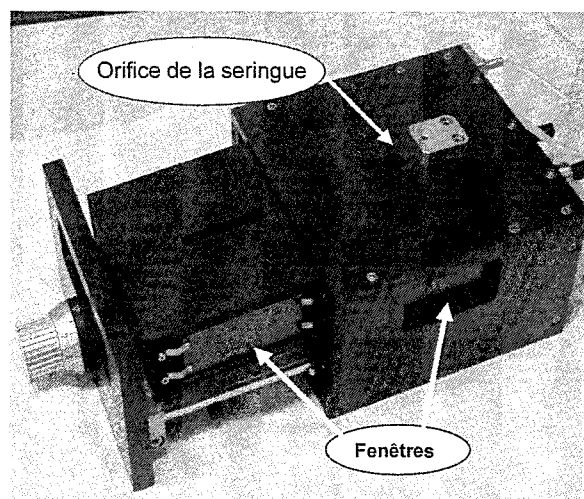


Figure III.14 : Chambre de contrôle de température Peltier.

III.3.2 Mesure de l'angle de glissement

Les mesures de l'angle de glissement sont effectuées à l'aide d'un instrument fabriqué au laboratoire de la CIGELE (voir la Figure III.15). Cet instrument est muni d'une surface plane recouverte d'une membrane qui permet de changer l'angle de la surface manuellement. Les mesures des angles de glissement sont effectuées à température ambiante et à température de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec une masse moyenne de la goutte d'eau de l'ordre de 50 mg. Le glissement de la goutte est observé sur la surface de l'échantillon, puis le degré de l'angle est mesuré.

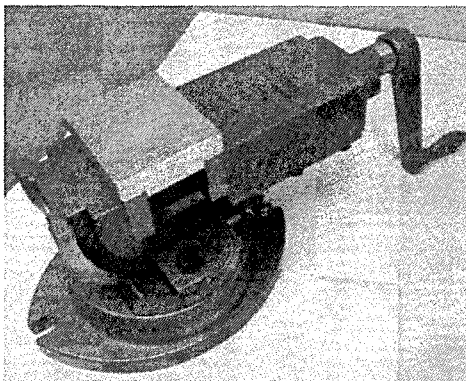


Figure III.15 : Instrument de mesure de l'angle de glissement.

III.3.3 Soufflerie réfrigérée

La soufflerie réfrigérée, appelée aussi tunnel de la CIGELE, a été utilisé dans cette étude pour simuler des conditions d'accumulation de glace semblables à celles rencontrées dans des conditions naturelles. Ce tunnel en forme de boucle, tel qu'illustré à la Figure III.16, est muni d'un système de ventilation, d'un système de refroidissement et de trois buses de pulvérisation d'eau alignées horizontalement et raccordées à un réservoir d'eau domestique [143]. Le tunnel est doté d'un système de contrôle à distance permettant d'ajuster sa température dans le tunnel et la vitesse du vent qui y circule [143-144].

Lorsque le tunnel a atteint la température désirée et qu'une période d'attente d'une demi-heure a été respectée afin d'amener les poutres à la même température, l'accumulation de glace peut commencer. Les échantillons à tester sont fixés à l'extrémité de poutres en aluminium de 34 cm de longueur par 3 cm de largeur, et déposés dans le tunnel maintenu à -10 °C (voir la Figure III.17). Des déflecteurs sont placés sur l'ensemble de la poutre pour y éviter l'accumulation de la glace. Celle-ci s'accumule sur les

échantillons jusqu'à l'obtention de l'épaisseur souhaitée. Les poutres sont ensuite réfrigérées dans une chambre climatique à $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant une demi-heure, avant d'être soumises aux essais de mesure de force adhésive.

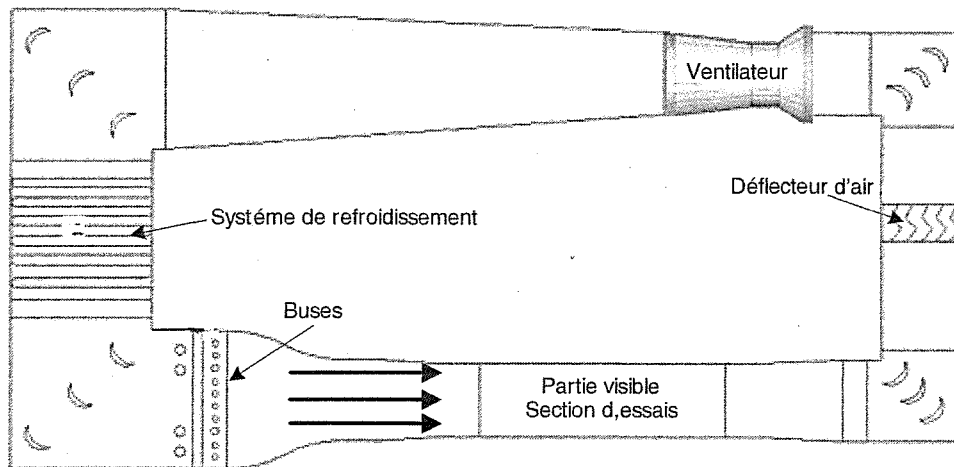


Figure III.16 : Schéma représentant le tunnel réfrigéré [143].

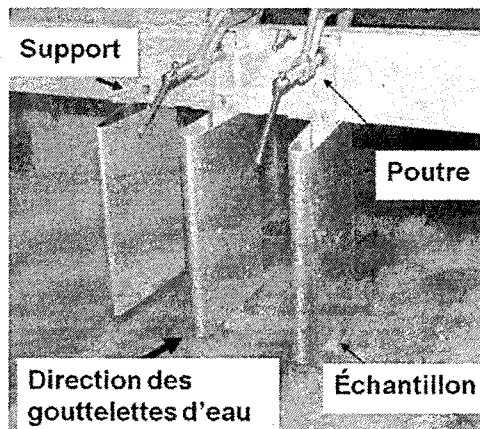


Figure III.17 : Position des échantillons dans la section d'essais du tunnel.

L'épaisseur de la couche de glace est mesurée par un pied à coulisse électronique, tandis que le poids de la glace est mesuré par une balance. Les paramètres environnementaux utilisés lors de l'étape d'accumulation de glace sont résumés dans le Tableau III.2.

Tableau III.2 : Paramètres utilisés lors de l'accumulation de la glace dans le tunnel.

<i>Paramètres</i>	<i>Valeur</i>
Température d'accumulation (°C)	$-10 \pm 0,2$
Vitesse du vent (m s^{-1})	$10 \pm 0,2$
Teneur en eau liquide (g m^{-3})	$2,2 \pm 0,3$
Grosseur des gouttelettes d'eau (μm)	$69 \pm 4,3$

III.3.4 Centrifuge CAT

La force d'adhérence de la glace a été mesurée avec une centrifugeuse à vitesse variable CAT (Centrifuge Adhesion Test). Après avoir placé une poutre munie d'un échantillon englacé dans la centrifugeuse, la vitesse de rotation est augmentée progressivement jusqu'à ce que la glace se détache (voir la Figure III.18) [30-31, 37, 97]. Tous les tests de mesure de force d'adhérence sont effectués en chambre climatique à -10°C . La vitesse de rotation de la centrifugeuse est comprise entre 0 à 5500 rpm (rotations par minute). Une carte d'acquisition et un programme Labview permettent de contrôler certains paramètres et l'acquisition de données sur la vitesse de rotation en fonction du temps, comme représenté à la Figure III.19. Le tout est directement enregistré électroniquement sous forme de fichier

Excel. La vitesse de rotation de détachement de la glace sert ensuite à calculer la contrainte de cisaillement à partir de l'équation III.1 suivante :

$$\tau = \frac{m^* r (\omega^*)^2}{A_s} \quad (\text{III.1})$$

où τ est la contrainte de cisaillement;

m^* est la masse de la glace;

r est le rayon de la poutre;

ω^* est la vitesse de rotation;

A_s est la surface occupée par la glace.

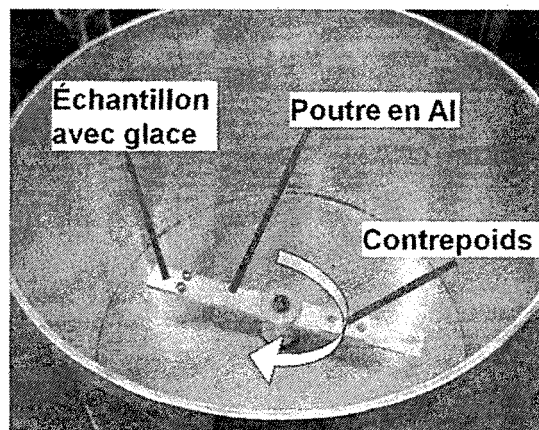


Figure III.18 : Centrifugeuse « CAT ».

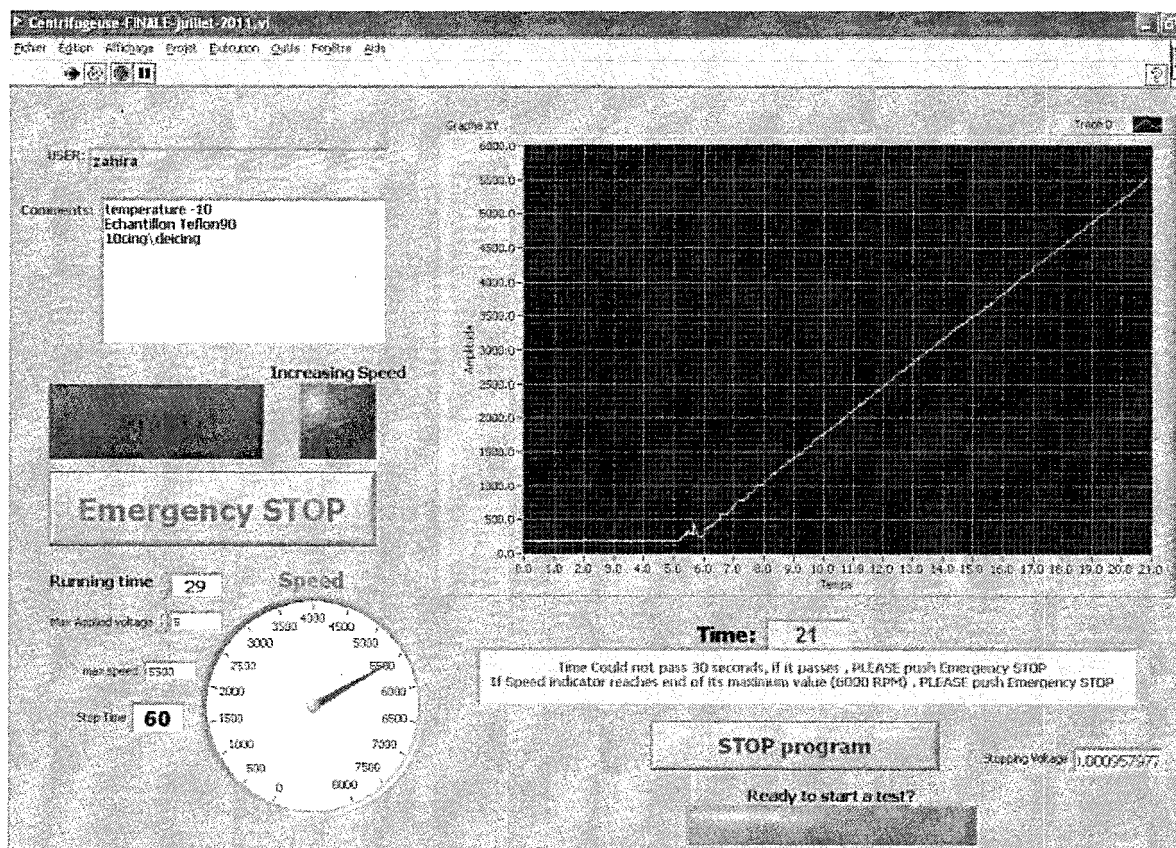


Figure III.19 : Interface Labview représentant la variation de la vitesse de rotation de la centrifugeuse en fonction du temps.

CHAPITRE IV
ÉVALUATION DE LA CONSTANTE
DIÉLECTRIQUE DE L'ALUMINE ET CALCUL
THÉORIQUE DES DIFFÉRENTES ÉNERGIES
PRÉSENTES À L'INTERFACE
GLACE/MATÉRIAU

CHAPITRE IV

ÉVALUATION DE LA CONSTANTE DIÉLECTRIQUE DE L'ALUMINE ET CALCUL THÉORIQUE DES DIFFÉRENTES ÉNERGIES PRÉSENTES À L'INTERFACE GLACE/MATÉRIAU

IV.1 Introduction

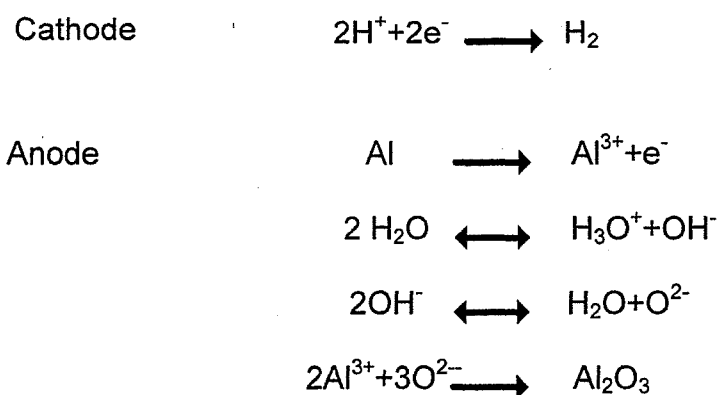
De nos jours, la presque totalité des réseaux de transport d'électricité au Canada sont équipés de câbles en alliages d'aluminium, qui transportent et distribuent l'électricité à moindre coût que les câbles de cuivre. L'AA 6061 doté d'une fine couche d'oxyde protectrice, choisi pour la présente étude, est connu pour ses qualités; il est très résistant à la corrosion, robuste, flexible et antimagnétique, qualité précieuse pour des applications électriques. La constante diélectrique de la couche d'oxyde d'aluminium a été évaluée afin de la relier aux calculs d'adhésion de la glace et en particulier aux forces électrostatiques (liées aux charges images) et aux forces de van der Waals. Avant de présenter la constante diélectrique, nous traiterons d'abord de la morphologie d'une surface d'aluminium anodisée, des résultats de la mesure de l'épaisseur de la couche anodisée et des observations découlant de la simulation par des mesures électrochimiques. Les différentes énergies présentes à l'interface glace/matériau seront également exposées dans la deuxième

partie de ce chapitre. L'énergie électrostatique est évaluée en fonction du type de défaut présent à la surface de la glace, de la distance qui sépare les deux milieux (glace et matériau) et du type du matériau en contact avec la glace. Par la suite, la variation de l'énergie de van der Waals en fonction de la distance (l'épaisseur de la couche quasi-liquide) sera présentée puisque cette énergie dépend aussi de la constante diélectrique du matériau. Quant à l'énergie impliquée dans les liaisons hydrogène, notre approche a été de considérer le principe d'interaction entre la goutte d'eau et la surface du matériau en se basant sur la théorie développée par Rios impliquant la masse de la goutte, l'angle de contact et l'angle de glissement [124].

IV.2 Mesure de la constante diélectrique

Dans la présente étude, l'anodisation a été utilisée pour obtenir une couche d'alumine d'une épaisseur de quelques micromètres afin de mesurer sa constante diélectrique. L'anodisation a pour but d'améliorer la résistance à la corrosion et la dureté de la surface du matériau. L'anode (aluminium à traiter) et la cathode (acier inoxydable ou plaque d'aluminium) sont mises dans un électrolyte approprié. Lors du passage du courant, l'électrolyte commence à se décomposer, les molécules d'eau et les ions H_3O^+ sont réduits en gaz hydrogène. Simultanément, les anions s'oxydent. Lors de la formation de la barrière d'oxyde d'aluminium non poreux, tous les ions Al^{3+} qui atteignent l'interface oxyde/électrolyte contribuent à la formation d'oxyde. Par ailleurs, l'alumine poreuse se forme lorsque des ions Al^{3+} migrent au travers de la couche d'oxyde. Ainsi, la couche

d'oxyde se forme à partir de la surface vers le cœur du métal. La formule de la réaction est décrite comme suit [145-147] :



Les illustrations I à IV de la Figure IV.1 représentent l'évolution dans le temps du processus d'anodisation de l'aluminium. On observe le creusement des sillons et des pores de la surface d'aluminium qui augmente avec le temps.

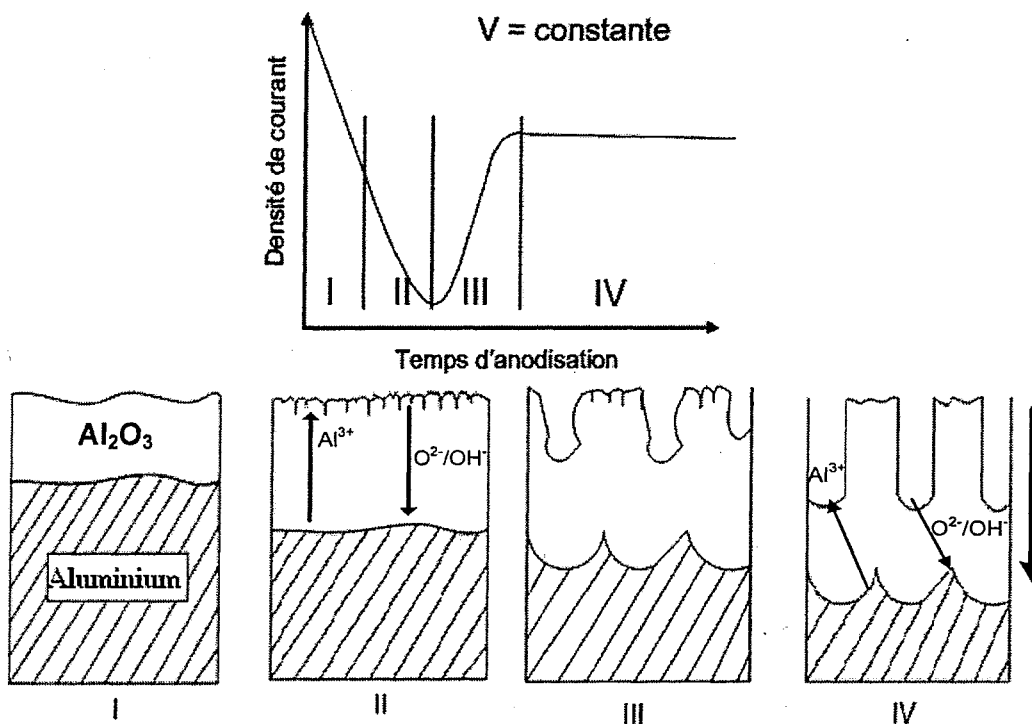


Figure IV.1 : Processus d'anodisation de l'aluminium [145].

IV.2.1 Morphologie de la couche anodisée

Peu de temps après l'application de la tension aux bornes des électrodes, le courant passe d'une valeur initiale de 0,89 A, aux premières millisecondes, à une valeur stationnaire de 0,07 A après quelques secondes. Cette variation peut être corrélée à la morphologie de la surface de la couche anodisée tel que représentée à la Figure IV.1 [145-146]. Dans les premières secondes, le processus prédominant est la formation de la couche d'oxyde. Une fois la couche formée, le processus de formation des pores débute. Au moment où les pores se sont formés, le courant a atteint la valeur d'équilibre qui est de l'ordre de 0,07 A. Une fois que les échantillons ont été soumis au processus d'anodisation pendant le temps requis,

ils ont été nettoyés avec de l'hexane dans un bain ultrasonique pendant cinq minutes. Ils ont ensuite été rincés avec de l'acétone et de l'eau déionisée, puis séchés dans un flux d'azote. La première observation à signaler est le changement de la couleur de la surface anodisée, qui dépend de la durée d'anodisation. Pour vérifier la morphologie de la surface anodisée, des échantillons en aluminium soumis à différents temps d'anodisation ont été analysés par microscope électronique à balayage (MEB) et microscope à force atomique (AFM).

Les photographies de la Figure IV.2, prises par microscope électronique à balayage (MEB), montrent qu'au bout de 20 minutes les pores ainsi que les parois soumis à l'anodisation commencent à se former. Le diamètre estimé des pores est de 50-60 nm.

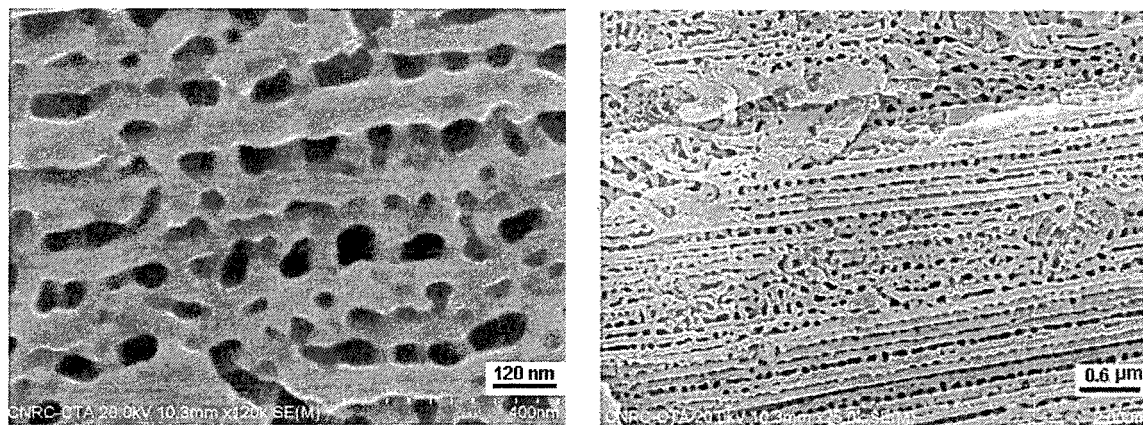


Figure IV.2 : Images de MEB d'une surface d'aluminium anodisée pendant 20 minutes.

Cependant, pour une anodisation d'une durée de 32 minutes, les images de MEB montrent que le diamètre des pores est plus grand que celui de l'échantillon anodisé à 20 minutes. Le diamètre est compris entre 70 et 80 nm (voir la Figure IV.3). μ

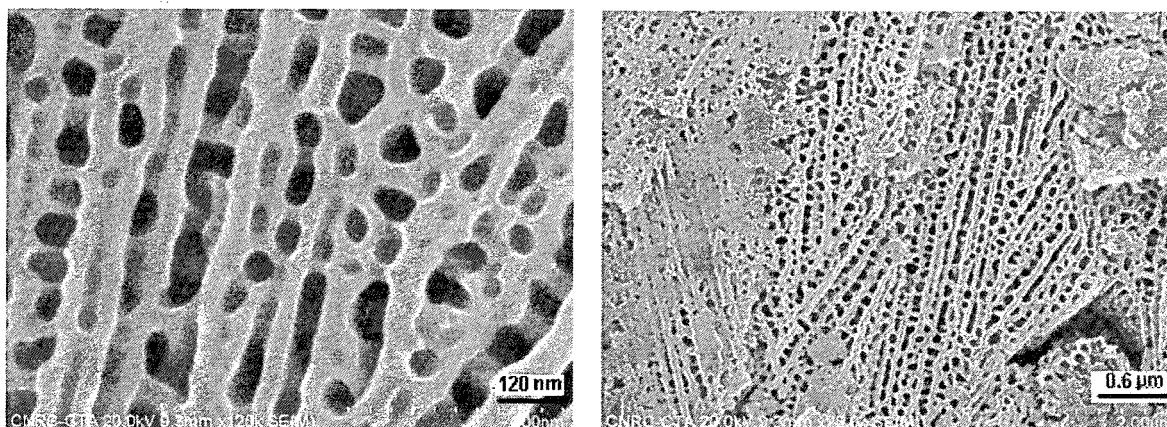


Figure IV.3 : Images de MEB d'une surface d'aluminium anodisée à 32 minutes.

D'après la Figure IV.4, pour des surfaces d'aluminium anodisées pendant 60 minutes, on constate une augmentation de la porosité, tandis que le diamètre des pores est estimé entre 80 et 90 nm.

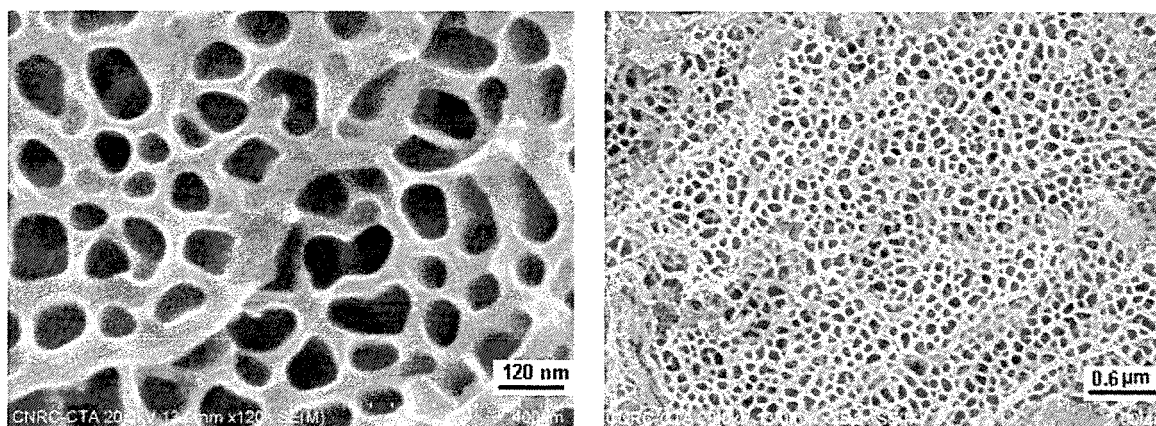


Figure IV.4 : Images de MEB d'une surface d'aluminium anodisée à 60 minutes.

Une anodisation meilleure et plus régulière est observée dans les surfaces d'aluminium anodisées pendant 90 minutes. Le diamètre des pores, qui se situe entre 80 et 140 nm, est

beaucoup plus important que celui des trois autres échantillons d'aluminium anodisés (20, 32 et 60 min). Les pores ainsi que les parois sont mieux formés et les pores sont distribués plus uniformément sur la surface. De plus, le pourcentage des trous est beaucoup plus important que pour l'alumine, tel que démontré à la Figure IV.5. Soulignons que la porosité est dépendante du temps d'anodisation, elle est visible lorsqu'elle est observée au microscope électronique à balayage (MEB) comme représenté aux Figures IV.2, IV.3, IV.4 et IV.5. À noter que, certaines applications dans le domaine des NST nécessitent une parfaite morphologie et régularité des pores. Dans la présente étude, l'anodisation de l'oxyde d'aluminium a pour but la mesure de la constante diélectrique de la couche anodisée et aussi une bonne imprégnation du PTFE, comme discuté au paragraphe V.3. Cependant, la quantification du degré d'arrangement des pores peut être déterminée soit par la méthode basée sur le principe de l'indice qualitatif [148,149-151] (évaluation des pores en convertissant les micrographies à l'aide des transformées de Fourier) ou celle basée sur l'indice semi-quantitatif (interprétation des transformées de Fourier [148] ou évolution des écarts-types des diamètres des pores [152]). Signalons aussi, qu'après traitement (étape d'anodisation), la taille des grains et leurs orientations cristallographiques ont un effet important sur les propriétés surfaciques de l'oxyde d'aluminium. On cite notamment, la résistance à la fatigue, à la corrosion, à l'érosion etc. Cet aspect n'a pas été analysé dans la présente étude car l'étape d'anodisation a été suivie d'une imprégnation du PTFE.

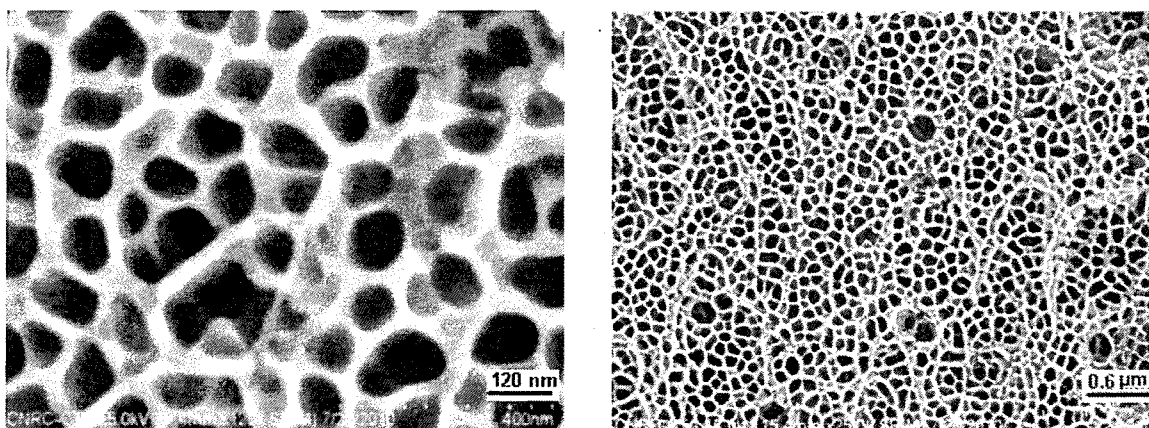


Figure IV.5 : Images prises par MEB d'une surface d'aluminium anodisée pendant 90 minutes.

L'analyse microscopique et l'analyse EDX effectuée sur l'échantillon en aluminium anodisé pendant 90 minutes, représentée à la Figure IV.6, indique qu'on est en présence d'une couche d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 . On constate aussi la présence d'un faible pic de phosphore (P) provenant de l'utilisation de l'acide phosphorique comme électrolyte [153].

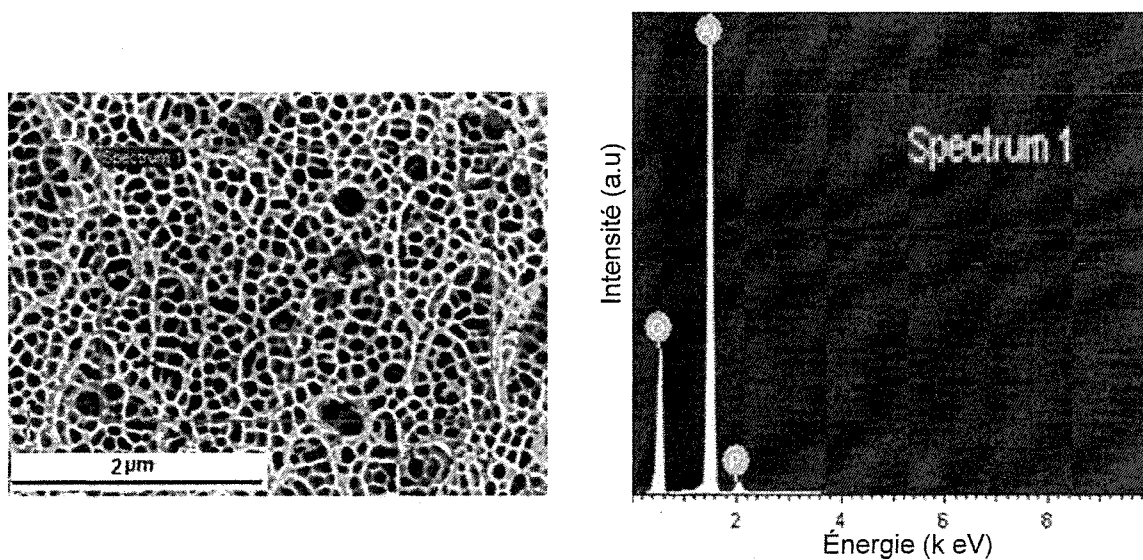


Figure IV.6 : Analyse microscopique et analyse EDX d'un échantillon d'aluminium anodisé.

L'image du microscope à force atomique (AFM) montre bien les parois et les trous formés sur la surface de l'échantillon d'aluminium anodisé pendant une heure et demie (90 minutes). Le diamètre des trous est compris entre 80 et 120 nm et est proportionnel au diamètre des trous des surfaces analysées par le microscope électronique à balayage (voir la Figure IV.7).

Par contre, comme décrit à la partie III.2.3, selon le principe de fonctionnement du microscope à force atomique (l'AFM) et la dimension de la pointe, le balayage de la surface par la pointe montre une morphologie de surface sous forme de cratères (voir la Figure IV.8). En présence de porosité ou de forte rugosité, la pointe ne peut pénétrer complètement dans les zones poreuses, ce qui limite, en général, l'utilisation de l'AFM pour une telle application.

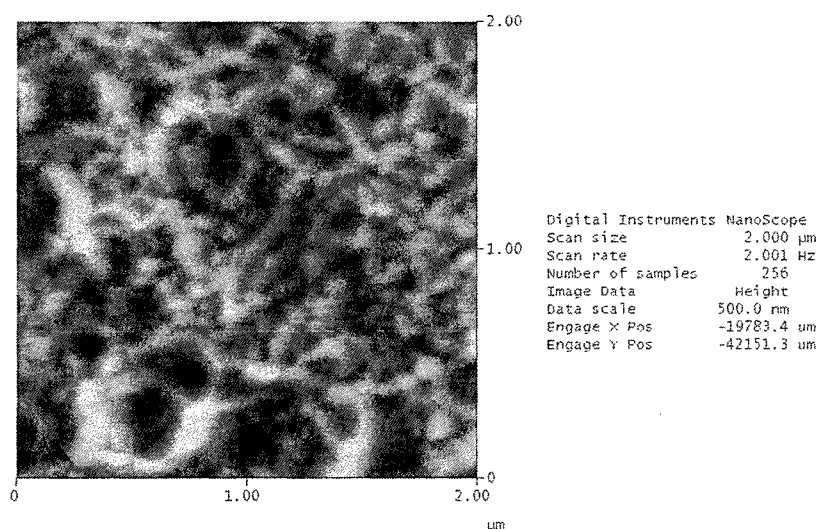


Figure IV.7 : Image par AFM d'une surface d'aluminium anodisée à 90 minutes.

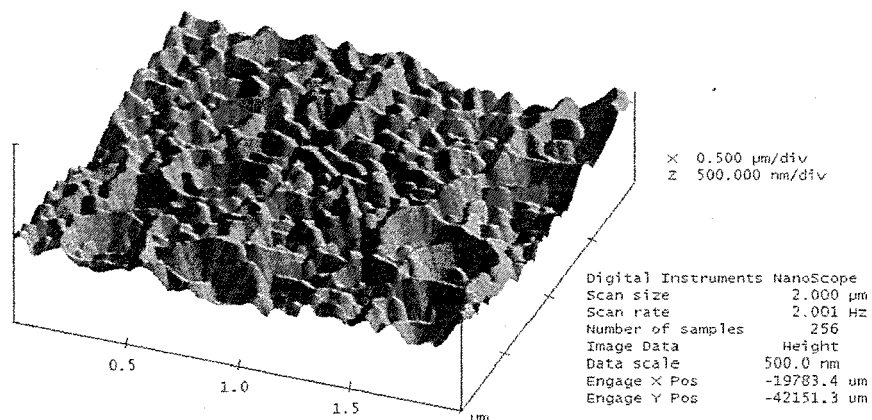


Figure IV.8 : Image par AFM en 3 dimensions de la surface d'aluminium anodisée à 90 minutes.

IV.2.2 Épaisseur de la couche anodisée

L'épaisseur de la couche anodisée a été mesurée par microscope électronique à balayage. Tel que représenté à la Figure IV.9, la structure de la couche anodisée se démarque de celle de l'aluminium car la formation des tubes d'oxyde est plus notée. Pour un échantillon d'aluminium anodisé pendant 32 minutes, l'épaisseur approximative de la couche anodisée est de l'ordre de 1,2 à 1,5 μm .

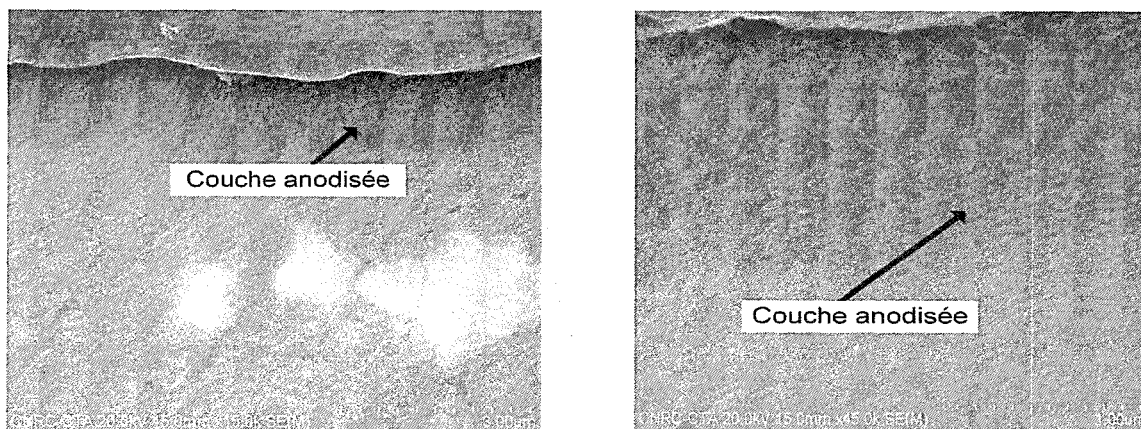


Figure IV.9 : Section polie d'un échantillon d'aluminium anodisé à 32 minutes montrant l'épaisseur de la couche anodisée.

La même structure a aussi été remarquée pour des échantillons d'aluminium anodisés à 60 et à 90 minutes. On remarque que l'épaisseur de la couche anodisée est de l'ordre de 1,5 à 3 μm pour des échantillons anodisés à 60 minutes, et de l'ordre de 4,5 à 5 μm pour des échantillons anodisés à 90 minutes (voir les Figures IV.10 et IV.11).

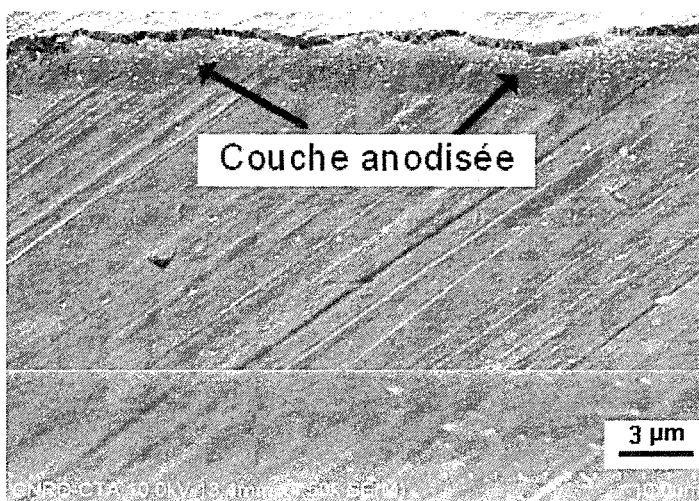


Figure IV.10 : Section polie d'un échantillon d'aluminium anodisé à 60 minutes.

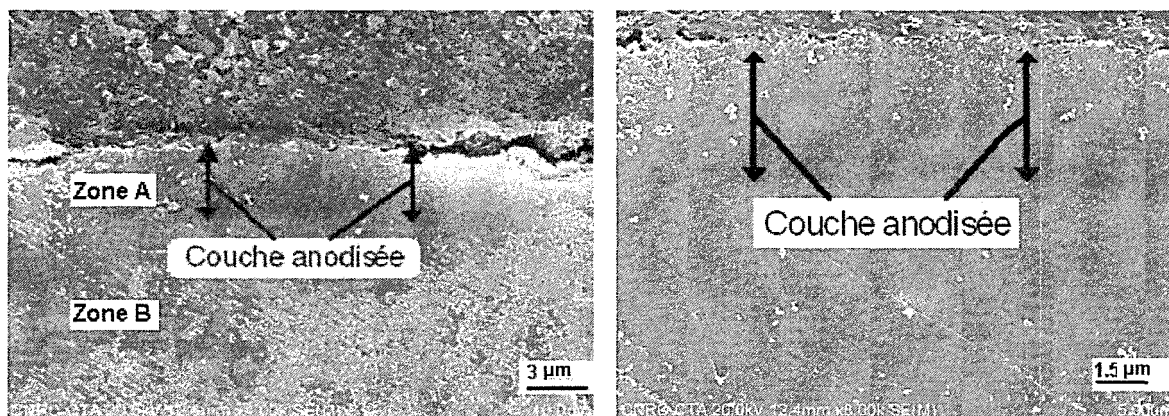


Figure IV.11 : Section polie d'un échantillon d'aluminium anodisé à 90 minutes montrant l'épaisseur de la couche anodisée.

IV.2.3 Analyse chimique de la couche anodisée

D'après le Tableau IV.1, l'analyse de l'échantillon par microscope électronique à balayage utilisant une sonde EDS (energy dispersive spectrometry) montre bien que dans la couche anodisée (voir la zone A représentée à la Figure IV.11), le poids en pourcentage d'alumine est de l'ordre de 57 % et il est d'environ 40 % pour l'oxygène. On peut donc souligner qu'on est bien en présence de la couche anodisée. Toutefois, la zone B indique bien que l'on est en présence uniquement d'alumine avec un pourcentage de poids de 100 %. Dans certains cas, on observe l'insertion de composés exogènes provenant soit de l'alliage soit de l'électrolyte [153]. On constate pour nos échantillons que l'élément phosphore provenant du bain d'anodisation (électrolyte) se trouve inclus dans la zone poreuse, et ce, en faible pourcentage. Quant à l'élément fer, il est issu de l'alliage AA6061.

Tableau IV.1 : Analyse EDS d'une section polie d'un échantillon en aluminium anodisé à 90 minutes.

Poids (%)					
	O	Al	P	Fe	Total
Zone A	40,27	56,79	1,84	1,11	100,00
Zone B		100,00			100,00

IV.2.4 Calcul théorique de la constante diélectrique de la couche d'oxyde

Afin de calculer théoriquement la constante diélectrique de la couche d'oxyde, il faut connaître le pourcentage de surface occupée par l'alumine et par l'air. Pour ce faire, il y a modélisation du dépôt de capacité C par l'association de deux condensateurs qui représentent l'alumine, de capacité C_{Al} , et l'air, de capacité C_{air} . Ces condensateurs peuvent être montés, tels que représentés à la Figure IV.12.

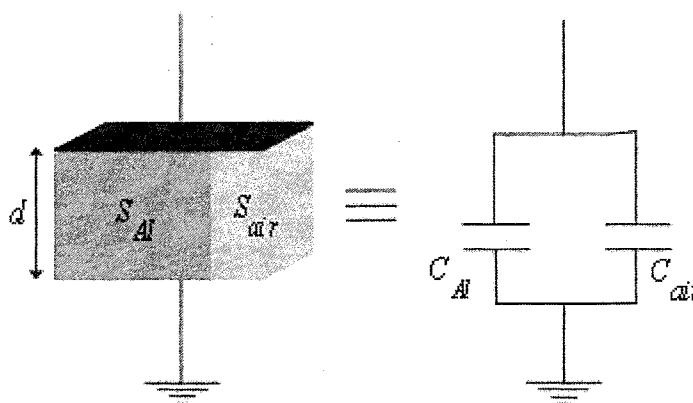


Figure IV.12 : Condensateur à deux éléments juxtaposés et circuit équivalent.

$$\text{Capacité } C_{Al} \quad C_{Al} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{Al} S_{Al}}{d_{Al}} \quad (\text{IV.1})$$

$$\text{Capacité } C_{air} \quad C_{air} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{air} S_{air}}{d_{air}} \quad (\text{IV.2})$$

$$\text{Épaisseur} \quad d = d_{Al} = d_{air} \quad (\text{IV.3})$$

$$\text{Surface} \quad S = S_{air} + S_{Al} \quad (\text{IV.4})$$

$$\text{Capacité } C \quad C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{eff} S}{d} = C_{Al} + C_{air} \quad (\text{IV.5})$$

$$\text{Constante diélectrique} \quad \varepsilon_{eff} = \varepsilon_{air} \frac{S_{air}}{S} + \varepsilon_{Al} \frac{S_{Al}}{S} \quad (\text{IV.6})$$

IV.2.5 Variation de la capacité en fonction de la fréquence

Un analyseur d'impédance (Agilent 4294A) a été utilisé pour mesurer les différents paramètres diélectriques des échantillons anodisés. La fréquence de balayage de l'analyseur est comprise entre 40 Hz et 2 MHz. Les résultats montrent que la capacité varie en fonction de la fréquence. Plus la fréquence augmente et plus la capacité diminue (voir la Figure IV.13). Pour un échantillon d'aluminium anodisé pendant 32 minutes, la capacité varie de 521 à 449 pF. Elle varie de 431 à 360 pF pour un échantillon anodisé pendant 60 minutes. Enfin, elle varie de 131 à 60,8 pF pour un échantillon d'aluminium anodisé pendant 90 minutes.

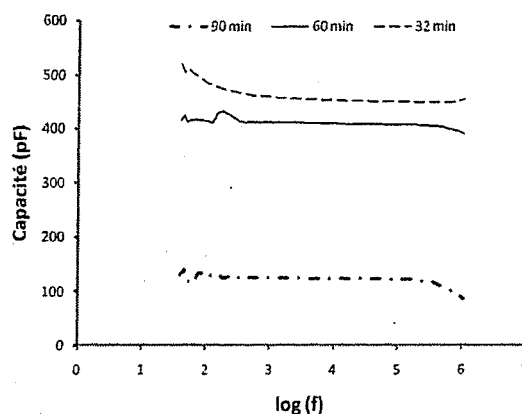


Figure IV.13 : Variation de la capacité en fonction de la fréquence.

D'après l'équation IV.6 et considérant que $\varepsilon_{air} = 1$ et que $\varepsilon_{Al} = 10$ [7], pour une surface de $1,6 \times 10^5 \text{ nm}^2$, les constantes diélectriques d'oxydes ont été évaluées à 8,48 ; 5,33 et 3,07 pour les temps d'anodisation de 32, 60 et 90 minutes respectivement (voir le Tableau IV.2). La permittivité diélectrique diminue lorsque le taux de porosité augmente. Le dépôt d'alumine par anodisation présente des propriétés diélectriques inférieures à celles de l'aluminium dense. En fait, la présence d'air dans les pores explique que les valeurs de permittivité diélectrique relative de la couche d'oxyde se situent entre celle de l'aluminium ($\varepsilon = 10$) et celle de l'air ($\varepsilon = 1$). Les résultats expérimentaux montrent des constantes diélectriques variables, passant de 0,38 à 0,50, puis à 0,34 pour les temps d'anodisation respectifs de 32, 60 et 90 minutes. Une différence d'un facteur d'environ 10 a été constatée entre les valeurs théoriques et expérimentales de la constante diélectrique pour des durées d'anodisation de 60 et 90 minutes, alors que ce facteur est d'environ 20 pour une anodisation de 32 minutes. Cette différence entre les résultats expérimentaux et théoriques

peut être expliquée par le fait que l'épaisseur de la couche anodisée est mesurée approximativement. De plus, l'épaisseur de la couche dense, dite couche barrière, n'a pas été tenue en compte car elle n'a pas été visualisée dans les images prises par MEB des coupes transversales des films anodisés. Signalons aussi que la mesure de la capacité d'un modèle inclut généralement d'autres capacités nommées capacités parasites dues aux câbles de connexion et, dans notre cas, au contact électrodes/ Al_2O_3 .

Tableau IV.2 : Calcul théorique de la constante diélectrique.

Temps d'anodisation (min.)	32	60	90
Nombre de trous en moyenne	7	13	8
Diamètre de trou en moyenne (nm)	70	90	140
Surface des trous en moyenne (nm^2)	$2,7 \times 10^4$	$8,3 \times 10^4$	$12,4 \times 10^4$
Surface d'alumine en moyenne (nm^2)	$13,3 \times 10^4$	$77,3 \times 10^4$	$3,6 \times 10^4$
Constante diélectrique (équation IV.6)	8,48	5,33	3,07
Constante diélectrique expérimentale	0,38	0,50	0,34

IV.2.6 Calcul et simulation d'impédance électrochimique

Comme décrit à la section précédente, une différence entre les valeurs théoriques et expérimentales de la constante diélectrique a été constatée. Pour résoudre cette différence et afin d'explorer les résultats obtenus par l'analyseur d'impédance, un logiciel de EC-Lab a été utilisé, celui-ci approxime les spectres d'impédance expérimentaux en fonction de circuits électroniques équivalents. Un diagramme de Nyquist, qui représente la partie

imaginaire en fonction de la partie réelle de l'impédance, a été employé à cet effet. Utilisant un affinage de courbes complexe, les valeurs des éléments (R , C , Q , etc.) sont déterminées pour un circuit équivalent (CE) s'approchant le plus de la réalité physique du phénomène étudié [154]. Les valeurs des éléments du circuit sont imposées par l'opérateur. Les valeurs obtenues sont celles qui donnent le diagramme de Nyquist théorique le plus proche du diagramme expérimental. Souvent, les capacités peuvent être remplacées par des éléments à phase constante (Constant Phase Elements (CPE) Q_3). Ces derniers sont régulièrement utilisés quand des hétérogénéités sont relevées dans les systèmes étudiés.

Le logiciel EC-Lab nous a permis de modéliser, l'ensemble constitué de l'électrode A et de la couche anodisée par un circuit électronique équivalent suivant (voir la Figure IV.14). Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Signalons aussi qu'un modèle analytique ne représente jamais la réalité de l'objet étudié. On fait toujours appel à des éléments idéaux afin de tracer un graphe donné. En effet, en utilisant le logiciel EC-Lab, plusieurs circuits électroniques nous permettent de tracer un diagramme le plus proche possible que celui obtenu expérimentalement. Le modèle choisi dans cette étude, décrit ci-dessous, répond à la structure de la couche anodisée.

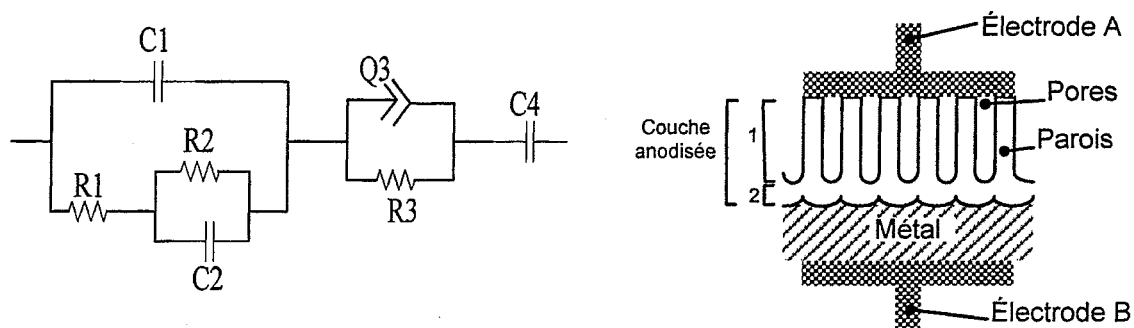


Figure IV.14 : Modélisation de la surface d'aluminium anodisée par circuit électronique équivalent.

C1 et R1 représentent respectivement la capacité et la résistance de la couche anodisée externe 1. C2 représente la capacité interne et R2 la résistance interne de la couche anodisée 2. La porosité de la couche anodisée est modélisée par le circuit R3 en parallèle avec Q3. Les sous-circuits comprenant C1, C2, R1, R2, Q3 et R3 sont caractéristiques des couches d'oxydes poreuses [155-156]. Finalement une autre capacité a été ajoutée en série, C4, et elle représente l'interface électrode A/couche d'oxyde poreuse. Les diagrammes de Nyquist des différentes couches anodisées sont représentés à aux Figures IV.15, IV.16 et IV.17.

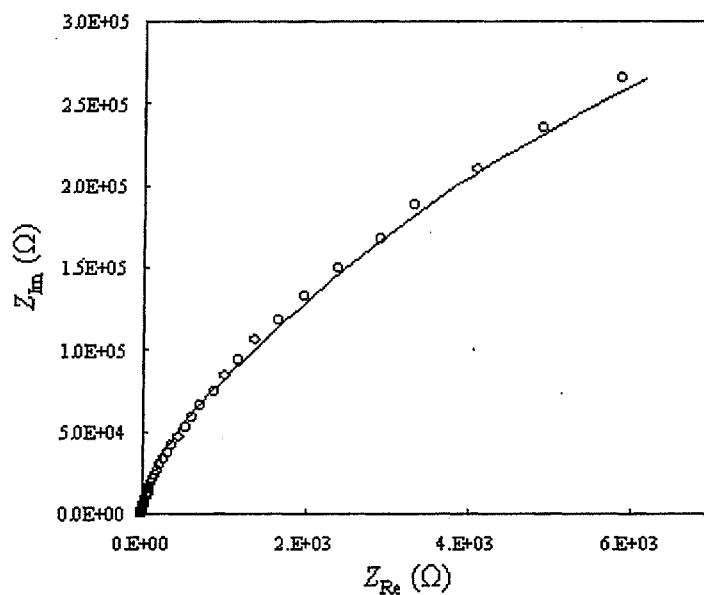


Figure IV.15 : Diagramme de Nyquist pour un temps d'anodisation de 32 minutes. (—) Simulation, (○) expérimental.

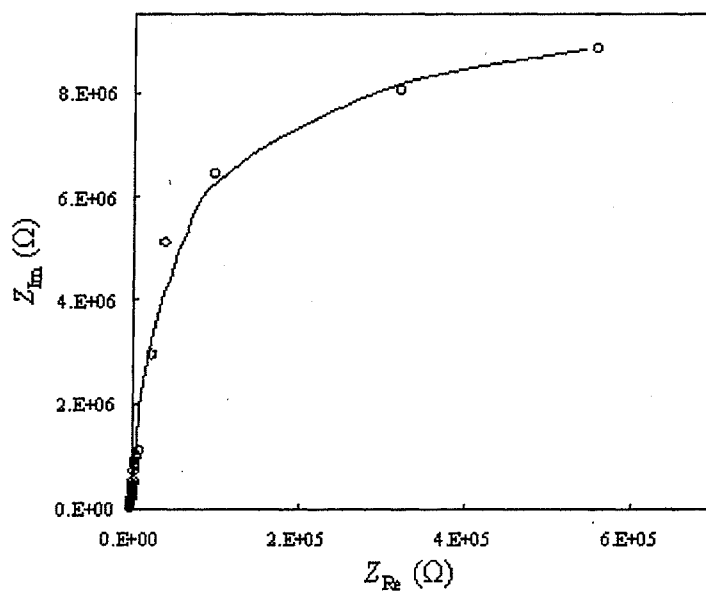


Figure IV.16 : Diagramme de Nyquist pour un temps d'anodisation de 60 minutes. (—) Simulation, (○) expérimental.

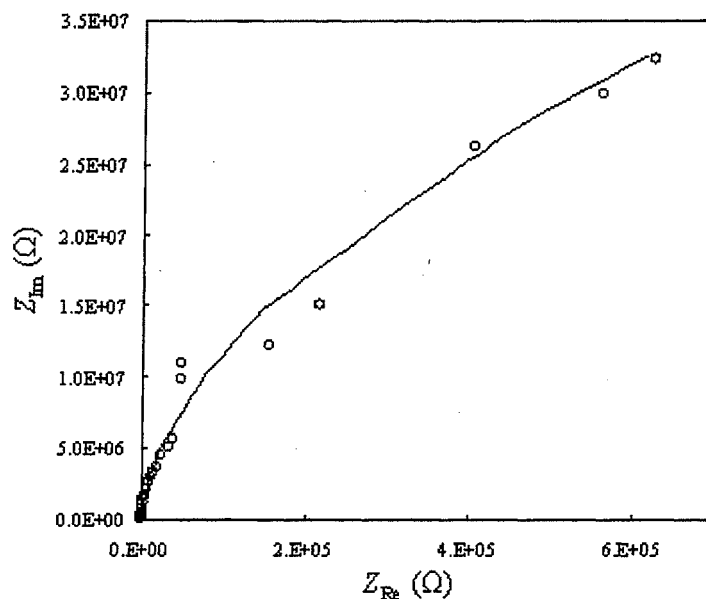


Figure IV.17 : Diagramme de Nyquist pour un temps d'anodisation de 90 minutes. (—) Simulation, (o) expérimental.

À partir des diagrammes de Nyquist, les différentes valeurs des éléments du circuit électrique pour chacune des couches anodisées ont été déterminées. Ces dernières sont représentées au Tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Valeurs des éléments des circuits équivalents des différentes couches d'aluminium anodisées.

	32 min.	60 min.	90 min.
R1 (Ω)	25 010	258 729	167,9
R2 (Ω)	150 274	303 985	$11,58 \times 10^6$
R3 (Ω)	1852	$30,27 \times 10^6$	891 971
C1 (nF)	11,74	25,78	0,11
C2 (nF)	8,18	7,08	1,88
Q3 (nF)	28,88	9,31	8,86
C4 (nF)	0,478	0,429	0,118

IV.2.7 Comparaison des résultats expérimentaux et ceux obtenus par simulation

Afin d'évaluer la constante diélectrique des échantillons d'aluminium anodisés, on peut supposer que le circuit électronique est purement capacitif. La capacité totale C_{total} de l'ensemble du circuit est donnée par l'équation IV.7. Par contre, si on ne considère pas C_4 dans le circuit électronique, C_{total} est exprimée par l'équation IV.8.

$$C_{eq} = C_1 + C_2$$

$$\frac{1}{C_{total}} = \frac{1}{C_{eq}} + \frac{1}{C_3} + \frac{1}{C_4} \quad (IV.7)$$

$$\frac{1}{C_{total}} = \frac{1}{C_{total}^*} = \frac{1}{C_{eq}} + \frac{1}{C_3} \quad (IV.8)$$

À partir des résultats obtenus et pour un diamètre d'électrode de 15 mm, la constante diélectrique effective (ϵ_{eff}) des échantillons d'aluminium anodisés est représentée au Tableau IV.4. Nous pouvons déduire que la capacité C_4 joue un rôle essentiel dans la mesure de la constante diélectrique effective. Elle diminue lorsque le temps d'anodisation augmente ce qui signifie que la partie de la surface anodisée (pourcentage d'alumine) en contact avec l'électrode A dans le cas d'une couche anodisée à 90 minutes, est beaucoup plus faible, comparée à celle obtenue pour l'aluminium anodisé à 32 ou à 60 minutes. Ceci est confirmé par les microphotos prises par MEB, où la surface de l'échantillon à 90 minutes d'anodisation présente un haut degré de porosité relatif aux autres temps d'anodisation.

Tableau IV.4 : Constante diélectrique effective de la couche anodisée.

Temps d'anodisation (min.)	32		60		90	
Épaisseur d (μm)	1,35		2		5	
Capacité (pF)	C_{total}	C_{total}^*	C_{total}	C_{total}^*	C_{total}	C_{total}^*
	460	$1,17 \times 10^4$	405	7300	110	1631
ϵ_{eff}	0,397	10,160	0,518	9,340	0,351	5,217

D'après le Tableau IV.5, on remarque que les valeurs de ϵ_{eff} expérimentales sont similaires à celles obtenues par simulation. En effet, les erreurs relatives entre les données expérimentales sont comprises entre 1,99 et 4,24 %. Cette excellente concordance entre les valeurs théoriques et expérimentales permet ainsi de valider notre hypothèse stipulant que la capacité C_4 correspond bien à la capacité reliée au contact produit à l'interface électrode A/couche anodisée. Il est impératif de prendre en compte cette hypothèse afin de bien évaluer la constante diélectrique de la couche anodisée d' Al_2O_3 . Ces valeurs ϵ_{eff} sont à présent comprises entre celles de l'alumine pure (~ 10) et celle de l'air (1).

Tableau IV.5 : Comparaison entre les valeurs obtenues expérimentalement et par simulation de la constante diélectrique effective de la couche d'aluminium anodisée.

Temps d'anodisation (min)	32	60	90
$\epsilon_{\text{eff}}(\text{simulation})$	0,397	0,518	0,351
$\epsilon_{\text{eff}}(\text{expérimentale})$	0,384	0,496	0,344
Erreur (%)	3,27	4,24	1,99

L'augmentation du temps d'anodisation implique une augmentation de la porosité, par contre, la constante diélectrique décroît lorsque le temps d'anodisation augmente, comme montré à la Figure IV.18. Pour chaque temps d'anodisation, la constante diélectrique effective théorique est inférieure à celle obtenue par simulation. En fait seule la couche poreuse a été considérée dans la mesure de la constante diélectrique théorique (voir la Figure IV.11). La partie dense n'a pas été considérée dans le calcul, car il a été difficile d'évaluer son épaisseur par MEB. En ce qui concerne la constante diélectrique expérimentale, elle est plus faible comparée aux deux autres constantes diélectriques. L'addition de la capacité (qui représente l'interface électrode A/couche anodisée) explique cette décroissance.

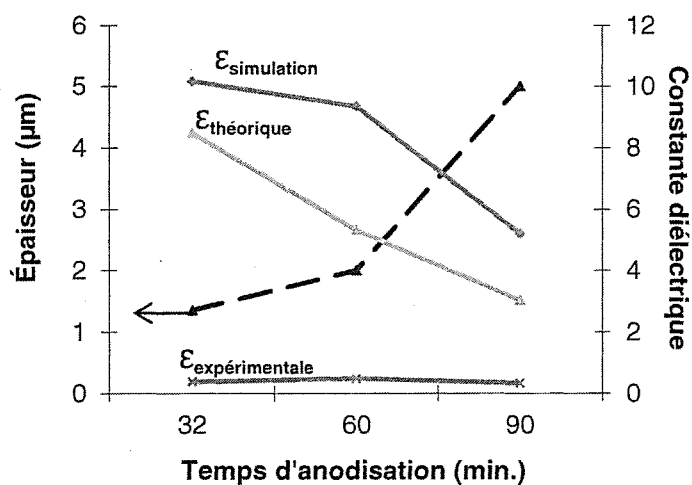


Figure IV.18 : Variation de l'épaisseur et de la constante diélectrique de la couche anodisée en fonction du temps d'anodisation.

IV.3 Analyse théorique des différentes énergies

Afin de calculer l'énergie électrostatique citée à la partie II.3.3, la constante diélectrique de la glace ainsi que celle du matériau doivent être connues. Sachant que la permittivité relative de la glace varie en fonction de la fréquence [21], nous avons retenu pour cette étude une permittivité relative de la glace de 100. Les oxydes de titane, de zirconium et d'aluminium ont été choisis car ils possèdent une couche d'oxyde protectrice ayant des constantes diélectriques différentes : 60, 25 et 10 pour TiO_2 , ZrO_2 et Al_2O_3 respectivement (voir la Figure IV.19). Quant au PTFE, sa constante diélectrique est de 2,2.

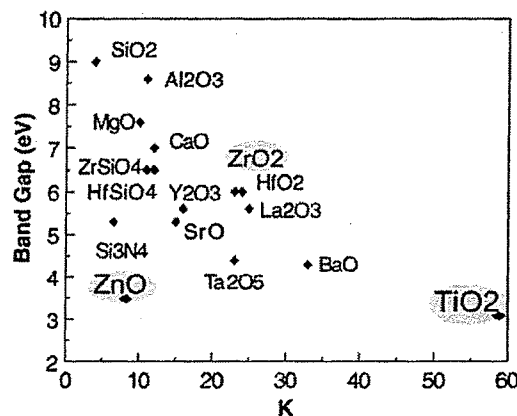


Figure IV.19 : Constante diélectrique des différents oxydes [137].

IV.3.1 Énergie électrostatique

En se basant sur les équations décrites à la partie II.3.3 pour une charge à la surface de la glace, les résultats (Figure IV.20) montrent que, pour les quatre matériaux sélectionnés, l'énergie électrostatique varie en fonction de la distance qui sépare les deux matériaux. De plus, sa valeur dépend du type de charges, ionique ($0,62e$), Bjerrum ($0,38e$) ou protonique ($0,38e + 0,62e$), et du type de matériau. Pour des distances comprises de 1 à 100 Å,

l'énergie électrostatique croît de l'inverse carré de la distance et tend vers une valeur faible pour des distances supérieures à 100 Å pour les trois différents types de charges. On remarque que, pour les quatre différents matériaux, lorsque la distance est d'ordre de 1 Å, l'énergie électrostatique est relativement importante.

De plus, on constate que l'énergie électrostatique dépend de la constante diélectrique du matériau. Pour une distance de l'ordre de 1 Å, l'énergie électrostatique pour une charge de type ionique est de $\sim 1,70 \times 10^{-19}$ J pour le PTFE, tandis qu'elle est de $\sim 3,60 \times 10^{-19}$ J pour l'aluminium. Les résultats obtenus prouvent que l'énergie électrostatique du PTFE est en moyenne deux fois plus faible que celle de l'aluminium. Nos résultats sont conformes à ceux obtenus par d'autres chercheurs [30, 37].

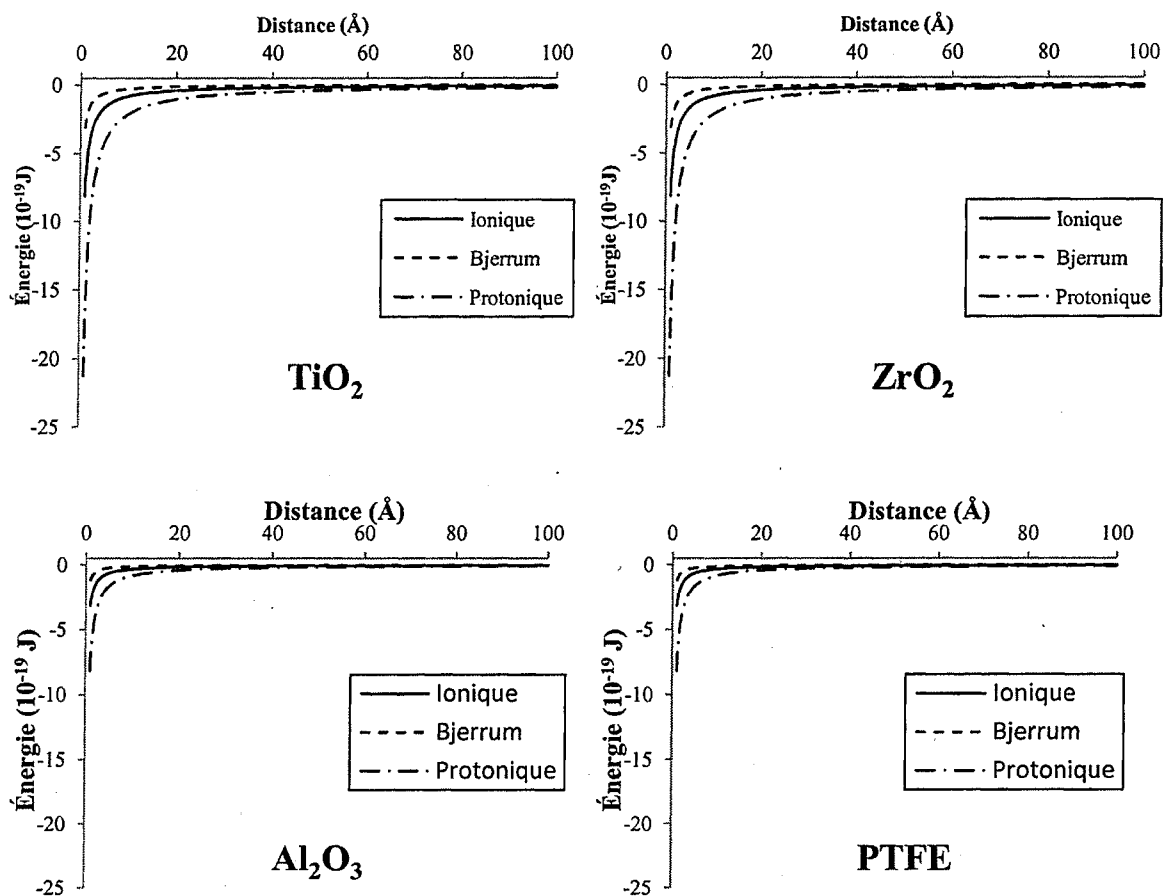


Figure IV.20 : Variation de l'énergie électrostatique en fonction de la distance pour une seule charge.

Conformément à ce qui précède, pour une surface de glace de 1150 mm^2 , la charge écran calculée à partir de l'équation (II.9) montre que l'énergie électrostatique varie en fonction de la distance, du type des charges à la surface et du type de matériau, tel que représenté à la Figure IV.21. Comme précédemment, l'énergie électrostatique est importante pour des distances de l'ordre de 1 Å et devient très faible pour des distances supérieures à 100 Å . On remarque aussi qu'un matériau à faible constante diélectrique

implique une faible énergie électrostatique pour les différentes charges (ioniques, Bjerrum et protoniques). Par contre, des valeurs d'énergie électrostatique importantes ont été obtenues dans ce cas comparativement à celles obtenues dans le cas de l'interaction entre deux charges.

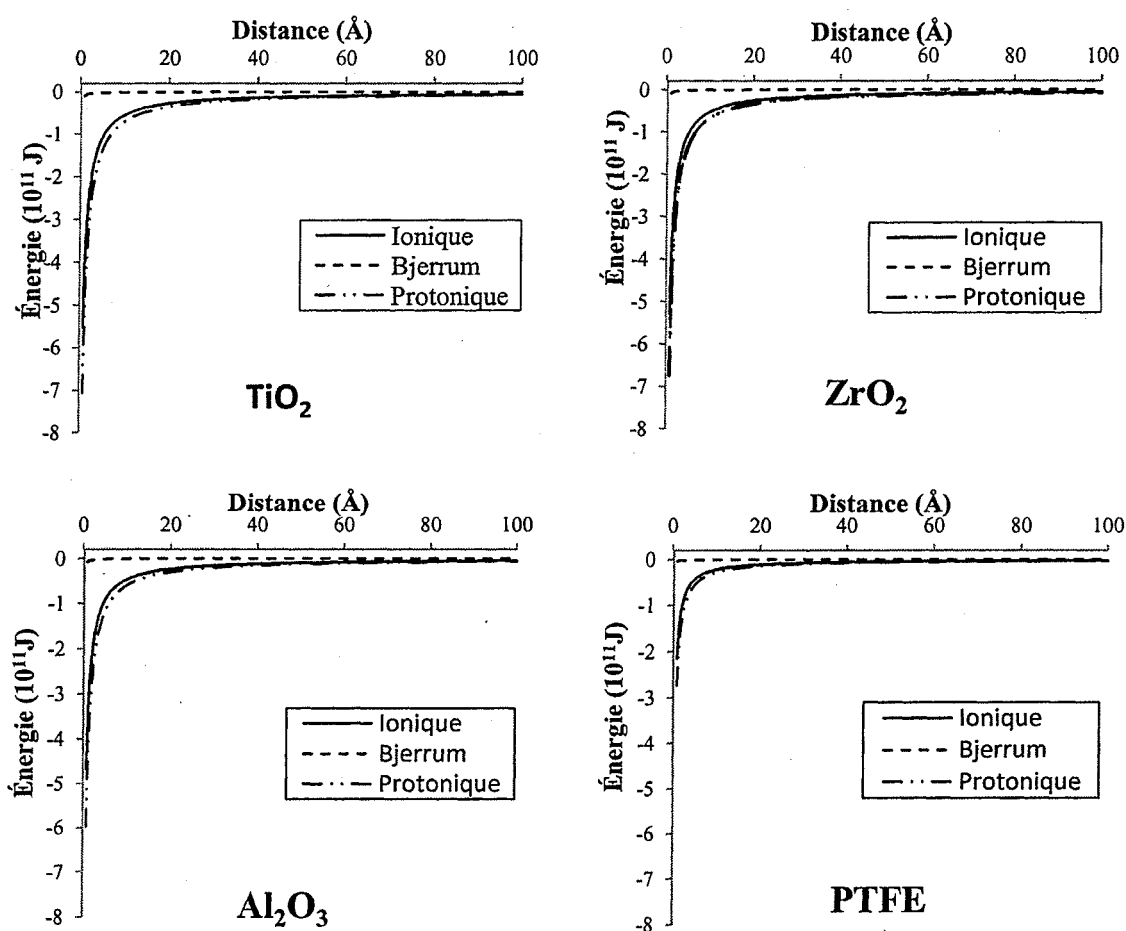


Figure IV.21 : Variation de l'énergie électrostatique en fonction de la distance.

IV.3.2 Énergie de van der Waals

IV.3.2.1 Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence

Comme nous l'avons déjà mentionné à la partie II.2.4, avant de calculer l'énergie de van der Waals, la variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence doit être validée. Les seules données nécessaires au calcul de l'interaction entre interfaces due aux interactions de van der Waals sont alors les constantes diélectriques statiques et les indices de réfraction. La constante diélectrique et l'indice de réfraction des différents milieux choisis dans la présente étude sont présentés au Tableau IV.6 [7].

Tableau IV.6 : Constante diélectrique et indice de réfraction des différents milieux.

Milieux	Eau	PTFE	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Glace (-10°C)
Constante diélectrique ε	80	2,1	10	60	100
Indice de réfraction n^*	1,33	1,359	1,75	2,55	1,31
Fréquence d'absorption ν_e (10^{15} s^{-1})	3	2,9	3,2	3	3

Les variations de la constante diélectrique de la glace ainsi que celle de l'eau liquide ont été évaluées. Calculée selon l'équation II.18 et pour une fréquence rotationnelle de relaxation de 10^{11} Hz , cette constante, pour différents milieux, diminue en fonction de la fréquence dans la bande des fréquences visibles, et tend vers la valeur 1 pour la bande des fréquences ultraviolettes et des valeurs plus élevées (voir la Figure IV.22). La variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence de la glace, de l'eau et du PTFE concorde avec les résultats obtenus par Wilen et *al.* [24]. Dans le cas du PTFE et de l'oxyde

d'aluminium, une légère diminution de cette constante a été observée dans la bande des fréquences visibles. Au-delà de 2×10^{15} Hz, une diminution importante de la constante a été constatée. Pour des fréquences supérieures à 2×10^{16} Hz, la constante diélectrique tendait vers 1. Les mêmes observations ont été faites dans le cas de l'oxyde de titane.

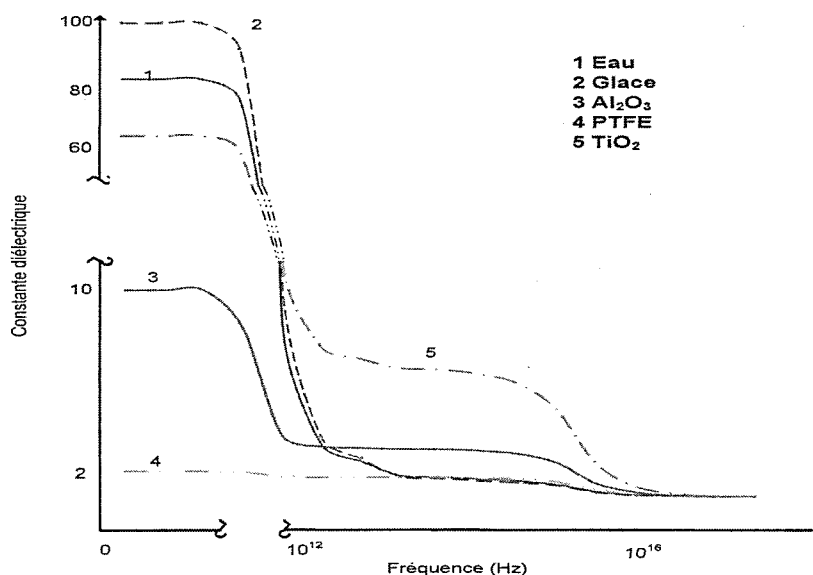


Figure IV.22 : Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence.

Parallèlement, une augmentation de la variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence (voir la Figure IV.23) montre qu'aux fréquences inférieures à 3×10^{13} Hz, la constante diélectrique de la glace est supérieure à celle de l'eau. Par contre, cette constante est inférieure à celle de l'eau pour des fréquences supérieures à 3×10^{13} Hz. On constate que la variation de la constante diélectrique pour les différents milieux dépend des

propriétés du matériau et tend vers la valeur 1 pour des fréquences supérieures à 2×10^{16} Hz.

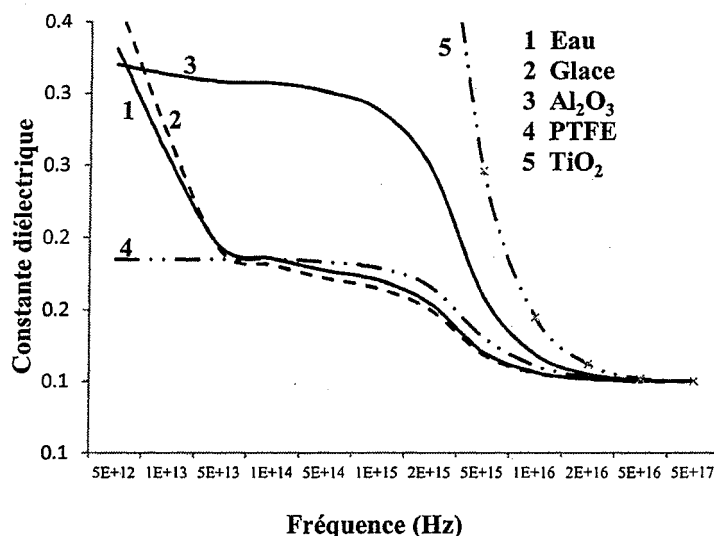


Figure IV.23 : Variation de la constante diélectrique pour des valeurs comprises entre 1 et 3,5 dans la bande de fréquences visibles.

IV.3.2.2 Variation de l'énergie de van der Waals en fonction de la distance

Pour une température de 263 K, la variation de l'énergie de van der Waals calculée à partir de l'équation (II.14) d'une couche de glace d'une surface de 1150 mm^2 en contact avec du PTFE, de l'oxyde d'aluminium ou de l'oxyde de titane séparée par un film d'eau de faible épaisseur est représentée à la Figure IV.24. Pour une distance comprise entre 20 et 200 \AA , l'énergie de van der Waals est positive et diminue en fonction de la distance pour les trois matériaux. À une distance de 20 \AA , l'énergie de van der Waals pour le PTFE est inférieure à celles de l'oxyde de titane et de l'oxyde d'aluminium. En effet, pour de faibles distances, on remarque, qu'une faible constante diélectrique implique une faible énergie de

van der Waals (voir la Figure IV.24). La variation de l'énergie de van der Waals en fonction de la distance prouve que la constante diélectrique du matériau joue un rôle primordial. Cette variation dans le cas du PTFE est conforme aux résultats obtenus par des études antérieures [24].

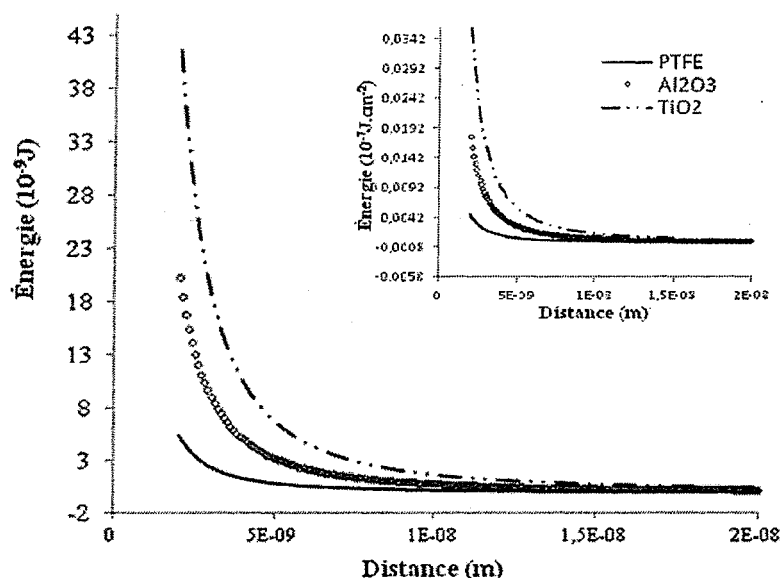


Figure IV.24 : Variation de l'énergie de van der Waals en fonction de la distance.

IV.3.3 Énergie d'une liaison hydrogène

L'ordre et le positionnement de la molécule d'eau à la surface de la glace dépend du type du matériau avec laquelle elle est en contact. Lorsque la goutte d'eau est déposée sur une surface, les interactions sont formées entre le matériau et la goutte. Ces interactions induisent le réarrangement des molécules d'eau à la surface afin de créer une nouvelle

interface équilibrée. L'énergie d'interaction entre la goutte d'eau et la surface des différents matériaux peut être calculée à partir de l'équation (II.21) [124].

Par ailleurs, la Figure IV.25 décrit l'interaction entre la molécule d'eau et l'oxyde de titane, l'oxyde d'aluminium et le PTFE. Selon la structure chimique du PTFE ($-\text{[CF}_2\text{-CF}_2\text{]}_n$) une liaison dite hydrogène est formée entre l'atome électronégatif de fluor et l'atome électropositif d'hydrogène de la molécule d'eau. Dans le cas de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) et l'oxyde de titane (TiO_2), la liaison hydrogène se forme entre un atome hydrogène de la molécule d'eau et un atome d'oxygène de l'oxyde de titane (TiO_2) ou l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), représentée à la Figure IV.25. De plus, dû à l'électronégativité élevée des atomes de fluor du PTFE, une rigidité de la structure du PTFE est observée et induit une contrainte élevée lors du mouillage de la surface [128]. De plus, d'une faible énergie de surface du PTFE découle une faible adhésion de la goutte d'eau. Dans le cas de TiO_2 ou Al_2O_3 , les surfaces sont hydrophiles et l'énergie de surface est importante, permettant ainsi aux molécules d'eau de s'orienter grâce à leur liaison hydrogène. Ainsi, une forte adhésion est alors observée.

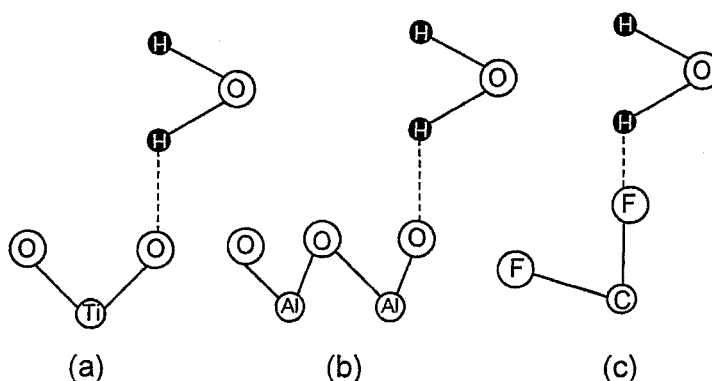


Figure IV.25 : Interaction entre une molécule H_2O et (a) TiO_2 , (b) Al_2O_3 et (c) PTFE.

Conformément à ce qui précède, les mesures de l'angle de contact statique et de l'angle de glissement à température ambiante et à $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ont été effectuées. Comme décrit dans la partie expérimentale, l'angle de contact statique a été mesuré par un goniomètre. Quant à l'angle de glissement, il a été mesuré visuellement. L'énergie d'interaction entre les différents matériaux calculée à partir de l'équation (II.21) est donnée aux Tableaux IV.7 et IV.8. D'après les résultats obtenus, l'angle de contact et l'angle de glissement sont effectivement fortement affectés par le type de matériau et par la structure de sa surface. Un angle de contact élevé et un angle de glissement faible entraînent une petite énergie d'interaction. À température ambiante, l'énergie d'interaction d'une goutte d'eau avec le Téflon[®] lisse est moindre comparativement à celle obtenue pour TiO_2 ou Al_2O_3 . La même tendance a également été observée à $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ces résultats montrent que l'angle de contact statique et l'angle de glissement sont influencés par la température. Ainsi, une diminution de l'angle de contact statique et une augmentation de l'angle de glissement ont été constatées. L'énergie d'interaction obtenue à une température de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ est supérieure à celle obtenue à température ambiante.

Les résultats nous indiquent aussi que l'énergie d'interaction d'une goutte d'eau avec une surface d'aluminium anodisée recouverte de PTFE est relativement inférieure à celle obtenue avec une surface de Téflon[®] lisse. Précisons que la rugosité de la surface joue un rôle important dans la mesure de l'angle de contact et de l'angle de glissement. Sur une surface rugueuse, la goutte repose sur les aspérités de la surface, créant des poches d'air et entraînant une faible interaction entre la goutte et la surface. À $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, la condensation de

l'eau à la surface conduit à une transition du modèle Cassie au modèle Wenzel, entraînant ainsi une baisse de l'angle de contact statique [100-102, 105-106, 115].

Tableau IV.7 : Énergie d'interaction des différentes surfaces à température ambiante.

	Angle de contact (°)	Angle de glissement (°)	Densité de l'énergie d'interaction (10^{-7}Jcm^{-2})	Énergie d'interaction (10^{-6}J)*
TiO ₂	81,70 ± 2,50	39 ± 2,50	15,90	18,30
Al ₂ O ₃	97,30 ± 1,35	35 ± 1,25	16,60	19,10
Téflon® lisse	119,20 ± 1,50	17,20 ± 0,83	10,90	12,54
Al ₂ O ₃ anodisé (90min)/PTFE	154,70 ± 2,70	7 ± 2	9,72	11,20

*Énergie calculée pour une surface de glace de 1150 mm².

Tableau IV.8 : Énergie d'interaction des différentes surfaces à -10 °C.

	Angle de contact (°)	Angle de glissement (°)	Densité de l'énergie d'interaction (10^{-7}Jcm^{-2})	Énergie d'interaction (10^{-6}J)*
TiO ₂	67,90±5,23	48,9±1,83	17,03	19,60
Al ₂ O ₃	85,60 ± 5,85	43,2 ± 1,92	17,85	20,55
Téflon® lisse	101,30 ± 7,70	23,6 ± 1,51	12,05	13,85
Al ₂ O ₃ anodisé (90 min)/PTFE	125.90 ± 3,95	16,6 ± 2,07	11,58	13,32

*Énergie calculée pour une surface de glace de 1150 mm².

Le Tableau IV.9 représente les différentes énergies d'adhérence calculées à température ambiante pour une énergie de surface d'eau de 72,75 mJm⁻² [157]. L'énergie d'adhérence

calculée à -10°C pour une énergie de surface de l'eau, soit $75,76 \text{ mJm}^{-2}$ [152] est beaucoup plus importante que celle obtenue à température ambiante (voir le Tableau IV.10). Soulignons que l'énergie d'adhérence dépend du type et de la structure de la surface du matériau. D'après les quatre Tableaux (IV.8, IV.9, IV.10 et IV.11), l'énergie d'adhérence, nécessaire pour séparer une goutte d'eau d'une surface solide, est beaucoup plus importante que l'énergie d'interaction de la goutte avec la surface du matériau.

Tableau IV.9 : Énergie d'adhérence des différentes surfaces à température ambiante.

	Angle de contact ($^{\circ}$)	Densité de l'énergie d'adhérence (10^{-7} Jcm^{-2})	Énergie d'adhérence (10^{-6} J)*
TiO_2	$81,70 \pm 2,5$	83,25	95,74
Al_2O_3	$97,30 \pm 1,32$	63,50	73,04
Téflon [®] lisse	$119,20 \pm 1,48$	37,28	42,87
Al_2O_3 anodisé (90min)/PTFE	$154,70 \pm 2,7$	6,98	8,02

*Énergie calculée pour une surface de glace de 1150 mm^2 .

Tableau IV.10 : Énergie d'adhérence des différentes surfaces à -10°C .

	Angle de contact ($^{\circ}$)	Densité de l'énergie d'adhérence (10^{-7} Jcm^{-2})	Énergie d'adhérence (10^{-6} J)*
TiO_2	$67,90 \pm 5,23$	104,26	119,90
Al_2O_3	$85,60 \pm 5,85$	81,60	93,85
Téflon [®] lisse	$101,30 \pm 7,67$	60,92	70,05
Al_2O_3 anodisé (90min)/PTFE	$125,90 \pm 3,95$	31,34	36,04

*Énergie calculée pour une surface de glace de 1150 mm^2 .

IV.3.4 Comparaison entre les différentes énergies

Afin de comparer les résultats obtenus théoriquement pour les énergies de type hydrogène et de type van der Waals, nous nous sommes basés sur les mesures effectuées à -10°C . Les valeurs de l'énergie de van der Waals et de l'énergie électrostatique considérées dans nos calculs sont celles obtenues pour une distance d'interaction de 3 \AA , distance à laquelle elles sont présentes (voir la Figure II.10). Pour une surface de glace de 1150 mm^2 , le Tableau IV.11 montre que les différentes énergies dépendent du type de matériau en contact avec la glace. On remarque que l'énergie électrostatique calculée selon le principe de charge image est négative par rapport aux deux autres liaisons (van der Waals et hydrogène). Signalons aussi que, conformément à la théorie, l'énergie hydrogène ainsi obtenue pour les différents matériaux est plus importante que l'énergie de type van der Waals.

Tableau IV.11 : Représentation des différentes énergies pour une surface de glace de 1150 mm^2 .

Énergies	TiO_2	Al_2O_3	Téflon® lisse
Électrostatique (10^{11} J)	-2,36	-2	-0,92
Van der Waals (10^{-6} J)	1,04	0,90	0,24
Hydrogène (10^{-6} J)	19,60	20,55	13,85

IV.4 Conclusion

L'étude des mécanismes d'adhésion de la glace est complexe et il est important de compartimenter les différents paramètres afin de bien saisir leur importance spécifique. La mesure de constante diélectrique des différentes couches d'aluminium anodisées a été effectuée par l'analyse de spectres d'impédance complexes. Les résultats expérimentaux concordent avec les courbes théoriques tracées par simulation de circuits électroniques équivalents des couches denses et poreuses d'alumine. En fait, plus le temps d'anodisation augmente plus le diamètre des pores croît. De plus, du fait de la présence non négligeable d'air dans cette couche poreuse, la capacité de la couche d' Al_2O_3 diminue lorsque le temps d'anodisation augmente. En effet, plus la durée d'anodisation est importante, plus la porosité augmente, ce qui entraîne une baisse de la capacité de la couche d'oxyde. En effet, plus la durée de l'anodisation est longue et plus la porosité augmente, moins forte est la capacité de la couche poreuse. On constate en effet que la constante diélectrique de la couche anodisée est comprise entre celle de l'alumine et celle de l'air et qu'elle varie en fonction du temps d'anodisation. Cette constante diminue lorsque le temps d'anodisation augmente.

À cet effet, l'analyse théorique de l'énergie électrostatique basée sur le principe de charge image prouve que la constante diélectrique du milieu en contact avec la glace joue un rôle primordial dans l'adhésion de la glace. Plus la constante diélectrique est faible, plus l'adhésion est faible. Aussi, les valeurs de l'énergie électrostatique basées sur le principe de charge image pour le PTFE sont deux fois plus faibles que celles obtenues pour l'oxyde d'aluminium. On constate aussi que cette énergie est négative et ne tient pas compte de

l'effet de la température. Or, on sait que ce facteur joue un rôle important dans l'adhérence de la glace sur une surface. De ce fait, suite aux futures recommandations publiées par le groupe de recherche de Petrenko, on peut souligner que la mesure de la force électrostatique basée sur le principe des charges images ne s'applique pas dans notre cas.

Quant à l'énergie de van de Waals, l'analyse théorique basée sur la théorie de Dzyaloshinskii, Lifshitz et Pitaevskii (théorie de DLP) montre qu'en présence d'un film d'eau d'une épaisseur comprise entre 20 et 200 Å, l'énergie de van der Waals décroît et varie en fonction de l'épaisseur du film d'eau. Les calculs effectués à partir de cette version simplifiée de la théorie de DLP permettent de confirmer que l'énergie de van der Waals dans le cas du PTFE en contact avec la glace est deux fois plus faible que celle obtenue dans le cas de l'oxyde d'aluminium dans les mêmes conditions. Cette énergie dépend de la température, de la constante diélectrique des trois milieux et de la distance qui sépare les deux milieux en interaction. Soulignons que la valeur de l'énergie de van der Waals est faible mais cette force demeure toujours présente.

D'autre part, lorsqu'une couche de glace ou une couche d'eau est en contact avec l'oxyde de l'aluminium, l'oxyde de titane ou le PTFE, des liaisons de type hydrogène s'établissent au niveau moléculaire, entre les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau et des atomes fluor du polymère PTFE. Pour l'oxyde d'aluminium ou l'oxyde de titane, les mêmes liaisons s'établissent entre les molécules d'eau et les atomes d'oxygène des oxydes d'aluminium et de titane. Basée sur le principe de formation et de glissement d'une goutte d'eau sur nos différentes surfaces, l'énergie d'interaction reliée principalement à la liaison hydrogène mesurée montre que, à température ambiante et à -10°C , cette énergie dépend

du type de matériau. L'énergie d'interaction est plus faible dans le cas du PTFE que dans les deux autres oxydes. Notons ici que la valeur obtenue pour cette énergie est reliée à la masse de la goutte formée sur la surface, aux degrés de l'angle de contact et de l'angle de glissement, et à la température. Enfin, l'ordre de grandeur de cette énergie est relativement supérieur à l'énergie de van der Waals.

CHAPITRE V

ÉVALUATION DES PROPRIÉTÉS HYDROPHOBES ET GLACIOPHOBES DES DIFFÉRENTS MATÉRIAUX DÉFINIS SELON LEUR COMPOSITION CHIMIQUE ET LEUR MORPHOLOGIE

CHAPITRE V

ÉVALUATION DES PROPRIÉTÉS HYDROPHOBES ET GLACIOPHOBES DES DIFFÉRENTS MATÉRIAUX DÉFINIS SELON LEUR COMPOSITION CHIMIQUE ET LEUR MORPHOLOGIE

V.1 Introduction

Ce chapitre vise essentiellement à présenter des résultats expérimentaux qui ont permis de mesurer l'adhérence de la glace sur différents matériaux. Les valeurs obtenues sont la somme de toutes les forces impliquées dans l'adhérence de la glace : les forces électrostatiques, hydrogène et van der Waals. La première partie du chapitre est consacrée à la présentation des résultats de mesure de l'adhérence de la glace sur des métaux possédant une couche d'oxyde protectrice naturelle. L'influence de la rugosité et de la structure de la glace ont également été abordée. La seconde partie présente les résultats d'évaluation de l'adhérence de la glace en contact avec un polymère hydrophobe, le polytétrafluoroéthylène (PTFE). Les échantillons ont été examinés au microscope électronique à balayage (MEB) afin d'analyser la structure de la surface pour différents temps d'anodisation (ou d'oxydation). L'analyse chimique de la surface a été obtenue par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en mode rasant. Les différents échantillons ont été analysés,

entre autres, en fonction de leurs propriétés hydrophobes et superhydrophobes à température ambiante par un goniomètre, en prenant 5 à 6 mesures de l'angle de contact. L'adhérence de la glace a été évaluée en utilisant une méthode centrifuge (CAT). L'accumulation de la glace a été effectuée, tel que décrite à la partie III.3.3, dans un tunnel réfrigéré où les échantillons ont été fixés à l'extrémité de poutres en aluminium. La glace a été obtenue par pulvérisation de gouttelettes d'eau surfondues. Le poids de la glace, en moyenne, se situait entre 6 et 8 g. Trois échantillons ont été préparés pour chaque temps d'anodisation. La valeur de l'adhérence de la glace correspond à la moyenne des trois mesures obtenues. Les résultats obtenus de la mesure de l'adhérence de la glace sont présentés en contrainte de cisaillement. Un échantillon d'aluminium poli a été utilisé comme référence. La variation de l'adhérence de la glace en fonction des cycles de glaçage et de déglacage a été analysée. Enfin, la durabilité du revêtement est également abordée.

V.2 Mesure de l'adhérence de la glace sur des métaux

Nous avons procédé à une série de mesures d'adhérence de la glace sur différentes surfaces polies et non polies : l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), l'oxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de zirconium (ZrO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO). La rugosité des différents échantillons a été mesurée par un profilomètre. La valeur de la rugosité est estimée à partir de la moyenne quadratique, R_q , donnée en nanomètres. Telle qu'illustrée à la Figure V.1 et pour des conditions d'accumulation citées au Tableau III.2, l'adhérence de la glace dépend de la rugosité du matériau ainsi que de sa constante diélectrique. Par exemple, pour les oxydes de titane, de zinc et de zirconium, la rugosité du premier est deux fois plus grande

que celle des deux autres. Une telle rugosité entraîne une adhérence de la glace beaucoup plus importante que celle obtenue avec les autres oxydes. En fait, comme décrit au paragraphe II.3.6, plus la rugosité de la surface est importante, plus l'adhérence de la glace est grande, en raison de l'ancrage mécanique créé par la dilatation et l'emprisonnement d'eau surfondue et sa congélation subséquente. De surcroît, plus l'énergie de surface augmente, plus l'adhérence est importante. Ces deux phénomènes ont également été démontrés par d'autres travaux [17, 34-35]. Dans la présente expérience, après le détachement de la glace, une rupture 100 % adhésive a été constatée visuellement.

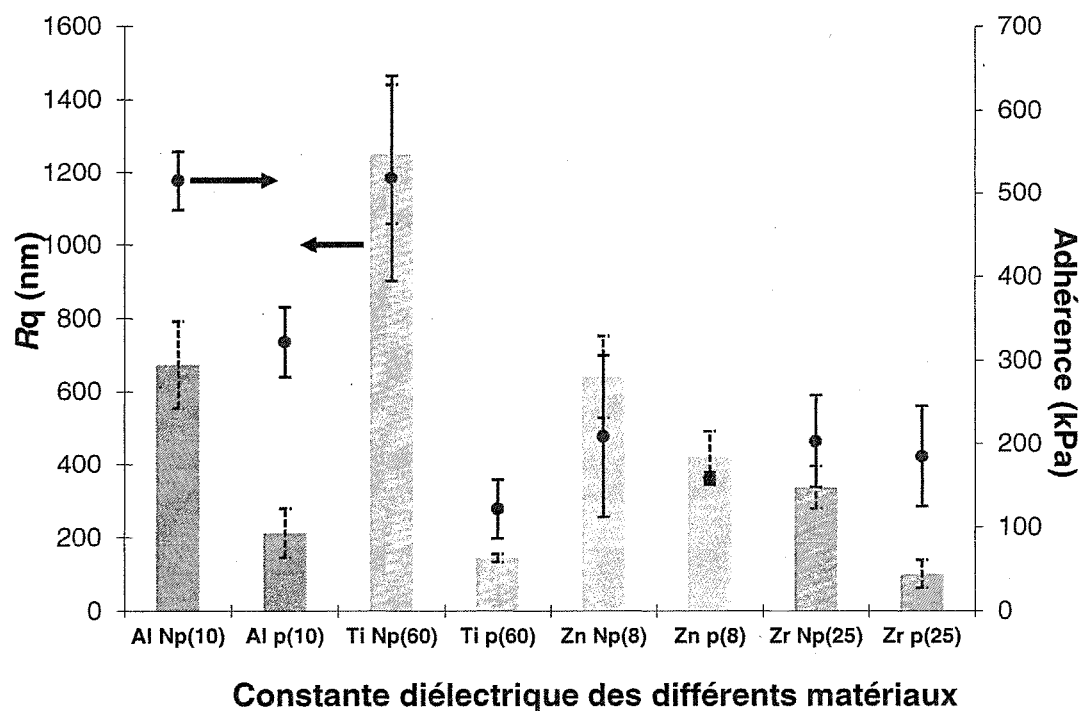


Figure V.1 : Adhérence de la glace sur différents matériaux.

Par ailleurs, les matériaux sélectionnés pour cette étude possèdent chacun une couche d'oxyde protectrice qui leur est propre du point de vue diélectrique. Par exemple, l'oxyde de titane possède une constante diélectrique de 60, tandis que l'oxyde de zinc, l'oxyde de l'aluminium ou l'oxyde de zirconium ont, respectivement, des constantes de 8, 10 et de 25 [137]. Tel que représenté à la Figure V.1, il est difficile d'affirmer l'influence de la permittivité des différents matériaux sur la force d'adhérence de la glace car ces derniers ne possèdent pas la même rugosité.

V.2.1 Variation de l'adhérence de la glace en fonction de la rugosité

Pour explorer l'effet de la rugosité d'une surface sur la force d'adhérence de la glace, l'oxyde de l'aluminium Al_2O_3 en surface de l'AA 6061 a été ciblé dans cette étude. Quatre échantillons d'AA 6061 de rugosité (R_q) variant de 80 à 673 nm ont été sélectionnés. Les résultats expérimentaux ont démontré une augmentation de l'adhérence de la glace en fonction de la rugosité, comme représenté à la Figure V.2. Une réduction de cette adhérence a été constatée lors du polissage des surfaces. L'adhérence de la glace sur une surface d'aluminium polie à rugosité moyenne de 212 nm est similaire à celle obtenue dans la littérature [42, 94].

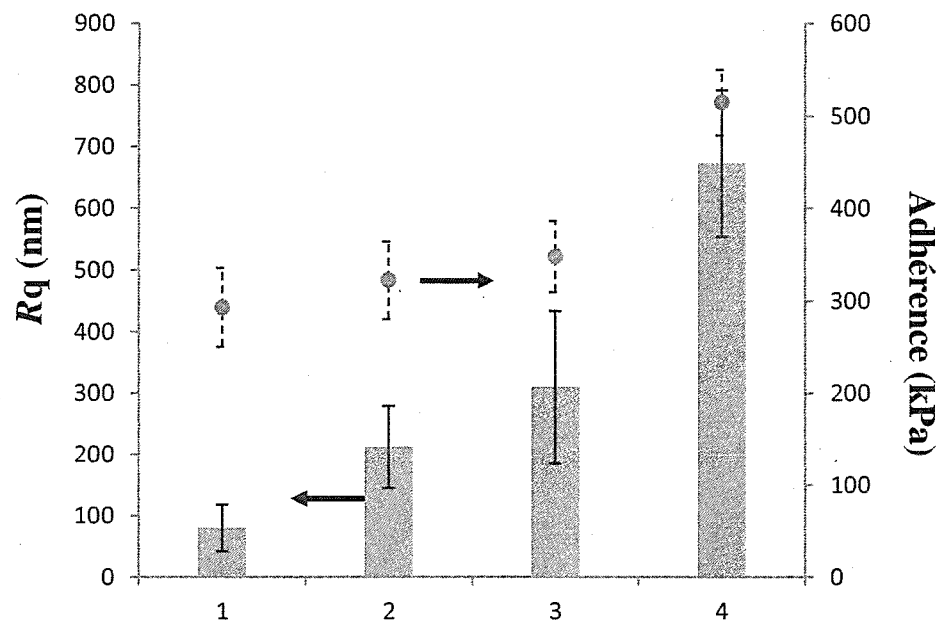


Figure V.2 : Effet de la rugosité sur l'adhérence de la glace sur une surface d'aluminium.

V.2.2 Influence de la structure de la glace

L'influence de la structure de la glace sur sa force d'adhérence a également été analysée. Cette force, sur une surface d'aluminium à -20°C , est de l'ordre de 390 kPa et est plus importante que celle obtenue à -10°C , qui est en moyenne de 322 kPa. Cette variation est due principalement aux différences structurelles de la glace sur les surfaces. La structure de la glace dépend de la température de l'air, de la taille des gouttelettes d'eau, de la vitesse du vent et de la teneur en eau liquide [2, 144]. L'étude révèle qu'une glace accumulée à -10°C présente des bulles d'air dans sa composition (voir la Figure V.3) [144]. Cette étude précise également que la densité des bulles d'air dans la glace atmosphérique diminue avec la diminution de la température et la glace devient de plus en plus opaque lorsque la température décroît. La granulométrie de la glace montre que la taille moyenne des grains

de glace à -10°C est inférieure à 0,5 mm et diminue avec une chute de température. Par contre, une grande quantité de cavités et des microfissures sont visibles dans la structure d'une glace accumulée à -20°C (voir la Figure V.3) [144]. La présence de ces cavités est attribuée à la rapidité de la vitesse de congélation des gouttelettes d'eau, qui empêche de remplir les espaces entre les grains. L'étude souligne aussi que la couche primaire de la glace accumulée à -20°C , qui est en contact avec de l'aluminium, contient des petits grains et ne comprend pas de cavités. Ceci est causé par le transfert thermique rapide entre la surface d'aluminium et les gouttelettes d'eau, qui provoque une forte adhésion de la glace sur la surface d'aluminium [144].

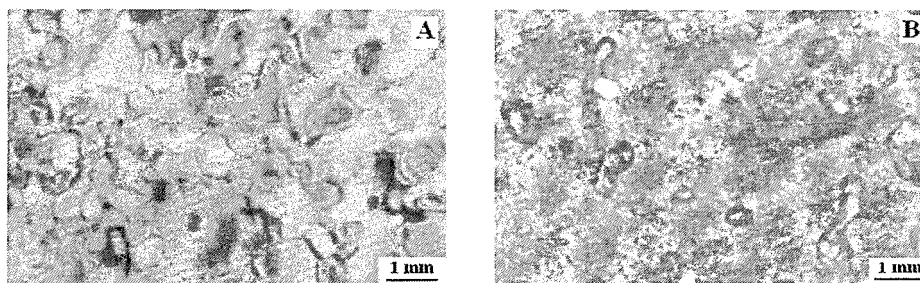


Figure V.3 : Structure d'une glace accumulée à (A) -10°C et (B) -20°C [144].

V.3 Mesure de l'adhérence de la glace sur un polymère

Un polymère largement utilisé dans diverses industries, le PTFE a été choisi afin d'analyser le rôle de sa constante diélectrique et de sa morphologie sur l'adhérence de la glace. Le PTFE a non seulement l'avantage d'être facile à produire et à obtenir, mais il peut également être déposé sur des surfaces en aluminium exposées aux intempéries pour

diminuer l'adhérence de la glace. À cette fin, les faibles énergies de surface et la constante diélectrique de ce polymère en font un excellent candidat. Les résultats publiés antérieurement ont confirmé qu'une très faible adhérence de la glace a été observée sur des revêtements en PTFE imprégnés sur des surfaces en aluminium anodisées [37]. Tel que décrit à la section IV.2.1, après l'anodisation, la structure de la surface est complètement différente de celle d'une surface d'oxyde d'aluminium non traitée, du fait de l'importance de sa porosité [102, 107, 158]. Ces structures dépendent du temps d'anodisation des surfaces. Le nombre et le diamètre des pores ainsi que l'épaisseur de la couche d'oxyde augmentent avec le temps d'anodisation.

V.3.1 Morphologie d'une surface anodisée après imprégnation du PTFE

Tel qu'illustrée aux Figures V.4 à V.7, et pour les conditions d'anodisation citées au paragraphe III.1.3, la morphologie de la surface est complètement différente de celle d'une couche d'oxyde d'aluminium anodisée (voir la partie IV.2.1).

Pour une surface anodisée et recouverte de PTFE, la porosité de la surface a été presque totalement remplacée par la rugosité. La topographie des surfaces montre que le revêtement en PTFE occupe la majorité de la surface [37, 102] et que seuls quelques pores y apparaissent. Pour une anodisation de 20 minutes, une faible rugosité a été observée, comparativement aux autres temps d'anodisation. Pour 32 minutes, la texture du revêtement est plus fine par rapport aux autres surfaces.

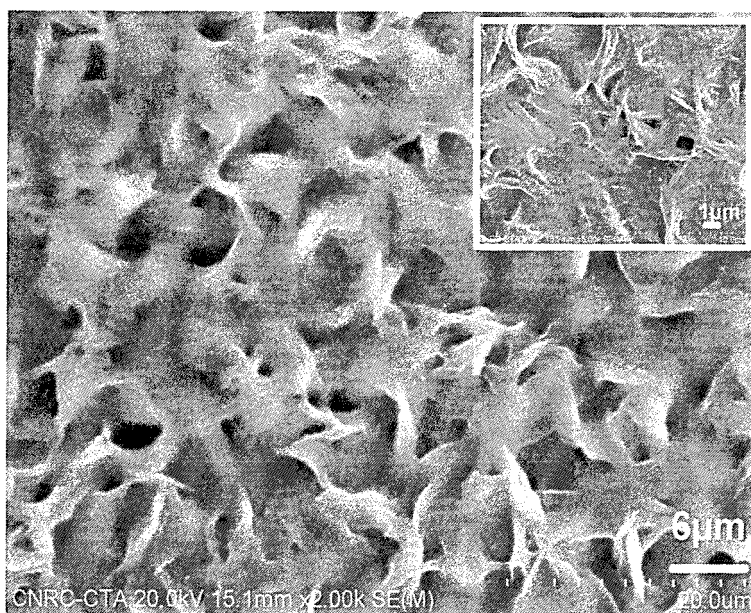


Figure V.4 : Images prises par MEB de revêtements de PTFE déposés sur une surface d'aluminium anodisée pendant 20 minutes.

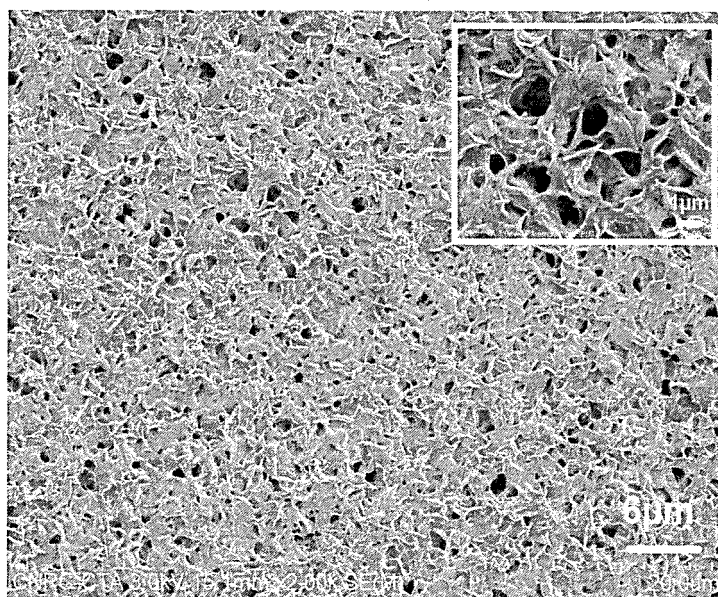


Figure V.5 : Images prises par MEB de revêtements de PTFE déposés sur une surface d'aluminium anodisée pendant 32 minutes.

Pour des temps d'anodisation de 60 et de 90 minutes, la surface devient plus rugueuse. Au bout de 90 minutes, le revêtement en PTFE recouvre la majorité de la surface, remplissant ainsi tous les pores. En outre, un faible pourcentage des pores apparaît à la surface. La texture du revêtement en PTFE est plus effilée.

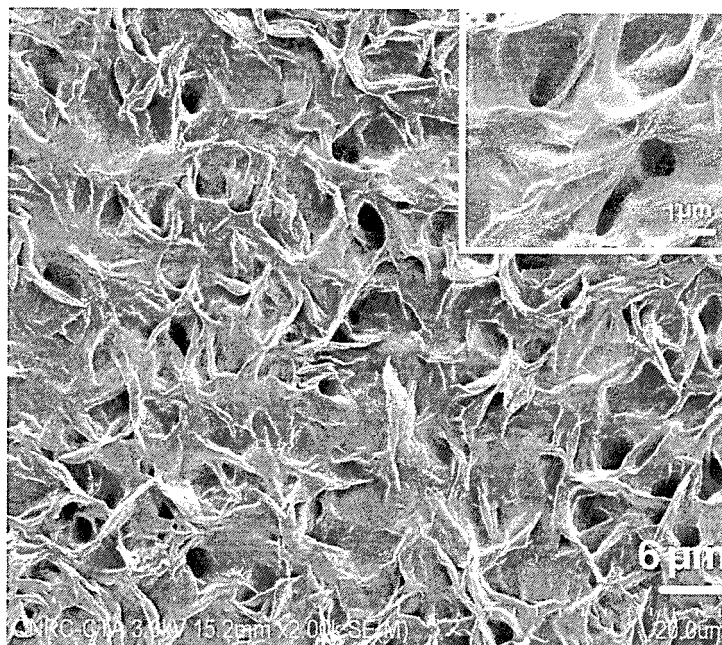


Figure V.6 : Images prises par MEB de revêtements de PTFE déposés sur une surface d'aluminium anodisée pendant 60 minutes.

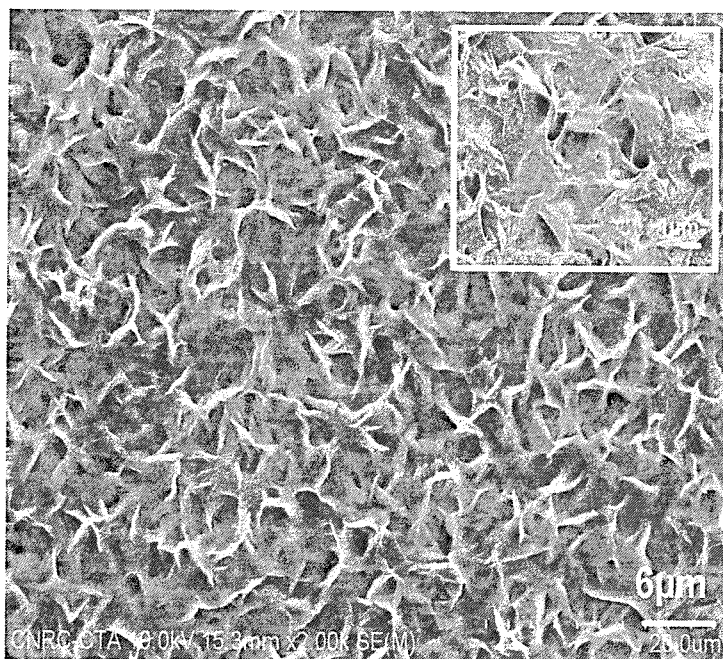


Figure V.7 : Images prises par MEB de revêtements de PTFE déposés sur une surface d'aluminium anodisée pendant 90 minutes.

V.3.2 Analyse chimique de la surface par le biais du FTIR

La Figure V.8 montre le spectre de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de deux surfaces anodisées (pendant 20 et 32 minutes) recouvertes d'une couche de PTFE. À température ambiante, et pour une gamme de longueurs d'ondes comprises entre 450 et 4000 cm^{-1} , le spectre du FTIR montre deux pics, soit à 526 et à 644 cm^{-1} , correspondant respectivement au « well-helix reversals » du PTFE et aux vibrations de basculement du CF_2 [159-160]. Un autre pic a été observé à 556 cm^{-1} , correspondant au mode de basculement du CF_2 . D'autres bandes d'absorption des groupes CF_2 ont également été observées à des longueurs d'onde de 1148 et de 1180 cm^{-1} , correspondant aux vibrations causées par l'étirement asymétrique. À 1263 cm^{-1} , une vibration liée à

l'étirement asymétrique du CF_2 a aussi été dépistée. Une faible absorption a été remarquée dans le spectre A à une longueur d'onde de 979 cm^{-1} . Celle-ci est attribuée au mode d'étirement du CF_3 [159-160]. Les résultats obtenus confirment la présence d'une structure chimique associée au PTFE dans le revêtement à la surface des échantillons d'aluminiums anodisés.

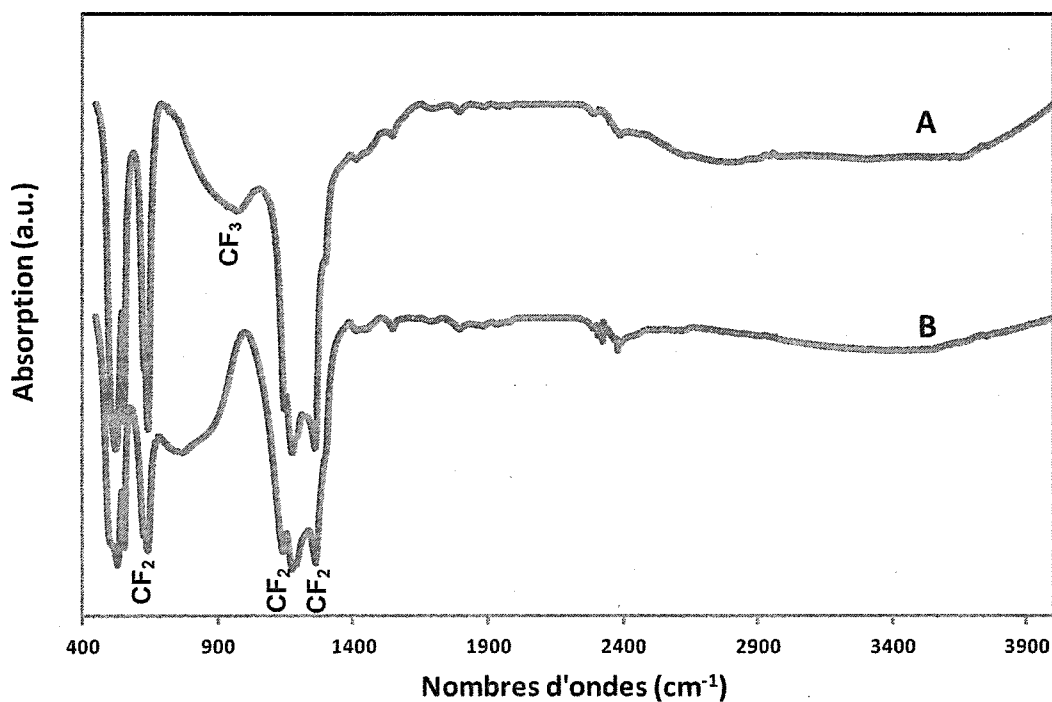


Figure V.8 : Spectre du FTIR d'une couche de PTFE déposée sur deux surfaces d'aluminium anodisées pour des périodes de (A) 20 et (B) 32 minutes.

Une analyse a été effectuée par spectrométrie de photoélectrons induits par rayon X (XPS) sur une surface d'aluminium anodisée recouverte d'une couche de Téflon®. Tel qu'illustré à la Figure V.9, l'analyse de l'échantillon après érosion ionique a clairement

prouvé l'existence des liaisons de type C1s et F1s, correspondant à des énergies respectives de 290 eV et de 690 eV [161-162].

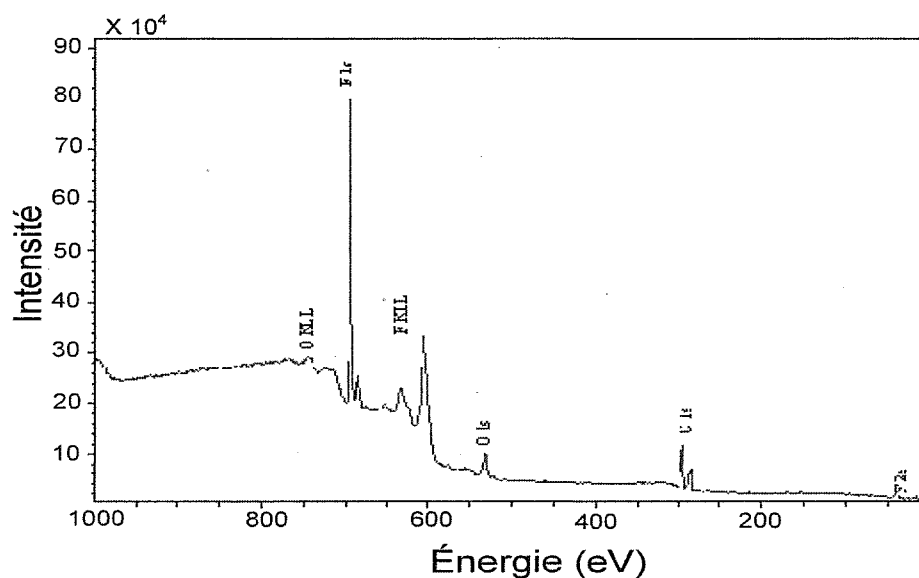


Figure V.9 : Spectre du XPS du PTFE déposé sur une surface d'aluminium.

En effet, un agrandissement de la zone d'énergie comprise entre 270 et 310 eV montre explicitement la présence de deux pics correspondant aux liaisons de type C1s (voir la Figure V.10). Le premier pic à 295,8 eV indique la présence des liaisons de type C-F. Quant au second pic, il est attribué aux liaisons de type C-C, correspondant à une énergie de 285,1 eV [161-162]. Les résultats de cette étude permettent de confirmer l'existence du Téflon® à la surface de l'oxyde d'aluminium anodisée [37].

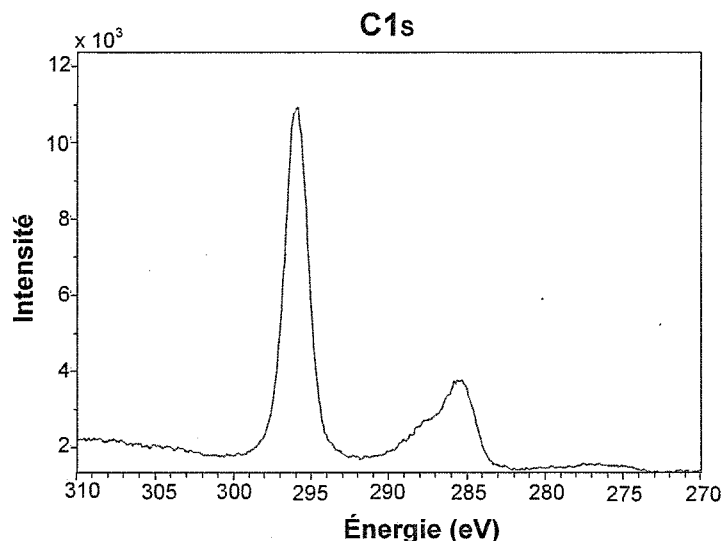


Figure V.10 : Spectre du XPS représentant les deux pics liés aux énergies de type C1s.

V.3.3 Propriétés hydrophobes des surfaces

Les résultats expérimentaux liés aux mesures de l'angle de contact statique à température ambiante montrent que plus le temps d'anodisation est élevé, plus les surfaces sont hydrophiles en absence du revêtement en PTFE (voir le Tableau V.1). Ceci peut être expliqué par l'effet capillaire dû à l'infiltration et l'imbibition de la goutte d'eau en présence des nanotubes [111-163]. Dans ce cas, la vitesse de propagation de la goutte à la surface dépend du temps d'anodisation. Toutefois, en présence du revêtement de PTFE, la surface devient de plus en plus hydrophobe, voire même superhydrophobe lorsque l'anodisation est de 32, 60 et 90 minutes. Les angles de contact statiques mesurés pour les différents échantillons anodisés recouverts de PTFE sont supérieurs à celui obtenu pour une surface plane en Téflon[®] (CA = 118°) [164]. En fait, pour des durées d'anodisation de 32,

60 et 90 minutes, les valeurs de l'angle de contact statique obtenues sont comprises dans le même intervalle d'erreur. Seul le revêtement en PTFE anodisé pendant 20 minutes présente des propriétés hydrophobes inférieures à celles des trois autres. Ces résultats concordent avec les images obtenues par MEB où une surface anodisée pendant 20 minutes ayant une faible porosité (voir la Figure IV.2) comparativement aux autres surfaces (voir les Figures IV.3, IV.4 et IV.5) est observée. La même analyse a été accomplie sur un échantillon imprégné de PTFE après avoir été anodisé pendant 20 minutes. Cet échantillon présente une faible rugosité (voir la Figure V.4) par rapport aux autres surfaces (voir les Figures V.5 à V.7).

Tableau V.1 : Angle de contact statique avant et après le dépôt du PTFE.

Temps (min)	CA (°) Avant le dépôt du PTFE	CA (°) Après le dépôt du PTFE
20	$61 \pm 3,7$	$147,4 \pm 2,2$
32	$37 \pm 6,6$	$151,7 \pm 1,9$
60	$24 \pm 2,2$	$152,5 \pm 1,3$
90	$17 \pm 1,3$	$154,7 \pm 2,7$

V.3.4 Variation de l'angle de contact statique en fonction de la température

Afin d'étudier l'hydrophobicité, des mesures statiques de l'angle de contact ont été effectuées sur une surface d'aluminium anodisée pendant 20 minutes recouverte d'une couche de PTFE. Pour ce faire, l'échantillon a été placé dans une chambre Peltier à

température contrôlée. Une fois la température désirée atteinte et après une période de stabilisation de 15 minutes, l'échantillon a perdu quelques degrés de son angle de contact statique, tel que le montrent les résultats rapportés à la Figure V.11. L'angle de contact statique a diminué en fonction de la température. Cette perte de la superhydrophobicité s'expliquerait par une condensation de l'eau, comme suggéré dans des études antérieures [100, 114-115, 165]. En réalité, la couche d'eau condensée en contact avec la surface de l'échantillon facilite la pénétration de l'eau liquide dans les intervalles d'air de la surface rugueuse. Ainsi, une perte de la superhydrophobicité se produit par la transition du modèle Cassie à celui de Wenzel [100-102, 115, 165].

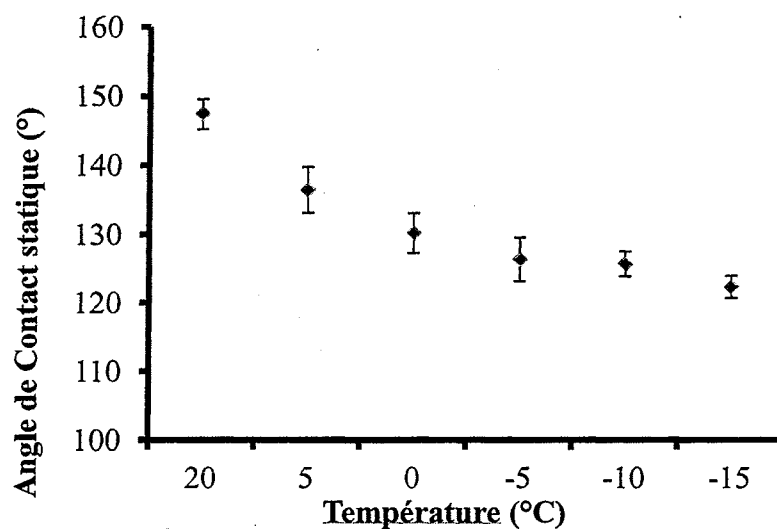


Figure V.11 : Variation de l'angle de contact statique en fonction de la température d'une surface d'aluminium anodisée pendant 20 minutes et recouverte d'une couche de PTFE.

Le processus de congélation de la goutte d'eau commence à l'interface entre la goutte d'eau et l'échantillon, puis progresse vers le sommet de la goutte. Ceci est dû au transfert de chaleur entre la goutte et l'échantillon (voir la Figure V.12).

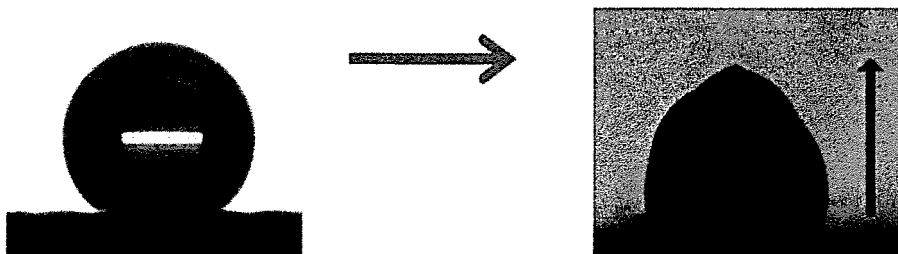


Figure V.12 : Processus de congélation de la goutte à basse température.

V.4 Variation de l'adhérence de la glace, de l'angle de contact statique en fonction du nombre de cycles de glaçage/déglaçage

Afin d'évaluer l'influence du nombre de cycles de glaçage/déglaçage sur l'efficacité du revêtement, l'adhérence de la glace et l'angle de contact statique ont été mesurées pour 15 cycles. Pour chacun d'entre eux, une moyenne de trois valeurs a été considérée. Tel que représenté aux Figures V.13, V.14, V.15 et V.16, en général, les échantillons perdent progressivement leurs propriétés hydrophobes et glaciophobes lorsque le nombre de cycles de glaçage/déglaçage augmente. À titre de comparaison, l'adhérence de la glace d'une surface d'aluminium polie est de l'ordre de 322 kPa pour une rugosité moyenne de 212 nm, avec un angle de contact de 88° [158]. Les propriétés hydrophobes et glaciophobes les plus faibles ont été observées pour un temps d'anodisation de 20 minutes. Comme la glace est formée à partir de pulvérisation de gouttelettes d'eau surfondues, la présence de pores et de

larges aspérités peuvent faciliter la pénétration des gouttelettes d'eau dans le revêtement rugueux, menant ainsi à une forte adhérence de la glace en comparaison aux trois autres échantillons, anodisés pendant 32, 60 et 90 minutes. Cette augmentation de l'adhérence est associée à la largeur de la zone de contact entre l'échantillon et la glace après plusieurs cycles de glaçage/déglaçage [30-32, 105-106].

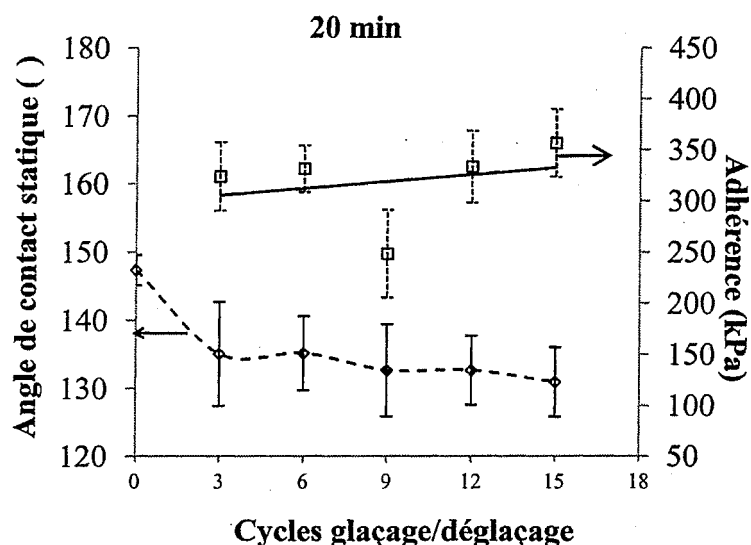


Figure V.13 : Mesures de l'adhérence de la glace et de l'angle statique de contact sur un échantillon d'aluminium anodisé pendant 20 et recouvert d'une couche de PTFE.

D'autre part, une faible adhérence de la glace est obtenue pour un temps d'anodisation de 90 minutes. Selon les images du MEB (Figure V.7), un faible pourcentage de pores et une rugosité importante ont été obtenus par rapport aux autres échantillons (20, 32 et 60 minutes d'anodisation). Cette topographie de surface confirme qu'une rugosité importante implique une faible adhérence de la glace. Dans ce cas, le pourcentage de l'air emprisonné à l'interface entre le matériau et la glace est plus important que pour les autres échantillons.

Ces observations concordent avec d'autres mesures de la force d'adhérence de la glace sur différentes surfaces rugueuses [30-31, 107].

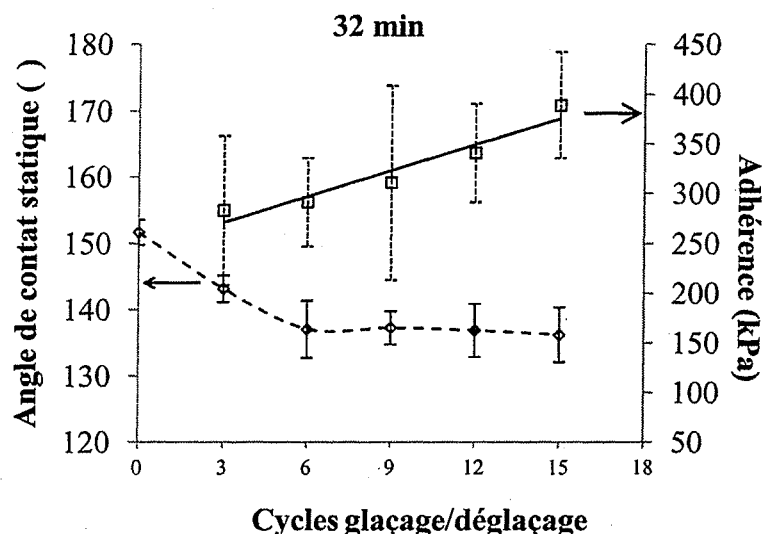


Figure V.14 : Mesures de l'adhérence de la glace et de l'angle de contact statique sur un échantillon d'aluminium anodisé pendant 32 minutes et recouvert d'une couche de PTFE.

Par ailleurs, les résultats des mesures de l'angle de contact démontrent que ces valeurs diminuent lorsque le nombre de cycles de glaçage/déglaçage augmente. En outre, une forte corrélation entre la force d'adhésion de la glace et l'angle de contact a été observée, dévoilant ainsi que l'angle de contact diminue avec l'augmentation de la force. Par conséquent, au cours du cycle de glaçage/déglaçage, la surface perd sa morphologie initiale et des dommages causés par l'expansion de l'eau à la surface de l'échantillon durant la congélation se produisent. En effet, des dommages graduels au niveau de la rugosité de surface ont été observés progressivement avec l'augmentation du nombre de cycles de glaçage/déglaçage. Dans la présente étude, les aspérités de la surface rugueuse de

l'échantillon ont été endommagées ou brisées lors du cycle de glaçage/déglaçage. On a aussi noté la présence de fissures à la surface. Un détachement du revêtement dans quelques zones de la surface a également été constaté après 15 cycles de glaçage/déglaçage, comme détaillé au paragraphe V.5.

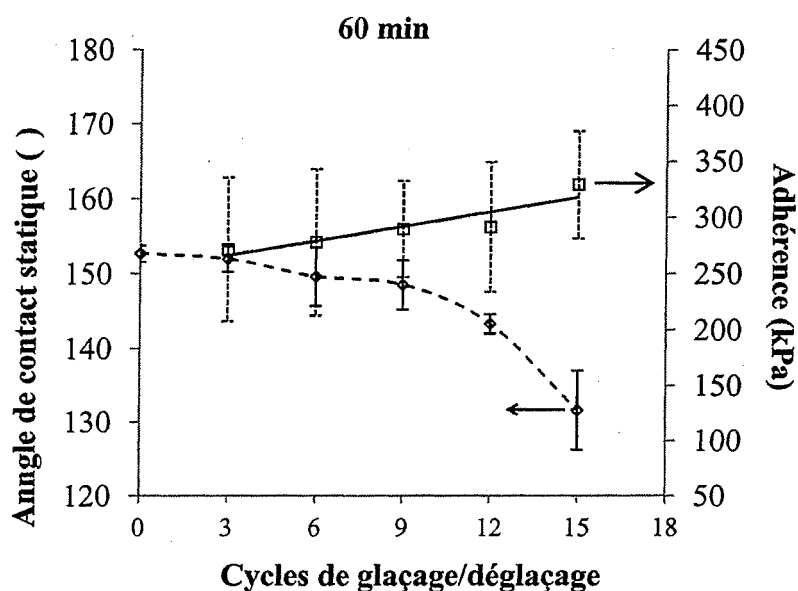


Figure V.15 : Mesures de l'adhérence de la glace et de l'angle de contact statique sur un échantillon d'aluminium anodisé pendant 60 minutes et recouvert d'une couche de PTFE.

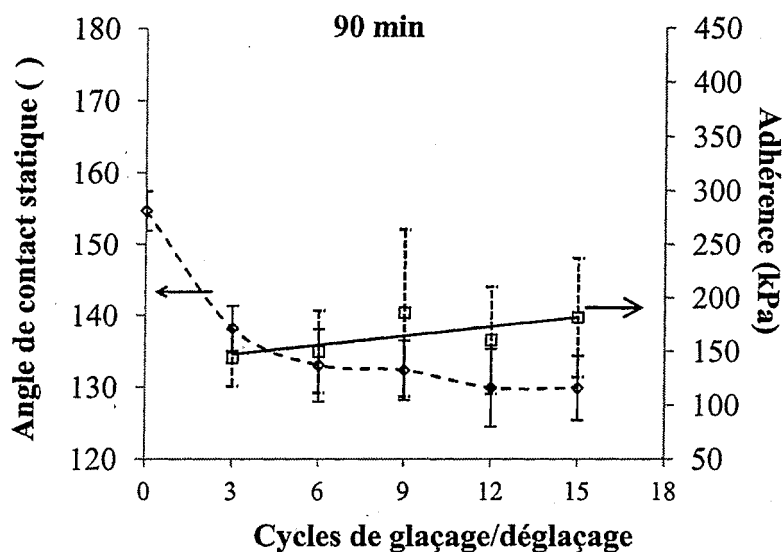


Figure V.16 : Mesures de l'adhérence de la glace et de l'angle de contact statique sur un échantillon d'aluminium anodisé pendant 90 minutes et recouvert d'une couche de PTFE.

De surcroît, la mesure de l'angle de contact pour les différents échantillons est supérieure à celle d'une surface lisse de Téflon® ($CA = 118^\circ$) [164]. Selon les résultats obtenus, pour les échantillons anodisés pendant 20, 32 et 90 minutes, une réduction importante de l'angle de contact statique a été observée avant et après le premier cycle de glaçage/déglaçage (3°). Dans le cas de l'échantillon anodisé pendant 60 minutes, une légère diminution de cet angle a été relevée. Pour les autres cycles (6° , 9° , 12° , et 15°), une légère baisse de l'angle de contact statique est visible pour les échantillons anodisés pendant 20, 32 et 90 minutes. Toutefois, dans le cas de l'échantillon anodisé pendant 60 minutes, une diminution importante de l'angle de contact a été observée. Ainsi, les résultats obtenus montrent que les échantillons demeurent très hydrophobes même après plusieurs cycles de glaçage/déglaçage $CAs > 130^\circ$.

Dans un même ordre d'idées, la variation des angles de contact statique et d'hystérésis sur une surface d'aluminium anodisée pendant 60 minutes et recouverte du PTFE en fonction du nombre de cycles de glaçage/déglaçage est présentée à la Figure V.17. Tel que mentionné à la section II.2.2, la mesure de l'angle de contact d'hystérésis permet de décrire l'aptitude d'une goutte d'eau à coller ou à glisser sur une surface. Cet angle est défini par la différence entre l'angle d'avance et l'angle de recul et est obtenu lors du mouvement d'une goutte d'eau sur une surface dans une direction donnée. Les résultats expérimentaux montrent clairement qu'en présence d'un faible angle d'hystérésis et d'un angle de contact statique élevé, une surface composite est formée entre la surface d'aluminium anodisée recouverte de PTFE et la goutte d'eau (modèle Cassie). Cependant, après 15 cycles de glaçage/déglaçage, une croissance de l'angle de contact hystérésis et une diminution de l'angle de contact sont observées en raison de la transition du modèle Cassie au modèle Wenzel [100-102, 105-106, 115]. Ce comportement peut être expliqué par le changement de la morphologie de la surface au cours des cycles de glaçage/déglaçage. Signalons aussi qu'après 15 cycles de glaçage/déglaçage, la goutte d'eau roule sur la surface nanostructurée de l'aluminium anodisée et recouverte de PTFE.

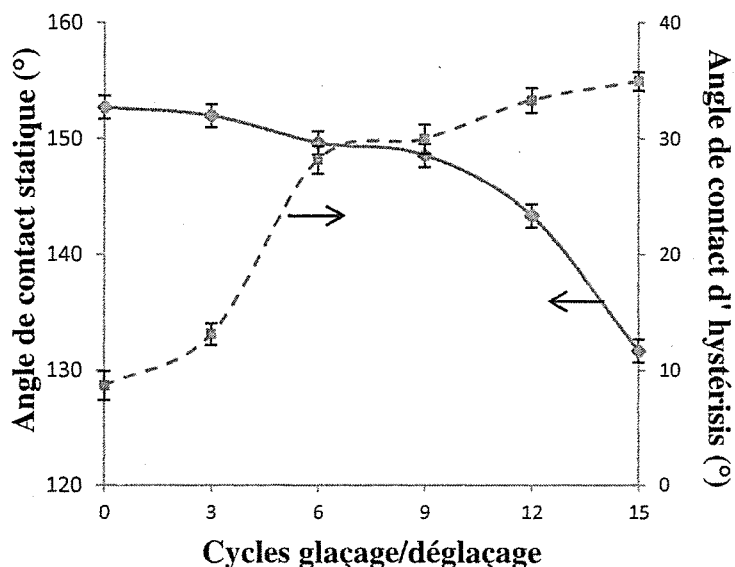


Figure V.17 : Variation de l'angle de contact statique et de l'angle de contact d'hystérésis sur une surface d'aluminium anodisée pendant 60 minutes et recouverte du PTFE en fonction du nombre de cycles de glaçage/déglaçage.

V.5 Durabilité des revêtements en PTFE

Après avoir mesuré l'adhérence de la glace, la topographie des surfaces a été analysée par MEB. Les images révèlent que le revêtement en PTFE est toujours présent et prouvent ainsi qu'il résiste à de multiples cycles de glaçage/déglaçage. Après 15 cycles de glaçage/déglaçage, quelques fissures ont été observées sur les aspérités de l'échantillon anodisé pendant 20 minutes (Figure V.18). Après 32 minutes d'anodisation, les surfaces ont été fissurées et leur revêtement s'est partiellement détaché (Figure V.19).

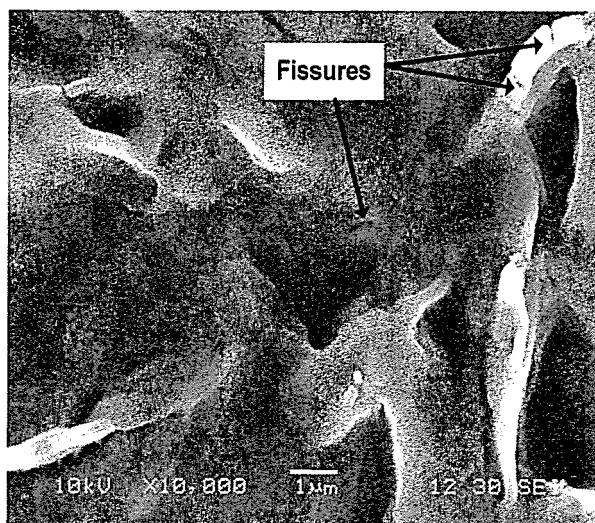


Figure V.18 : Topographie de la surface d'aluminium anodisée pendant 20 minutes et recouverte de PTFE, après 15 cycles de glaçage/déglaçage.

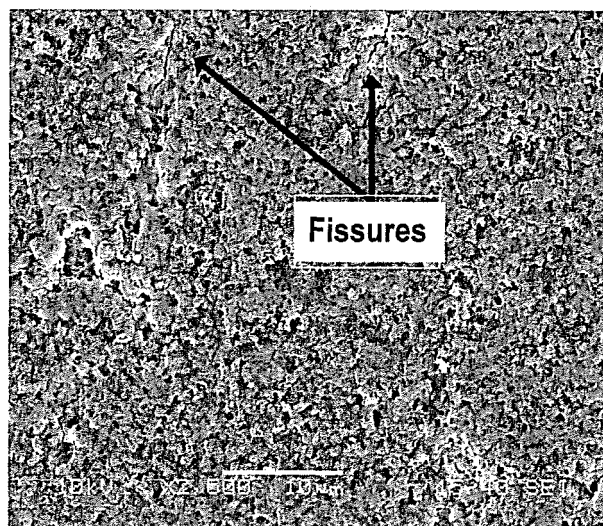


Figure V.19 : Topographie de la surface d'aluminium anodisée pendant 32 minutes et recouverte de PTFE, après 15 cycles de glaçage/déglaçage.

Par ailleurs, dans le cas des surfaces anodisées pendant 60 minutes, (Figure V.20), certains pores associés au processus d'anodisation apparaissent à la surface. La texture du

revêtement n'a pas été beaucoup modifiée par rapport à celle obtenue avant le cycle de glaçage/déglaçage. Après 90 minutes d'anodisation, la morphologie de la surface a changé et une partie du revêtement s'est détaché de la surface (Figure V.21). Cependant, même après 15 cycles de glaçage/déglaçage, les pores associés à l'anodisation ne sont pas visibles, ce qui explique que les dommages produits n'étaient que superficiels.

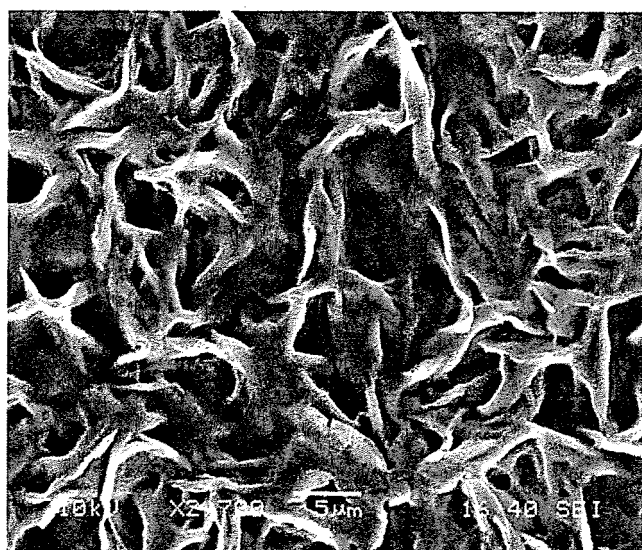


Figure V.20 : Topographie de la surface d'aluminium anodisée pendant 60 minutes et recouverte de PTFE, après 15 cycles de glaçage/déglaçage.

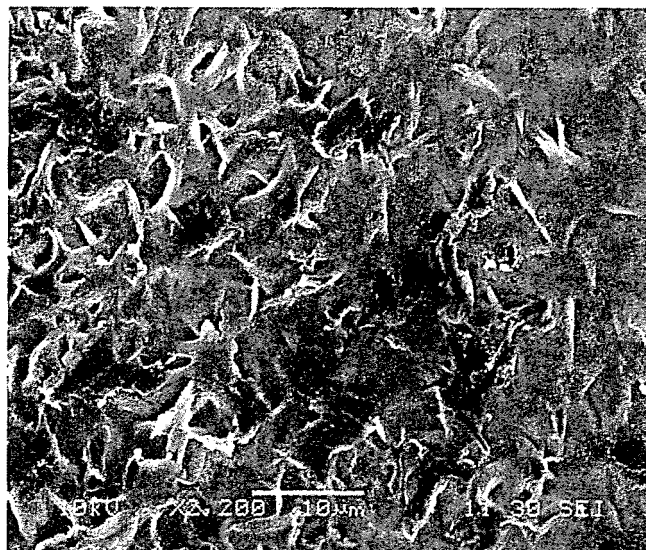


Figure V.21 : Topographie de la surface d'aluminium anodisée pendant 90 minutes et recouverte de PTFE, après 15 cycles de glaçage/déglaçage.

V.6 Analyse chimique de la surface après les cycles de glaçage/déglaçage

Après 15 cycles de glaçage/déglaçage, une analyse chimique utilisant le FTIR a été effectuée à température ambiante sur un échantillon d'aluminium anodisé pendant 20 minutes et recouvert d'une couche de PTFE. Pour une gamme comprise entre 450 et 4000 cm^{-1} de longueurs d'ondes, comme représenté à la Figure V.22, aucune différence n'a été observée au niveau des pics représentant différentes bandes d'absorption. La présence des bandes d'absorption des groupes CF_2 et CF_3 confirme l'existence du PTFE dans la structure chimique du revêtement à la surface de l'échantillon même après 15 cycles de glaçage/déglaçage.

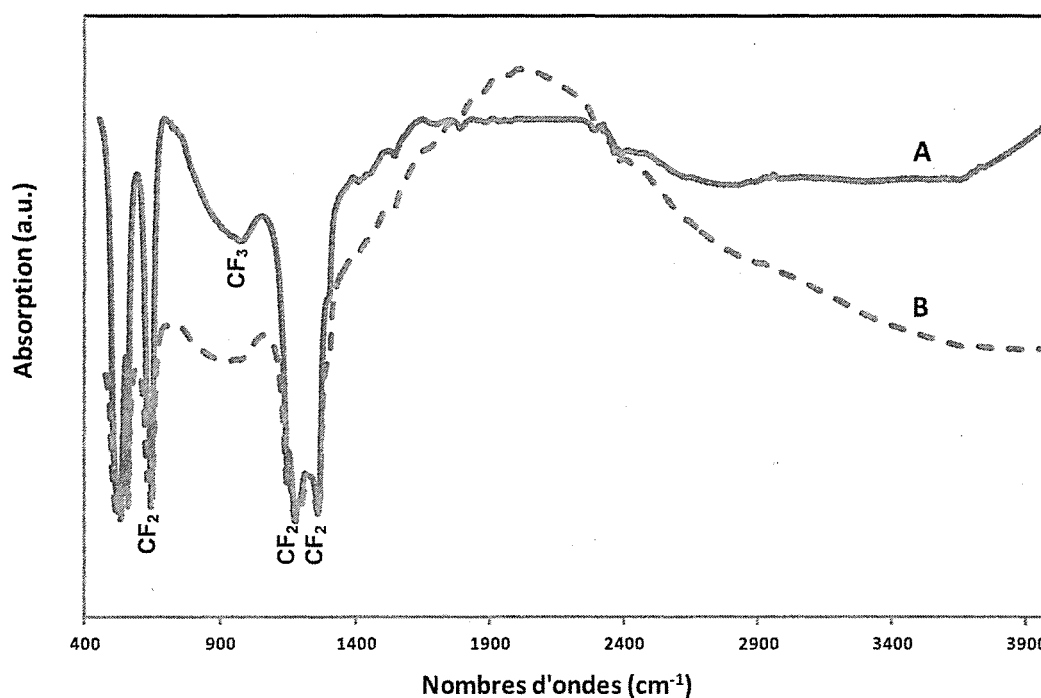


Figure V.22 : Spectre du FTIR d'une couche de PTFE déposée sur une surface d'aluminium anodisé pour une période de 20 minutes (A) avant, et (B) après les cycles de glaçage/déglaçage.

V.7 Conclusion

Dans la présente étude, les mesures de la force d'adhérence de la glace sur différents métaux à différentes rugosités possédant une couche d'oxyde fine protectrice ont été prises par le biais d'une centrifugeuse à vitesse variable (CAT : *Centrifuge Adhesion Test*). La valeur de la force d'adhérence obtenue est la somme de toutes les forces (électrostatiques, hydrogène et van der Waals) impliquées dans l'adhésion de la glace. Les résultats expérimentaux montrent une forte corrélation entre la force d'adhérence de la glace et la

constante diélectrique du matériau. Plus la constante diélectrique est importante, plus la force d'adhérence de la glace est importante. La rugosité, ainsi que la porosité de la surface en contact avec la glace a une influence sur la force d'adhérence de celle-ci. Les résultats expérimentaux montrent que pour les oxydes sélectionnés dans cette étude, une rugosité importante entraîne une forte adhérence de la glace. Ceci est dû principalement à l'ancrage mécanique créé par dilatation et par l'emprisonnement d'eau surfondue lors de sa congélation. Cependant, un polissage des surfaces des différents matériaux a montré une réduction importante de la force d'adhérence de la glace sur ces surfaces. Les résultats expérimentaux ont également prouvé que l'adhérence de la glace dépend de la température.

D'autres mesures de la force d'adhérence de la glace ont été effectuées sur différentes surfaces d'aluminium anodisées recouvertes de Téflon®. Généralement, les résultats expérimentaux montrent que les surfaces nanostructurées présentent une très bonne résistance aux cycles de glace/déglaçage tout en conservant de faibles adhérences de la glace. Les revêtements de PTFE les plus hydrophobes et glaciophobes ont été ceux déposés sur des surfaces d'aluminium anodisées pour une durée de 90 minutes. Nos résultats ont montré que plus la surface de l'alliage d'aluminium recouverte par du PTFE est rugueuse ou effilée, plus la force d'adhérence de la glace est faible. Cette faible adhérence est également attribuée à la constante diélectrique et l'énergie de surface faibles du Téflon®.

CHAPITRE VI

**CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET
RECOMMANDATIONS**

CHAPITRE VI CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET RECOMMANDATIONS

VI.1 Conclusions générales

Cette recherche, entreprise dans le cadre d'une thèse de doctorat, a permis de décrire différents mécanismes responsables de l'adhésion de la glace sur diverses surfaces. L'étude de ces mécanismes est complexe et il est important de connaître le rôle de chaque paramètre afin de bien saisir leur importance spécifique. L'intérêt de cette étude repose sur l'amélioration des connaissances sur le phénomène et s'intéressera particulièrement à l'évaluation des différentes forces mises en jeu à l'interface glace/substrat lors d'un contact entre la glace et une surface solide. Dans la présente étude, effectuée au sein de la chaire CIGELE/INGIVRE de l'UQAC, des matériaux présentant différentes constantes diélectriques et morphologies, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de titane et le PTFE, ont été choisis afin de bien mettre en évidence les mécanismes de l'adhésion de la glace à leur surface. Cette étude a montré clairement que le processus d'adhésion de la glace à une surface ne repose pas sur un seul mécanisme.

Ces mécanismes mettent principalement en jeu trois forces :

1) la force électrostatique : l'analyse théorique de l'énergie électrostatique basée sur le principe de charge image montre que la constante diélectrique du milieu en contact avec la glace joue un rôle primordial dans l'adhésion de la glace. Les résultats obtenus montrent que :

- plus la constante diélectrique est faible, plus l'énergie électrostatique est faible;
- que l'énergie électrostatique mesurée pour le PTFE est deux fois plus faible que celle mesurée pour l'oxyde de l'aluminium;
- que l'énergie ne tient pas compte de l'effet de la température, alors que ce facteur joue un rôle important dans l'adhérence de la glace sur une surface;

2) les forces de van der Waals : l'analyse théorique de l'énergie de van der Waals basée sur la théorie de Dzyaloshinskii, Lifshitz et Pitaevskii (théorie de DLP) montre qu'en présence d'un film d'eau d'une épaisseur comprise entre 20 Å et 200 Å :

- l'énergie de van der Waals est décroissante et varie en fonction de l'épaisseur du film d'eau;
- l'énergie, pour le PTFE en contact avec la glace, est deux fois plus faible que celle de l'oxyde d'aluminium en contact avec la glace;
- l'énergie dépend de la température, de la constante diélectrique des trois milieux et de la distance qui sépare les deux milieux en interaction;
- l'énergie de van der Waals est faible, mais elle demeure toujours présente;

3) la liaison hydrogène : lorsqu'une couche de glace ou une couche d'eau est en contact avec l'oxyde de l'aluminium, l'oxyde de titane ou le PTFE, des liaisons de type hydrogène s'établissent d'un point de vue moléculaire :

- entre les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau et des atomes fluor du PTFE;
- entre les molécules d'eau et les atomes d'oxygène des oxydes d'aluminium et de titane;
- cette énergie est plus faible dans le cas du PTFE que dans les deux autres oxydes, dépendant du type de matériau;
- la valeur de cette énergie est reliée à la masse de la goutte formée sur la surface, aux degrés de l'angle de contact et de l'angle de glissement et à la température;
- l'ordre de grandeur de cette énergie est relativement supérieur à celle de type de van der Waals.

D'autres facteurs peuvent influencer la force ou l'énergie d'adhésion de la glace sans que ces facteurs soient reliés aux forces intermoléculaires. Ainsi, l'influence de la morphologie de surface du matériau en contact avec la glace est très importante. À partir des résultats obtenus, on constate que :

- dans le cas des oxydes d'aluminium, de titane, de zirconium et de zinc, un polissage de la surface a permis de réduire l'adhérence de la glace;
- dans le cas d'une surface recouverte de PTFE, une différence de force d'adhérence a été remarquée pour le même type de surface;

- dans ces deux cas, cette différence est reliée à la morphologie de la surface. Il a été aussi noté que plus la morphologie est à l'échelle nanométrique, plus l'adhérence de la glace est réduite. En effet, la morphologie de la surface du matériau en contact avec la glace joue un rôle important et doit naturellement être considéré lorsqu'on interprète les mécanismes d'adhésion de la glace sur une surface;
- dans le cas de l'étude de l'influence de la température sur la force d'adhérence de la glace sur une surface d'aluminium a aussi été analysée. Il a été noté que plus la température est faible, plus la force d'adhérence de la glace est importante;
- la présente étude a prouvé que plus le temps d'anodisation augmente, plus les surfaces d'aluminium recouvertes de PTFE deviennent superhydrophobes. L'échantillon qui a démontré la plus faible force d'adhérence est l'aluminium anodisé durant 90 minutes;
- il a été constaté que les quatre différents échantillons perdaient en moyenne quelques degrés d'angle de contact au cours des cycles de glaçage/déglaçage. Par contre, ils demeurent toujours hydrophobes avec un angle de contact supérieur à 130° après 15 cycles de glaçage/déglaçage;
- cette perte d'adhérence est généralement due aux damages causés par l'expansion de l'eau lors de sa congélation. Toutefois, les résultats obtenus montrent que les revêtements en PTFE demeurent toujours résistants aux cycles de glaçage/déglaçage.

Par ailleurs, la valeur de la force d'adhérence obtenue expérimentalement est beaucoup plus importante que les valeurs de la force de van der Waals et de la force résultant des liaisons hydrogène, ce qui prouve que l'effet de l'énergie électrostatique est significatif comparé aux deux autres types de liaisons. Cependant, les valeurs théoriques des énergies électrostatiques calculées théoriquement sont largement différentes des valeurs de la force d'adhérence globale de la glace calculées à partir de nos données expérimentales. Ceci prouve que les valeurs de l'énergie électrostatique calculés à partir du principe de charge image ne s'appliquent pas dans le cas de cette étude. Toutefois, d'après les résultats obtenus, le type et la morphologie de la surface en contact avec glace doivent être considérés lorsqu'on décrit les mécanismes d'adhésion de la glace.

Cette étude, en couvrant et expérimentant tous les mécanismes responsables de l'adhésion de la glace sur une surface donnée, l'influence des forces intermoléculaires, l'effet de la rugosité, du type du matériau en contact avec la glace ainsi que la structure de la glace, apporte une bonne contribution afin de parfaire les connaissances sur les interactions glace/solide. En effet, de nombreuses entreprises et leurs sous-traitants (PME dans le domaine du traitement de surface) s'intéresseront fort probablement aux innovations découlant d'un tel projet. Nous pouvons citer les domaines de l'électricité, de l'aéronautique, de l'aluminium, etc. Une telle innovation devrait induire des nouvelles approches concernant l'évaluation des matériaux glaciophobes définis selon leur domaine d'application et leur emplacement.

VI.2 Recommandations

À partir des résultats obtenus, plusieurs recommandations peuvent être émises, afin d'approfondir les connaissances dans le domaine de l'adhésion de la glace aux surfaces.

Les principales recommandations découlant de cette étude sont les suivantes :

- 1- Effectuer des simulations de Monte-Carlo pour explorer davantage l'interaction liée au type hydrogène entre la glace et un matériau. Il serait particulièrement utile de connaître la valeur de l'énergie hydrogène, la position entre les molécules en interaction et la distance qui les sépare;
- 2- Effectuer d'autres calculs basés sur le principe de la théorie de l'énergie d'interaction de la double couche car d'après les résultats de nos calculs théoriques, l'énergie électrostatique évaluée selon le principe de charge image ne correspond pas à nos mesures expérimentales.
- 3- Visualiser l'interface glace/solide ou neige/solide, par la technique Micro CT en utilisant un microscope à rayon X en 3D. La présence de bulles d'air, causant la porosité, ou de toute autre impureté dans la glace ou la neige peuvent ainsi être révélées. Par l'intermédiaire de cette technique, le pourcentage de glace occupant la surface du substrat peut être évaluée;
- 4- Étudier l'adhérence de la glace sur une surface en évaluant le rôle de chaque paramètre individuellement car nous avons noté que l'adhérence de la glace sur une surface est influencée par d'autres facteurs qui déterminent la structure cristalline de la glace accumulée. Ces facteurs étant principalement : la teneur en eau liquide, la température, la vitesse du vent et la taille des gouttelettes;

- 5- Analyser l'évolution d'une goutte d'eau en interaction avec une surface donnée en évaluant l'influence des différents facteurs tels que la masse de la goutte, la température et la rugosité de la surface. Cette étape est nécessaire afin de tenter d'émuler le plus fidèlement possible le processus d'adhésion de la glace à une surface;
- 6- Effectuer d'autres tests afin de valider l'influence de l'angle de contact d'hystérésis ainsi que l'angle de glissement sur la force d'adhérence de la glace, car la présente étude montre clairement que les angles de contact statiques pour les trois surfaces anodisées pendant 32, 60 et 90 minutes et recouvertes de PTFE sont comprises dans le même intervalle d'erreur avant les cycles de glaçage/déglaçage. L'adhérence de la glace ainsi mesurée est complètement différente pour les trois cas.
- 7- Faire des tests expérimentaux supplémentaires afin de mieux connaître le processus d'accrétion de la glace sur ces surfaces soumises à un champ électrique. La présente étude n'ayant pas pris en considération la présence d'un champ électrique externe lors de l'accumulation de la glace sur nos différents échantillons. Or, il a été constaté que la quantité de glace accumulée et sa densité dépendent de l'intensité et de la polarité du voltage appliqué. De plus, en présence d'un champ électrique externe, des charges additionnelles vont s'accumuler en plus des charges protoniques présentes dans la glace;
- 8- Effectuer quelques essais en conditions naturelles contribueraient à une grande originalité du travail car dans cette étude, tous les tests expérimentaux ont été

effectués au laboratoire, où les différents paramètres sont généralement contrôlables;

- 9- Signalons également que la présence de la pollution a un impact sur l'adhérence de la glace à une surface. Le degré de cette adhérence dépend du type de polluant. Pour des travaux futurs, cet aspect devra être considéré, notamment dans le cas de l'utilisation des surfaces nanostructurées dans des zones polluantes.
- 10- L'élaboration d'un modèle mathématique fiable, capable d'intégrer les différents mécanismes cités dans cette étude, apportera d'importantes contributions à l'avancement des connaissances dans le domaine de l'adhésion de la glace à une surface donnée. Il renforcera notre conviction sur les paramètres les plus influents de cette adhésion.

RÉFÉRENCES

RÉFÉRENCES

- [1] **M. Farzaneh** (Chair), « Systems for prediction and monitoring of ice shedding, anti-icing and de-icing for overhead lines », CIGRÉ WG B2.29, Electra no. 253, 2010, pp. 51-57.
- [2] **M. Farzaneh**, Ed., « Atmospheric icing of power networks », Springer, Berlin, ISBN 9781402085307, 2008, p 320.
- [3] **M. Farzaneh, C. Volat & A. Leblond**, « Anti-icing and de-icing techniques for Overhead Lines », Atmospheric Icing of Power Networks, Springer, Berlin, Chapter 6, 2008, pp. 229-268.
- [4] **L. Laforte, M. A. Allaire & J. Laflamme**, « State of the art on power line de-icing », Atmospheric. Research. Vol (46), 1998, pp. 143-158.
- [5] **J. M. Sayward**, « Army cold regions research and engineering laboratory », Hanover, NH, Special Report. 79-11, U.S. 1979, p 87.
- [6] **H. Saito, K. Takai, H. Yamauchi & K. Takazawa**, « A study on snow sticking weight to water-repellent coating », Mater Science Research International. Vol (3), 1997, pp. 216-219.
- [7] **H. Saito, K. Takai & H. Yamauchi**, « A study on ice adhesiveness to water-repellent coating », Materials Science Research International. ISSN 1341-1683, Vol (3), 1997, pp. 185-189.
- [8] **Civil Aviation Authority**, « Aircraft Icing Handbook », 2000, p 108.
- [9] **Y. Boluk**, « Adhesion of freezing precipitates to aircraft surfaces », Report (Transportation Development Centre on behalf of Civil Aviation Safety and Security Transport Canada No. TP 12860E), Optima Specialty Chemicals and Technology Inc., 1996.
- [10] **N. Dalili, A. Edrisy & R. Carriveau**, « A review of surface engineering issues critical to wind turbine performance », Renewable & Sustainable Energy Reviews, Vol(13), 2009, pp. 428 - 438.
- [11] **O. Parent & A. Ilinca**, « Anti-icing and de-icing techniques for wind turbine: Critical Review », Cold Regions science and technology, Vol (65), Issue 1, 2011, pp. 88-96.
- [12] **M. Landy, & A. Freiburger**, « An approach to the shipboard icing problem », Naval engineers journal, Vol (80), Issue 1, 1968, pp. 63-72.

- [13] **S. Frankenstein & A. M. Tuthill**, « Ice adhesion to locks and adams: Part work; future directions? », *Journal of Cold Regions Engineering*, Vol (16), Issue 2, 2002, pp. 83-96.
- [14] <http://www.hydroquebec.com/projets/pdf/levis.pdf>.
- [15] **V. Patreau**, « Modélisation numérique d'un système électrothermique de dégivrage des pales d'éolienne à axe horizontal », *Mémoire de maîtrise en science, Département de génie mécanique, École Polytechnique de Montréal*, 1998.
- [16] **M. R. Kasaai & M. Farzaneh**, « Evaluation of mechanisms of ice adhesion on power network equipment », 2rd international Conference on offshore Mechanics and Arctic Engineering. Proceeding of OMAE2004-51267. 2004.
- [17] **H. Saito, K. Takai & G. Yamauchi**, « Water- and ice-repellent coatings », *Surface Coatings International*, Vol (80), Issue 4, 1997, pp. 168-171.
- [18] **I. E. Kozitsokii**, « The Shear Strength of Ice ». *Metorolgiya I. Hidrolgiya*, Issue 3, 1978, pp. 103-105.
- [19] **V. F. Petrenko**, « Study of the physical mechanisms of ice adhesion », U.S Army Research Office, Report, 2003.
- [20] **R. Menini & M. Farzaneh**, « Advancing materials », *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol (25), 2011, pp. 971-992.
- [21] **V. F. Petrenko & R. W. Whitworth**, « Physics of ice », New York, 1999.
- [22] **V. F. Petrenko & I. A. Ryzhkin**, « Surface states of charge carries and electrical properties of the surface layer of ice », *Journal of Physical Chemistry B.*, Vol (101), 1997, pp. 6285-6289.
- [23] **C. Jaccard**, « Étude théorique et expérimentale des propriétés électriques de la glace ». *Helvetica Physica Acta.*, Vol (32), 1959, pp. 89-128.
- [24] **L. A. Wilen, J. S. Wettlaufer, M. Elbaum, & M. Schick**, « Dispersion force effects in interfacial premelting of ice », *Physical Review B.*, Vol (52), 1995, pp. 12426-12433.
- [25] **C.J. Van Oss, R.F. Giese, R. Wentzek, J. Norris & E.M. Chuvilin**, « Surface tension parameters of ice obtained from contact angle data and from positive and negative particle adhesion to advancing freezing fronts », *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol (6), 1992, pp. 503-516.

- [26] **E. Darque-Ceretti & E. Felder**, « Adhésion et adhérence », Collection sciences et techniques de l'ingénieur. CNRS Editions, Paris, ISBN 2-271-06092-3. 2003.
- [27] **J.N. Israelachvili**, « Intermolecular and surface Forces », 2nd Edition, Academic Press, London, 1991.
- [28] **S.A. Kulinich & M. Farzaneh**, « Alkylsilane self-assembled monolayers: modelling their wetting characteristics », *Applied Surface Science*, Vol (230), 2004, pp.232-240.
- [29] **S. A. Kulinich & M. Farzaneh**, « Hydrophobic properties of surfaces coated with fluoroalkylsiloxane and alkylsiloxane monolayers », *Surface Science*, Vol (573), 2004, pp. 379-390.
- [30] **S. Noormohammed**, « Nanostructured thin film for icephobic applications », Thèse de doctorat, Université du Québec à Chicoutimi, 2009.
- [31] **A. Safaei**, « Nanostructured metal surfaces and their passivation for superhydrophobic and anti-icing applications », Thèse de doctorat, Université du Québec à Chicoutimi, 2008.
- [32] **S. Farhadi**, « Preventing corrosion and ice accretion on aluminium surfaces applying organic and inorganic thin films », Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Chicoutimi, 2011.
- [33] **F. Arianpoor**, « Water and ice repellent properties of nanocomposite coatings based on silicone rubber », Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Chicoutimi, 2011.
- [34] **J. Druez, C.L. Phan, J.L. Laforte & D.D. Nguyen**, « Adhesion of glaze and rime on aluminum electrical conductors », *Transaction of the Canadian society for mechanical engineering*, Vol (5), 1978, pp.215-220.
- [35] **C. Laforte**, « Étude de l'adhérence de la glace sur des solides à caractère glaciophobes », Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Chicoutimi, 2001.
- [36] **V. K. Croutch. & R. A. Hartley**, « Adhesion of ice to coatings and the performance of ice release coatings », *Journal of Coatings Technology*, Vol (64), 1992, pp. 41-53,
- [37] **R Menini & M. Farzaneh**, « Elaboration of Al_2O_3 /PTFE coatings for protection aluminium surfaces », *Surface & coatings technology*, Vol (203), 2009, pp. 1941–1946.
- [38] **M. Landy & A. Freiburger**, « Studies of ice adhesion », *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol (25), 1967, pp. 231-244.

- [39] **H. Murase, K. Nanishi, H. Kogure, T. Fujibayashi, K. Tamura & N. Haruta**, « Interactions between heterogeneous surfaces of polymers and water », *Journal of Applied Polymer Science*, Vol (54), 1994, pp. 2051-2062.
- [40] **A. Nakajima**, « Design of a transparent hydrophobic coating », *Journal of Ceramic Society of Japan*, Vol (112), 2004, pp. 533-540.
- [41] **V. F. Petrenko & S. Peng**, « Reduction of ice adhesion to metal by using self-assembling monolayers (SAMs) », *Canadian Journal of Physics*, Vol (81), 2003, pp.387-393.
- [42] **L. O. Andersson, C. G. Golander & S. Persson**, « Ice adhesion to rubber materials », *Journal of adhesion science and technology*, Vol (8), 1994, pp. 117-132.
- [43] **B. Somlo & V. Gupta**, « A hydrophobic self-assembled monolayer with improved adhesion to aluminium for deicing application », *Mechanics of materials*, Vol (33), 2001, pp. 471-480.
- [44] **L. E. Raraty & D. Tabor**, « The adhesion and strength properties of ice », *Proceeding of Royal Society of London A.*, Vol (245), 1958, pp. 184-201.
- [45] **H. H. G. Jellinek**, « Ice adhesion », *Canadian journal of physics*, Vol (40), 1962, pp. 1294-1309.
- [46] **R. R. Dagastine, D. C. Pieve & L. R. White**, « The dielectric function for water and its application to van der Waals forces », *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol (231), 2000, pp. 351-358.
- [47] **J. L. Li, J. Chun, N. S. Wingreen, R. Car, I. A. Aksay & D. A. Saville**, « Use of dielectric functions in the theory of dispersion forces », *Physical review B.*, Vol (71), 235412, 2005. p 6.
- [48] **R. Rosenberg**, « why is ice slippery », *Physics today*, Vol (58), 2005, pp. 50-55.
- [49] **C. Volat**, « Modélisation physique et numérique par la méthode des éléments finis de frontière de la distribution du potentiel et du champ électrique le long d'un isolateur standard de poste 735 KV recouvert de glace », *Thèse de doctorat, Université du Québec à Chicoutimi*, 2002.
- [50] **P. V. Hobbs**, « Ice physics », *Clarendon Press, Oxford*, 1974.
- [51] **V. F. Petrenko**, « The structure of ice », *Special report 94-22, US Army Corps of Engineers*, 1994.

- [52] **H. Dosch, A. Lied & J. H. Bilgram**, « Disruption of hydrogen-bonding network at the surface of Ih ice near surface premelting », *Surface Science*, Vol (366), 1996, pp. 43-50.
- [53] **J. G Dash, A. W. Rempel & J. S Wettlaufer**, « The physics of premelted ice and its geophysical consequences », *Reviews of modern physics*. Vol (78), 2006, pp. 695-741.
- [54] **N. U. Nakaya & A. Matsumoto**, « Simple experiment showing the existence of liquid water film on the ice surface », *Journal colloid Science*, Vol (9), 1954, pp. 41-49.
- [55] **W. A. Weyl**, « Surface structure of water and some of its physical and chemical manifestations », *Journal Colloid Science*, Vol (6), 1951, pp. 369-405.
- [56] **N. H. Fletcher**, « Surface structure of water and ice », *Philosophical Magazine*, Vol (7), 1962, pp. 255-269.
- [57] **L.H. Lee**, « Fundamentals of Adhesion », Plenum Press: New York, 1991.
- [58] **D. Myers**, « Surface interface and colloids », 2 nd Edition, principles and applications, 1999.
- [59] **X. Gao & L. Jiang**, « Water repellent Legs of water striders ». *Nature*, Vol (432), 2004, p.36.
- [60] **T. Young**, « Works », *Philosophical Transactions.*, Edit by Peacock, Vol (84), 1805, p.432.
- [61] **R. N Wenzel**, « Resistance of solid surfaces to wetting by water», *Industrial Engineering Chemistry*, Vol (28), 1936, pp. 988-994.
- [62] **A. B. D. Cassie & S. Baxter**, « Wettability of porous surface », *Transactions of the Faraday Society*, Vol (40), 1944, pp. 546-551.
- [63] **C. J. Van Oss**, « Interfacial forces in aqueous medias », Taylor & Francis group CRC press, second Edition, 2006.
- [64] **B. He, J. Lee & N. A. Patankar**, « Contact Angle Hysteresis on Rough Hydrophobic Surfaces », *Colloids and Surfaces A.*, Vol (248), Issue 1-3, 2004, pp. 101-104.
- [65] **D. Li & A. W. Neumann**, « Surface heterogeneity And Contact Angle Hysteresis », *Colloid & Polymer Science*, Vol (270), Issue 5, 1992, pp. 498-504.
- [66] **W. Barthlott & C. Neinhuis**, « Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces », *Planta* , Vol (202), 1997.

- [67] **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. Journal of Physical Chemistry, Vol (57): 1953, pp. 455-458.
- [68] **Y. Yamauchi, K. Takai & H. Saito**, « PTFE based water repellent coating for telecommunication antenna », IEICE Transactions on Electronics, Vol (E83-C), Issue 7, 2000, pp. 1139-1141.
- [69] **T. Onda**, « Super water repellent and super wetting phenomena of fractal surface », Transactions of the Institute of Electrical Engineers of Japan, Vol (116-A), 1996, pp.1041-1046.
- [70] **Y. Yamauchi, J. D. Miller, H. Saito, K. Takai & T. Ueda**, « The wetting characteristics of PTFE particulate composites », Materials Transactions, Vol (37), Issue 4, 1996, pp. 721-728.
- [71] **W. Chen, A. Y. Fadeev, M. C. Hsieh, D. Oner, J. Youngblood & T. J. McCarthy**, « Ultrahydrophobic and ultralyophobic surfaces: some comments and examples », Langmuir, Vol (15), 1999, pp.3395-3399.
- [72] **A. Nakajima, K. Hashimoto, T. Watanabe, K. Takai, G. Yamauchi, & A. Fujishima**, « Transparent superhydrophobic thin films with self-cleaning properties », Langmuir, Vol (16), Issue 17, 2000, pp. 7044-7047.
- [73] **A. Carré, K. L. Mittal**, « Superhydrophobic surface s », BRILL, 2009, P. 495.
- [74] **G. Yamauchi, H. Saito & K. Takai**, « Surface characterization of a new water repellent coating material », in Proceedings of the International Conference on Surface Characterization of Adsorption and Interfacial Reactions II, Cona, Hawaii, USA, 1998, p 121.
- [75] **A. Nakajima, K. Hashimoto, & T. Watanabe**, « Recent studies on superhydrophobic films », Chemical Monthly, Vol (132), 2001, pp. 31-41.
- [76] **D. Quéré**, « Rough ideas on wetting », Physica A. Statistical Mechanics and its Applications, Vol (313), 2002, pp. 32-46.
- [77] **J. Bico, U. Thiele & D. Quéré**, « Wetting of texture surfaces », Colloids and Surfaces A., Vol (206), 2002, pp. 41-46.
- [78] **D. Quéré**, « Non sticking drops », Reports One Progress In Physics, Vol (68); 2006, pp. 2495-2532.

- [79] **M. T. Khorasani, H. Mirzadeh & Z. Kermani**, « Wettability of porous polydimethylsiloxane surface: morphology study », *Applied Surface Science*, Vol (242), 2005, pp. 339-345.
- [80] **X. Lu, C. Zhang, Y. Han**. « Low-Density Polyethylene Superhydrophobic Surface by Control of Its Crystallization Behavior », *Macromolecular Rapid Communications*, Vol (25), 2004, pp. 1606-1610.
- [81] **S. Shibuichi, T. Onda, N. Satoh, & K. Tsujii**, « Super Water-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure », *Journal of Physical Chemistry*, Vol (100), 1996, pp. 19512-19517.
- [82] **T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, & K. Tsujii**, « Super-Water-Repellent Fractal Surfaces ». *Langmuir*, Vol (12), 1996, pp. 2125-2127.
- [83] **A. Singh, L. Steely & Harry R. Allcock**, « Poly[(bis(9,9,2,2,2-trifluoroethoxy)phosphazene superhydrophobic Nanofibers) ». *Langmuir*, Vol (21), 2005, pp. 11604-11607.
- [84] **R. Menini & M. Farzaneh**, « Production of superhydrophobic polymerfibers with embedded particles using the electrospinning technique », *Polymer International*, Vol (57), 2008, pp. 77-84.
- [85] **P. Roach, N.J. Shirtcliffe & M. I. Newton**, « Progress in superhydrophobic surface development », *Soft Mater*, Vol (4), 2008, pp. 224-240.
- [86] **J. W. Hill**, « *chimie générale* », Montréal : Éditions du renouveau pédagogique, 2nd Ed, 2002, p. 223.
- [87] **A. H. Landrock**, « *Adhesives technology handbook* », Noyes Publications, New-Jersey, 1985.
- [88] **M. Zou, S. Beckford, R. Wei, C. Ellis., G. Hatton. & M.A. Willer**, « Effects of surface roughness and energy on ice adhesion strength », *Applied Surface Science*, Vol (257), 2011, pp.3786-3792.
- [89] **C. Antonini, M. Innocenti, T. Horn, M. Marengo, & A. Amirfazli**, « Understanding the effect of superhydrophobic coatings on energy reduction in anti-icing systems », *Cold Regions Science and Technology*, Coltec-01612; 2011, p. 10.
- [90] **SC. Colbeck**, « Capillarity bonding of wet surfaces ». *Surface and Coating Technology*, Vol (81), 1996, pp. 209-214.
- [91] **M. Yoshida, T. Ohichi, K. Konno & M. Gocho**, « Adhesion of Ice to Various Materials ». *Cold Regions Technology Conference*, Sapporo. 1991.

- [92] **H. A. Ji, D. Côté, B. Koshel, G. Terreault, P. Abel, G. Ducharme, S. Ross & M. Gagné**, « Hydrophobic fluorinated carbon coatings on silicate glaze and aluminum », *Journal Thin Solid Films*, Vol (405), 2002, pp. 104–108
- [93] **N. D. Mulherin & R. B. Haehnel**, « Progress in evaluating surface coatings for icing control at corps hydraulic structures ». *Ice Engineering*, Technical Note 03–4.
- [94] **C. Laforte & A. Beisswenger**, « Icephobic material centrifuge adhesion test ». In: *Proceeding of 11th International Workshop on Atmospheric Icing of Structures*, Montreal, 2005, pp. 1–6.
- [95] **L. Gastonguay & G. Y. Champagne**, « Problems related to ice formation on the guywires of hydro-Québec telecommunications towers », *A Critical Review of Literature*. In *Proceeding of 7th International Workshop on Atmospheric Icing of Structures*, Chicoutimi: 1996, pp.1–6.
- [96] **D. Hacker, B. White & R. Ferrill**, « Ice release coatings for helicopter rotor blades ». *78th Annual Meeting of the International Coatings Exposition 2000*, Chicago. 2000.
- [97] **A. Reich**, « Interface influences upon ice adhesion to airfoil materials ». *AIAA, 32nd Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*, Reno, USA, paper 1994.
- [98] **H. Murase & T. Fujibayashi**, « Characterization of molecular interfaces in hydrophobic systems », *Progress in Organic Coatings*, Vol (31), Issue 1-2, 1997, pp. 97-104.
- [99] **D.K. Sarkar & M. Farzaneh**, « Superhydrophobic coatings with reduced ice adhesion », *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol (23), Issue 9, 2009, pp. 1215-1237.
- [100] **S. Farhadi, M. Farzaneh & S.A. Kulinich**, « Anti-icing performance of superhydrophobic surfaces », *Applied Surface Science*, Vol (257), 2011, pp. 6264-6269.
- [101] **L. Foroughi Mobarakeh, R. Jafari & M. Farzaneh**, « Superhydrophobic surface elaboration using plasma polymerization of hexamethyldisiloxane (HMDSO) », *Advanced Materials Research*, Vol (409), 2012, pp. 783-787.
- [102] **Z. Ghalimi, R. Menini & M. Farzaneh**, « Effect of different aluminium surface treatments on ice adhesion strength ». *Advanced Materials Research*, Vol (409), 2012, pp. 788-792.
- [103] **R. Jafari & M. Farzaneh**, « A simple method to create superhydrophobic aluminium surfaces », *Materials Sciences Forum*, Vols (706-709), 2012, pp. 2874-2879.

- [104] **S.A. Kulinich & M. Farzaneh**, « On ice releasing properties of rough hydrophobic coatings », *Cold Regions Science and Technology*, Vol (65), 2011, pp. 60-64.
- [105] **S.A. Kulinich & M. Farzaneh**, « How wetting hysteresis influence ice adhesion strength on Superhydrophobic surfaces », *Langmuir*, Vol (25), 2009, pp.8854–8856.
- [106] **S.A. Kulinich & M. Farzaneh**, « Ice adhesion on superhydrophobic surfaces », *Applied Surface Science*, Vol (255), 2009, pp. 8153-8157.
- [107] **R. Menini, Z. Ghalmi. & M. Farzaneh**, « Highly resistant icephobic coatings on aluminum alloys ». *Cold Regions Science and Technology*, Vol (65), 2011, pp. 65-69.
- [108] **G. Momen & M. Farzaneh**, « Superhydrophobic silicone rubber coatings on anodized aluminium surfaces », *Materials Science Forum*. Vols (706-709), 2012, pp. 2546-2551.
- [109] **G Momen, M. Farzaneh & R. Jafari**, « Wettability behaviour of RTV silicone rubber coated on nanostructured aluminium surface », *Applied Surface Science*, Vol (257), 2011, pp. 9489-9493.
- [110] **R. Jafari & M. Farzaneh**, « Fabrication of superhydrophobic nanostructured surface on aluminium alloy », *Journal of Applied Physics A.*, Vol (102), 2011, pp. 195-199.
- [111] **R. Jafari, R. Menini & M. Farzaneh**, « Superhydrophobic and icephobic surfaces prepared by RF-sputtered polytetrafluoroethylene coatings », *Journal of applied Surface Science*, Vol (257), 2011, pp. 1540-1543.
- [112] **N. Saleema, M. Farzaneh, R.W. Paynter & D.K/ Sarkar**, « Prevention of ice accretion on aluminium surfaces by enhancing their hydrophobic properties », *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol (5), Issue 1-3, 2011, pp. 27-40.
- [113] **D. Sarkar, M. Farzaneh & R. Paynter**, « Wetting and superhydrophobic properties of PECVD grown hydrocarbon and fluorinated-hydrocarbon coatings», *Applied Surface Science* », Vol (256), 2010, pp. 3698-3701.
- [114] **K.V. Kripa, T. Deng, J. D. smith, M. Hsu & N. Bhate**, « Frost formation and ice adhesion on superhydrophobic surfaces », *Applied Physics Letters*, Vol (97), 2010, p. 4.
- [115] **S. A. Kulinich & M. Farzaneh**, « Effect of contact angle hysteresis on water droplet evaporation from superhydrophobic surfaces», *Applied Science Journal*, Vol (255), 2009, pp. 4056-4060.

- [116] **M. Nosonovsky & V. Hejazi**, « Why superhydrophobic surfaces are not always icephobic », *ACS nano*. Vol (6), 2012, pp. 8488-8491.
- [117] **I. A. Ryzhkin & V. F. Petrenko**, « Physical mechanisms responsible for ice adhesion », *Journal Physical Chemistry B.*, Vol (101), 1997, pp. 6267-6270.
- [118] **V. F. Petrenko**, US Patent No. 6,576,115, 2003.
- [119] **V. F. Petrenko & C. S. Colbeck**, « Generation of electric fields by ice and snow friction », *Journal of Applied Physics*, Vol (77), Issue 9, 1994, pp. 1458-1462.
- [120] **I.E Dzyaloshinskii, E. M. Lifshitz & L. P. Pitaevskii**, « The general theory of van der Waals forces », *Advances in Physics*, Vol (10), issue 38, 1961, pp. 165-209.
- [121] **M. Elbaum & M. Schick**, « Application of the theory of dispersion forces to the surface melting of ice ». *Physical Review Letters*, Vol (66), 1991, pp. 1713-1716.
- [122] **H. Van Olphen & K. J. Msels**, « Physical chemistry: enriching topics from colloid and surface science. », *Theorex LaJolla, California*, 1975, pp. 27-72.
- [123] **La liaison hydrogène** », **Y.Maréchal**.
<http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/decouv/proprie/liaisonHydro.html>, 2003.
- [124] **P.E Rios, H. Dodiuk, S. Kenig, S. McCarthy & A. Dotan**, « The effect of polymer surface on wetting and adhesion of liquid systems », *Journal Adhesion Science Technology*, Vol (21), Issue 3-4, 2007, pp. 227-241.
- [125] **G. Hantal, Pa I. Jedlovszky, P. N. M. Hoang & S. Picaud**, « Calculation of the adsorption isotherm of formaldehyde on ice by grand canonical monte carlo simulation », *Journal of Physical Chemistry C*, Vol (111), Issue 38, 2007, pp 14170-14178.
- [126] **G. Hantal, Pa I. Jedlovszky, P. N. M. Hoang & S. Picaud**, « Investigation of the adsorption behaviour of acetone at the surface of ice. A grand canonical monte carlo simulation study », *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol (10), Issue 42, 2008, pp. 6369-6380.
- [127] **K. Khan**, « A liquid water model, density variation from supercooled to superheated states, prediction of H bonds, and temperature limits », *Journal of Physical Chemistry B*, Vol (104), 2000, pp. 11268-11274.
- [128] **F. H. Stillinger & P. G. Debenedetti**, « Distinguishing vibrational and structural equilibration contributions to thermal expansion », *Journal of Physical Chemistry, B.*, Vol (103), 1999, pp. 4052-4059.

- [129] **I. S. Penn & A. Meyerson**, « Ice-Pavement bond prevention: fundamental study», brooklyn, NY: Chemical, Engineering Department, Polytechnic University, 1992.
- [130] **D.L. Loughberough, & E.G. Haas**, « Reduction of then adhesion of ice to de-icer surfaces », Journal Aeronautical Sciences, 1946, pp. 126-134.
- [131] **J.W. Beams, J. B. Breazeale & W. L. Bart**, « Mechanical strength of thin film of metals », Physical review. Vol (100), 1955, pp. 1657-1661.
- [132] **C. L. Phan; P. McComber & A. Mansianx** , « Adhesion of rime and glaze on conductors protected by various materials ». Transactions CSME, Vol (4), Issue 4, 1976-1977, pp. 204-208.
- [133] **J.L. Laforte; C. L. Phan; B. Felin & R. Martin**, « Adhesion of ice on aluminum conductor and crystal size in the surface layer », CRREL Special Report 83-17, 1983, pp. 83-91.
- [134] **J.L. Mundon**; «Ice-release coating for disconnect switches ». Report EL-1330, Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA. Mars 1980.
- [135] **M. Javan-Mashmool**, «Theoretical and experimental investigations for measuring interfacial bonding strength between ice and substrate». Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Chicoutimi, 2005.
- [136] **C. Akitegetse**, « Approche numérique et expérimentale pour l'optimisation d'une méthode de mesure de la force d'adhérence de la glace par l'utilisation de films piézo-électriques ». Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Chicoutimi, 2007.
- [137] **J. Robertson**, « Band offsets of high dielectric constant gate oxides on silicon », Journal of non-crystalline Solids, Vol (303), 2002, pp. 94-100.
- [138] www.struers.ca
- [139] Operation manual and parts list Series1260. Type F21100, Tube Furnace.
- [140] Digital Di instruments (Veeco). Nanoscope command reference manual. Software version 5.12. Rev 8.
- [141] User Manual of DSA1 VI.9-02, Drop Shape Analysis Software for DSA100, KRÜSS GmbH, Hamburg, 2004.
- [142] **M. Callies, Y. Chen, F. Marty, A. Pépin, & D. Quéré**, « Microfabricated textured surfaces for super-hydrophobicity investigations », Microelectronic Engineering, Vol (78-79), 2005, pp. 100-105.

- [143] **H. Banetalebi Dehkordi, L. Kollar & M. Farzaneh**, «Tunnel manuel CIGELe laboratory », CIGELe, Université du Québec à Chicoutimi, 2011.
- [144] **M. Kermani Kooshel**, « Ice Shedding from cables and conductors - A cracking model of atmospheric ice », Thèse de doctoral, Université du Québec à Chicoutimi, 2007.
- [145] **P.G. Sheasby & R. Pinner** in, « The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys », Vol (1), 6th Ed, ASM internat. Finishing Publication Ltd. 2001.
- [146] **G.E. Thompson, R.C. Furneaux & G.C. Wood**, « Morphology of sealed anodic films formed on aluminum in phosphoric acid », Transactions of the Institute of Metal Finishing, Vol (55), 1975, pp. 97-102.
- [147] **Centre technique des industries mécanique**, « Les traitements de surface des alliages d'aluminium », Senlis, Cédex, 2000, p. 177.
- [148] **S. Thibault & C. Duchemin**, « Optical reflectance method for analyzing anodic films formed on aluminium », Corros. NACE, Vol (35), Issue 11, 1979, pp. 532-533.
- [149] www.bio-logic.info/potentiostat/software.html
- [150] **A. P. Li, F. Müller & U. Gösele**, « Polycrystalline and monocrystalline pore arrays with large interpore distance in anodic alumina », Electrochemical & Solid state Letters 3, Vol (3), Issue (3), 2000, pp. 131-134.
- [151] **S. Shingubara, O. Okino, Y. Sayama, H. Sakaue & T. Takahagi**, « Ordered two-dimensional nanowire array formation using self-organized nanoholes of anodically oxidized aluminum », Journal Applied Physics, Vol (36), 1997, pp. 7791-7795.
- [152] **L. Ba & W.S. Li**, « Influence of anodizing conditions on the ordered pore formation in anodic alumina », Journal of physics D: Applied Physics, Vol (33), 2000, pp. 2527-2531.
- [153] **G.D. Sulka, S. Stroobants, V. Moshchalkov, G. Borghs & J.-P. Celis**, « Synthesis of Well-Ordered Nanopores by Anodizing Aluminium Foils in Sulfuric Acid », Journal of electrochemical society, Vol (149), Issue 7, 2002, D97-D103.
- [154] **J. Broughton & G.A. Davies**, « Porous cellular ceramic membranes: a stochastic model to describe the structure of an anodic oxide membrane », Journal of membrane Science, Vol (106), Issue 1, 1995, pp. 89-101.
- [155] **Y. Huang, H. Shih, H. Huang, J. Daugherty, S. Wu, S. Ramanathan, C. Chang & F. Mansfeld**, « Evaluation of the corrosion resistance of anodized aluminum 6061

using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) », *Corrosion Science*, Vol (50), 2008, pp. 3569-3575.







- [156] **R. Menini, M. J. Dion, S. K. Vicky So, M. Gauthier & L. P. Lefebvre**, « Surface and Corrosion Electrochemical Characterization of Titanium Foams for Implant Application », *Journal of the Electrochemical Society*, Vol (153), Issue 1, 2006. pp. B13-B21.
- [157] **N.B. Vargaftik, B. N. Volkov & L. D. Voljak**, « International tables of the surface tension of water », *Journal of Physical and Chemistry Reference*. Vol (12), 1983, pp. 817-820.
- [158] **Z. Ghalmi, R. Menini & M. Farzaneh**, « Experimental study of the influence of the type of material, roughness and temperature on ice adhesion », In *Proceeding of 14th International Workshop on Atmospheric Icing of Structures*, Chongqing, China, 2011, paper B4_3_177.
- [159] **H. W Starkweather., R. C Ferguson., D. B.Chase & J. M Minor**, « Infrared spectra of amorphous and crystalline poly(tetrafluoroethylene) ». *Macromolecules*, Vol (18), Issue 9, 1985, pp. 1684-1686.
- [160] **Y. Zhang, G. H. Yang, E. T. Kang et K. G. Neoh**, (2002), « Deposition of fluoropolymer films on Si(100) surfaces by Rf magnetron sputtering of Poly(tetrafluoroethylene) », *Langmuir*, Vol (18), 2002, pp. 6373-6380.
- [161] **R. K. Y. Fu, Y. F. Mei, G. J. Wan, G.G. Siu, P.K. Chu, Y.X. Huang, X. B. Tian, S. Q. Yang & J.Y. Chen**, « Surface composition and surface energy of Teflon treated by metal plasma immersion ion implantation», *Surface Science*, Vol (573), 2004, pp. 426-432.
- [162] **J. F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K. D. Bomben**, « *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* », Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN, USA, 1992.
- [163] **J. Ye, Q. Yin & Y. Zhou**, « Superhydrophobicity of anodic aluminum oxide films: From honeycomb to bird's nest », *Thin Solid Films*, Vol (517), 2009, pp. 6012-6015.
- [164] **J. Brandrup, E.H. Immergut & E.A. Grulke**, « in *Polymer Handbook* », J. Wiley (ed.), New York, 1999.
- [165] **L. Yin, Q. Xia, J. Xue., S. Yang, Q. Wang. & Q. Chen**, « In situ investigation of ice formation on surfaces with representative wettability », *Applied Surface Science*, Vol (256), 2010, pp. 6764-6769.

ANNEXES







Annexe A

Pré-polissage et polissage des échantillons









Étape de pré-polissage de l'aluminium

 Surface	SiC-Papier #320	SiC-Papier #800	SiC-Papier #1200	SiC-Papier #4000
 Abrasif				
 Lubrifiant	Eau	Eau	Eau	Eau
 Vitesse [RPM]	50/80	120/80	120/80	120/80
 Force [N]	80	80	80	80
 Temps [min]	3	3	1	1








Étape de polissage de l'aluminium

 Surface	MD-Mol	MD-Chem
 Abrasif	DiaPro Mol	OP-S, 0.04 μm
 Lubrifiant		
 Vitesse [RPM]	150	150
 Force [N]	150	90
 Temps [min]	4	2









Étape de pré-polissage du titane

	 PG	 FG 1
 Surface	SiC Foil #320	MD-Largo
 Abrasif		DiaPro Allegro/Largo
 Lubrifiant	Eau	
 Vitesse [RPM]	300	150
 Force [N]	150	180
 Temps [min]	1	4









Étape de polissage du titane

Step	 OP
 Surface	MD-Chem
 Abrasif	OP-S, 0.04 Åµm
 Lubrifiant	
 Vitesse [RPM]	150
 Force [N]	210
 Temps [min]	5









Étape de pré-polissage du zirconium

	 PG	 FG 1
 Surface	SiC Foil #220	MD-Largo
 Abrasif		DiaPro Allegro/Largo
 Lubrifiant	Eau	
 Vitesse [RPM]	300	150
 Force [N]	150	180
 Temps [min]	1	4










Étape de polissage du zirconium

	 P 1	 OP
 Surface	MD-Dur	MD-Chem
 Abrasif	DiaPro Dur	OP-S, 0.04 Åµm
 Lubrifiant		
 Vitesse [RPM]	150	150
 Force [N]	150	90
 Temps [min]	4	2

Étape de pré-polissage du zinc

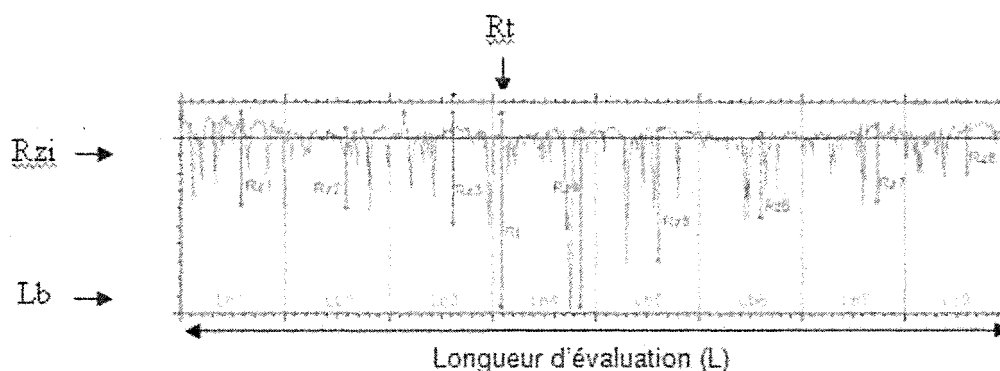
	 PG	 FG 1
 Surface	SiC Foil #320	MD-Largo
 Abrasif		DiaPro Allegro/Largo
 Lubrifiant	Eau	
 Vitesse [RPM]	300	150
 Force [N]	180	180
 Temps [min]	1	4

Étape de polissage du zinc

	 P 1	 P 2	 OP
 Surface	MD-Dac	MD-Dur	MD-Chem
 Abrasif	DP-Susp. A. 3 Åµm	DP-Susp. A. 1 Åµm	
 Lubrifiant	DP-Yellow	DP-Yellow	
 Vitesse [RPM]	150	150	150
 Force [N]	150	120	90
 Temps [min]	4	4	3

ANNEXE B

Analyse de profilométrie de la surface de trois échantillons



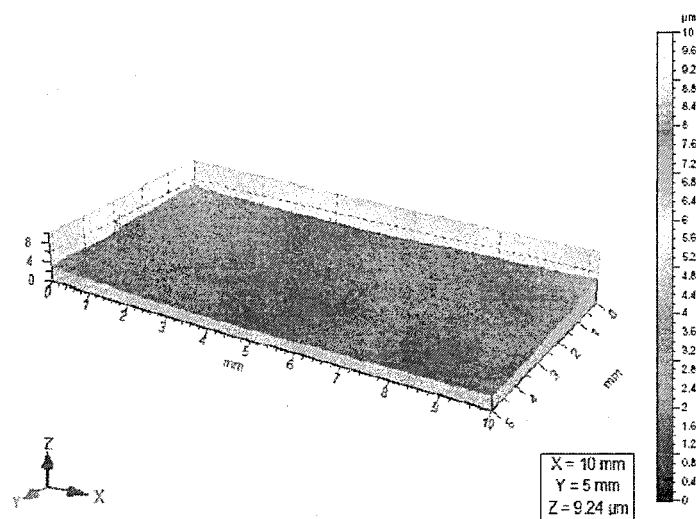
Ra : Moyenne arithmétique des valeurs absolues des ordonnées $Z(x)$ à l'intérieur d'une longueur de base (Lb).

Rq : Moyenne quadratique des valeurs absolues des ordonnées $Z(x)$ à l'intérieur d'une longueur de base (Lb).

Rz : Hauteur maximale calculée par la moyenne des Rzi (somme du pic et creux maximal) définis sur chaque longueur de base (Lb).

Rt : Somme de la plus grande des hauteurs de pics et la plus grande des hauteurs de creux, mesurée sur la longueur d'évaluation (L).

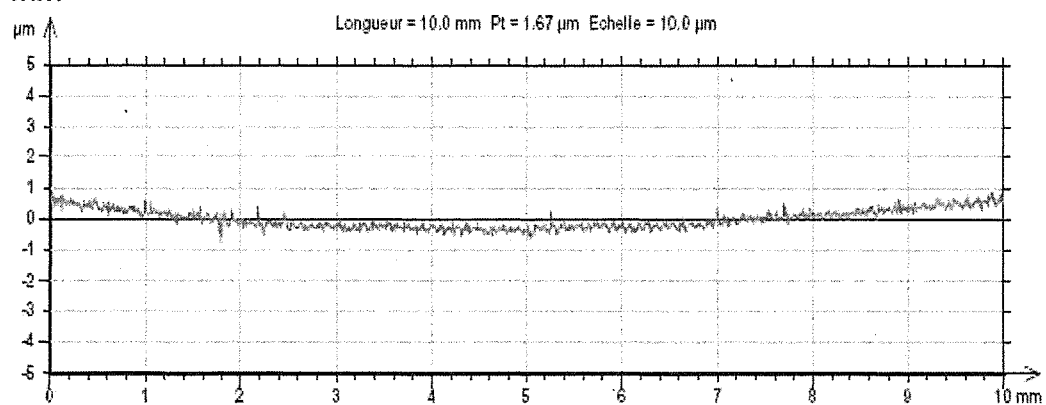
Image topographique en 3D de l'échantillon d'aluminium de rugosité R_q de 80 nm.



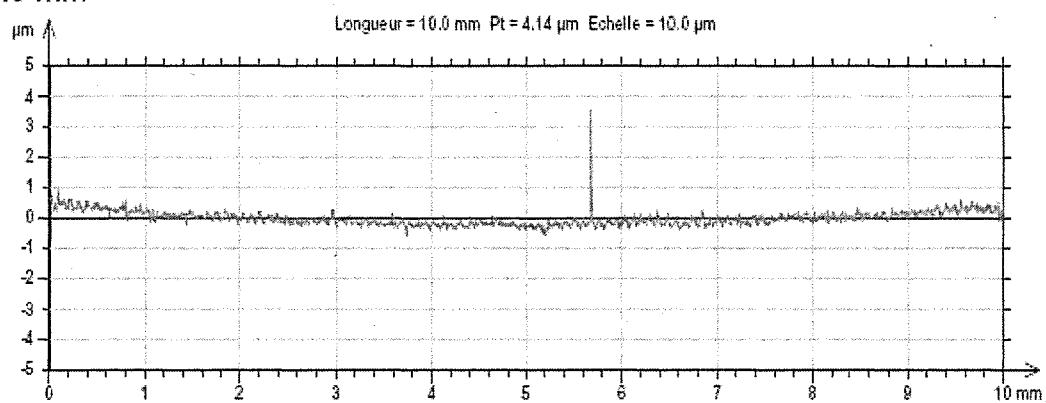
	Moyenne	Écart type	Min	Max
Ra (nm)	62,5	4,27	52	87,9
Rq (nm)	80,7	6,68	65,5	119
Rz(μm)	0,386	0,0374	0,306	0,608
Rt(μm)	1,37	0,733	0,524	6,49

Profil suivant l'axe des X (à Y = 0, 2.5 et 5 mm).

Y = 0 mm



Y = 2.5 mm



Y = 5 mm

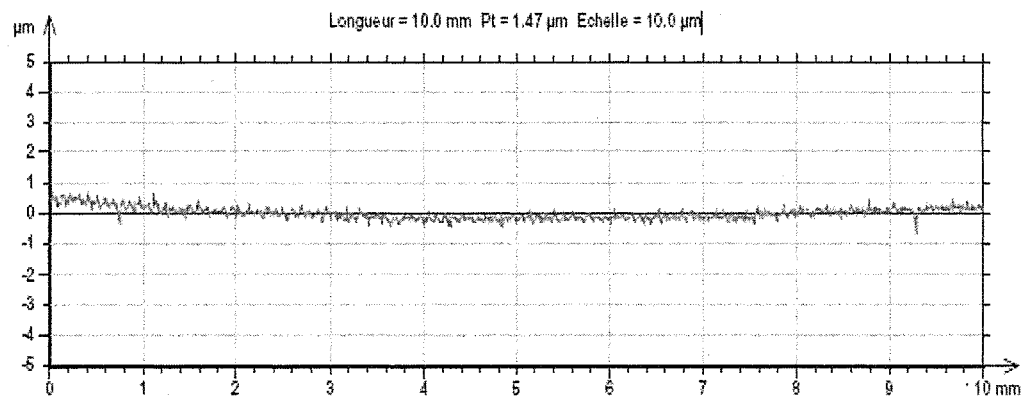
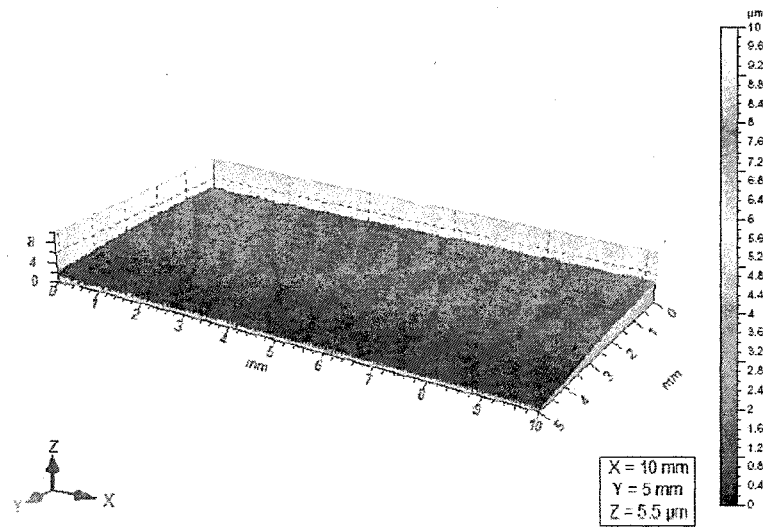


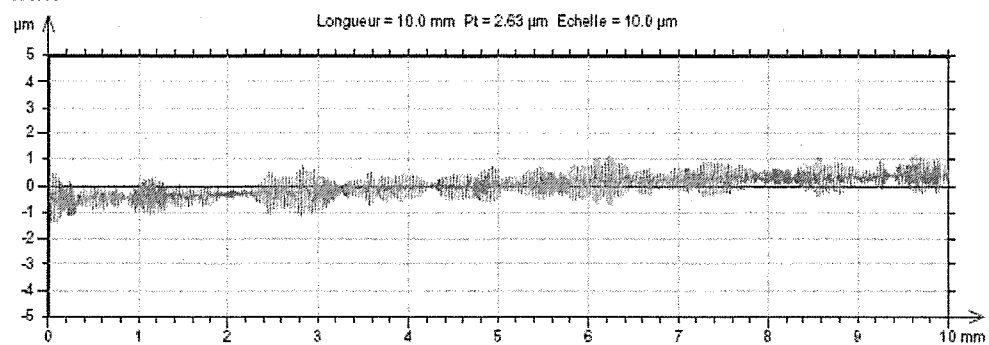
Image topographique en 3D de l'échantillon d'aluminium de rugosité R_q de 309 nm.



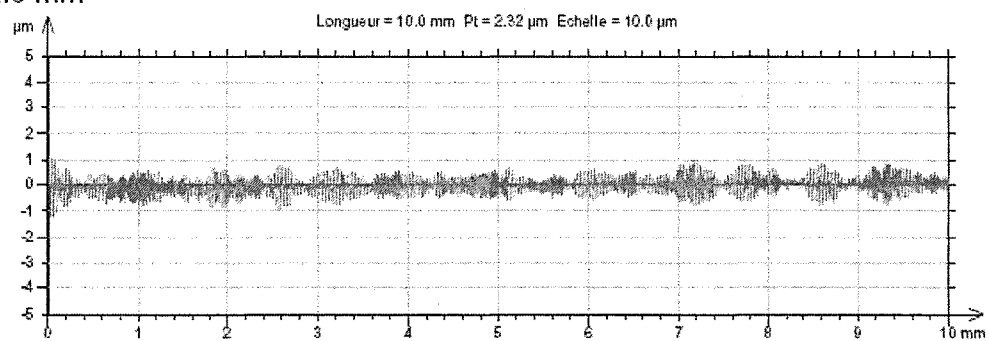
	Moyenne	Écart type	Min	Max
Ra (nm)	263	20,9	167	323
Rq (nm)	309	23,1	199	374
Rz(μm)	1,34	0,090	0,873	1,65
Rt(μm)	1,77	0,191	1,33	4,02

Profil suivant l'axe des X (à Y = 0, 2.5 et 5 mm).

Y = 0 mm



Y = 2.5 mm



Y = 5 mm

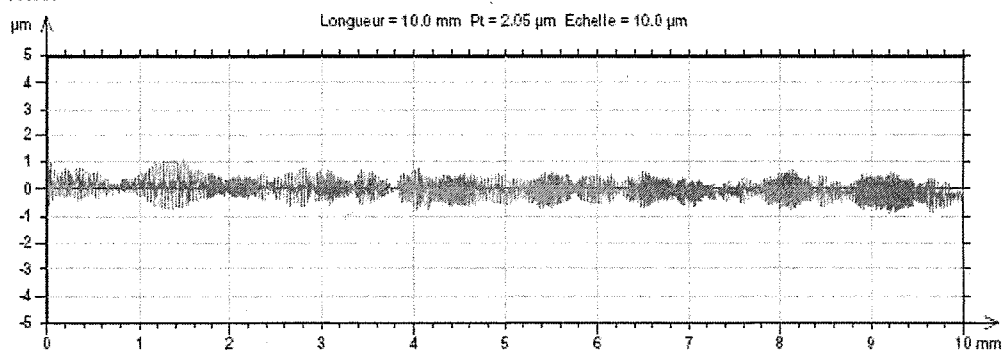
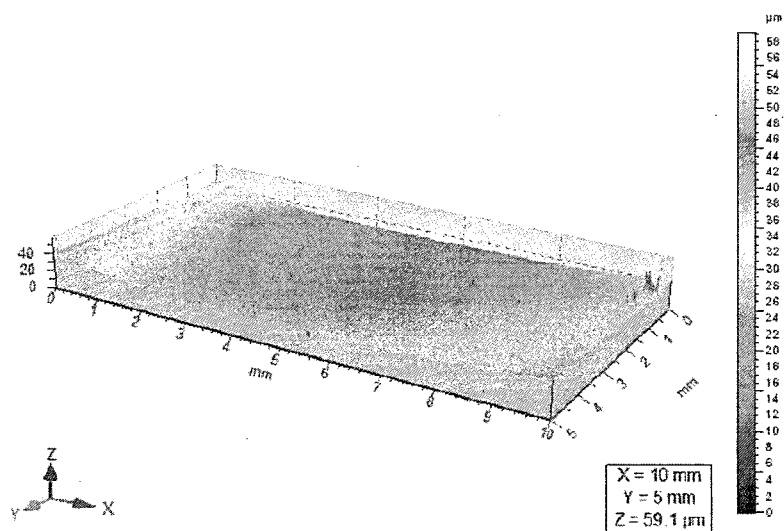


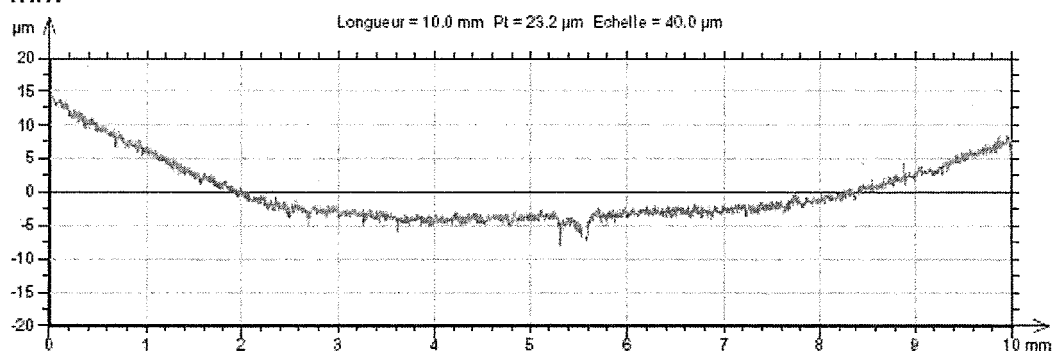
Image topographique en 3D de l'échantillon de Téflon lisse de rugosité R_q de 379 nm



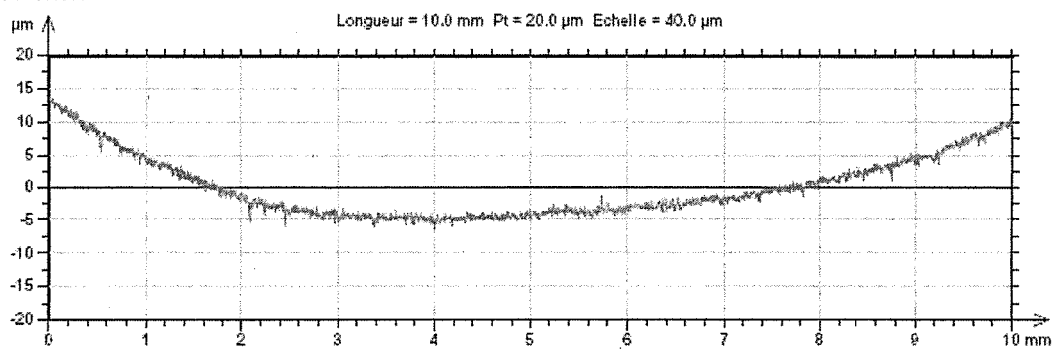
	Moyenne	Écart type	Min	Max
Ra (nm)	283	19,5	252	386
Rq (nm)	379	48,7	321	689
Rz(μm)	2,39	0,382	1,77	4,30
Rt(μm)	5,64	2,92	2,30	25,3

Profil suivant l'axe des X (à $Y = 0, 2.5$ et 5 mm).

$Y = 0$ mm



$Y = 2.5$ mm



$Y = 5$ mm

