# Contrôle magnétique de la mouillabilité

Élie RAPHAËL et Pierre-Gilles de GENNES

Collège de France, 11, place Marcelin-Berthelot, 75231 Paris cedex 05, France.

#### Résumé.

Un film de caoutchouc comportant des grains ferromagnétiques durs (avec un axe d'aimantation privilégié) est préparé avec des régions en ruban, alternées en aimantation. Si un tel film, fixé sur un support solide, est soumis à un champ magnétique tangentiel H, il doit déformer la surface libre en crêtes et vallées, et devenir de ce fait plus mouillable.

Mots clés: mouillage / magnétisme

# Wettability controlled by magnetic fields

#### Abstract.

A rubber film is loaded with hard ferromagnetic particles (with a strongly preferred magnetisation axis). The film is prepared with alternate regions (ribbon-like) of + and - magnetisation, and is fixed on a solid substrate. When a tangential magnetic field H is applied, the free surface should deform into ridges and valleys — thus becoming more wettable.

Keywords: wetting / magnetism

# Abridged English Version

The proposed structure is shown in figure 1a, with a film (thickness h) of magnetic grains in a rubber matrix, magnetised along the normal to the film. Successive regions (of width 2b) are magnetised up and down. A tangential field H is applied, and creates torques  $\pm MH$  per unit volume (M: magnetisation). The film is distorted as shown in figure 1b (valid for  $h \sim 2b$ ). There are alternating slopes of angle  $\pm \theta_H$ . A variational calculation of  $\theta_H$  is described in section 2. For h = 2b, eq. (1) gives  $\theta_H$  in terms of MH, and the shear modulus  $\mu$  of the film.

Assume now that the film surface was only partially wettable by water, with a contact angle  $\theta_e$ . We put on a part of the surface a droplet of water, which will be our reservoir. If we apply the field H, will the droplet spread out? The answer (derived from a comparison of Laplace pressures) is that water will invade the valleys when  $\theta_H > \theta_e$ .

Note présentée par Pierre-Gilles de GENNES.

### É. Raphaël et P.-G. de Gennes

A final question (described qualitatively in section 3) concerns the *invasion time*: the time required to fill a length L along the valleys. The predicted scaling law for t(L) is given in equations (2 and 3). It gives relatively long times ( $\sim 0.1$  s for ribbons of width 20 µm and  $H = 10^4$  G).

# 1. Principe

## 1.1. Effets des couples magnétiques

La structure envisagée est décrite sur la figure 1a. On part d'un élastomère dans lequel sont incorporés des grains magnétiques (Néel, 1978, pour une introduction à la physique des grains magnétiques). Soit les grains sont allongés (comme sur la figure), soit ils sont sphériques, mais doués d'un axe unique d'aimantation facile – par exemple avec des particules de cobalt, analogues à celle des ferrofluides (Rosensweig, 1985). Après mélange, on réticule légèrement le système sous forme d'un film, d'épaisseur h, déposé sur un support rigide.

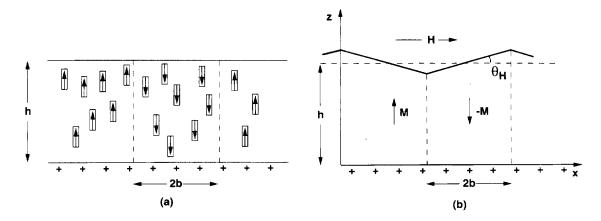


Fig. 1. – Film élastique à aimantations alternées. (a) État de base; (b) distortion sous champ. Fig. 1. – Rubber film with alternating magnetisations. (a) Initial state; (b) distortion by a tangential field.

On suppose que les axes faciles d'aimantation sont (par exemple) normaux au plan du film, et que des régions en forme de rubans (largeur 2b) sont alternativement aimantées (+) et (-). (Cet arrangement pourrait sans doute être réalisé avec une tête de lecture commerciale pour bandes magnétiques).

On applique un champ tangentiel H, et l'on suppose que l'aimantation à l'intérieur d'un grain ne peut pas s'écarter de l'axe facile. Il en résulte des couples  $\pm$  MH par unité de volume (M désignant l'amplitude de l'aimantation moyenne). Si les grains sont bien soudés à la matrice élastique, celle-ci va se déformer. Pour les cas qui nous intéressent (avec  $2b/h \sim 1$ ), on peut décrire assez bien le profil de surface comme une ligne brisée, avec des pentes alternantes  $\pm \theta_H$ , comme le montre la figure 1b.

Nous supposons constamment  $\theta_H < 1$  pour rester dans un domaine de réponse linéaire. Un calcul variationnel de  $\theta_H$  est décrit dans la section 2. Typiquement, pour h = 2b, on attend :

$$\theta_H = \frac{MH}{4\mu} \tag{1}$$

où  $\mu$  désigne le module de cisaillement du composite, qui peut être assez faible.

# 1.2. Mouillage

Supposons maintenant que la surface du composite (caoutchouc + grains) n'était pas totalement mouillable à l'eau, et qu'il existait donc un angle de contact à l'équilibre  $\theta_e$  (Bouasse, 1924). Dans une partie du spécimen, nous plaçons une goutte réservoir, de taille >> b. Cette goutte va-t-elle envahir les régions où H est fini ? La réponse apparaît sur la figure 2a: si  $\theta_H < \theta_e$ , on peut faire entrer du liquide dans les vallées, mais le signe de la courbure à la surface impose une pression de Laplace supérieure à la pression atmosphérique dans la vallée. Le réservoir, lui, est essentiellement à la pression atmosphérique (son rayon de courbure est grand). Donc, la vallée se videra vers la goutte. Au contraire, pour  $\theta_H > \theta_e$ , la goutte se videra vers la vallée. Pour passer à une surface totalement mouillable, il faut et il suffit d'avoir  $\theta_H > \theta_e$ .

Avec  $M = 10^2$  G,  $H = 10^4$  G,  $\mu = 1$  atm, et h = 2 b, on attend  $\theta_H \sim 15^\circ$ . Donc l'effet n'est pas négligeable.

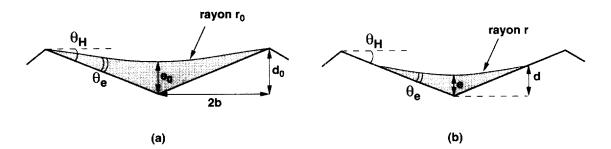


Fig. 2. – (a) Mouillage d'une « vallée ». Dans le cas représenté ( $\theta_H > \theta_e$ ), la courbure de la surface libre est vers le haut, et la pression de Laplace dans le liquide est négative. (b) Aspect du film près du front.

Fig. 2. – (a) Wetting of a 'valley'. The case shown corresponds to  $\theta_H > \theta_e$ . Then the curvature of the free surface is upwards, and the Laplace pressure in the liquid is negative. (b) Film aspect near the front.

#### 1.3. Constantes de temps

Pour que le réservoir envahisse une longueur L de vallée, il faut que la différence des pressions de Laplace induise un écoulement de Poiseuille dans chaque vallée. Nous développons dans la section 3 une analyse grossière de cet effet : il conduit à une loi d'avancée L(t) de la forme :

$$L^2 = Dt (2)$$

# É. Raphaël et P.-G. de Gennes

avec un « coefficient de diffusion » de la forme :

$$D = \operatorname{cste} \frac{\gamma}{\eta} d_0 \,\theta_H (\,\theta_H - \theta_e) \left( 1 - \frac{\theta_H - \theta_e}{2 \,\theta_H} \right)^2 \tag{3}$$

où  $\gamma$  désigne la tension superficielle et  $\eta$  la viscosité du liquide. Avec  $b=10~\mu m$  et  $h=20~\mu m$ , et  $\theta_e <<\theta_H$ , on arrive ainsi à  $D=10^{-3}~{\rm cm}^2/{\rm s}$ . Pour  $L=0,1~{\rm mm}$ , cela suggère des temps d'invasion  $t\sim0,1~{\rm s}$ , donc relativement lents.

#### 2. Calcul variationnel des distortions

Soient u(x, z) les déplacements élastiques. Nous considérons le caoutchouc comme incompressible, donc div u = 0; cela conduit à poser:

$$u_{x} = -\frac{\partial}{\partial z} \chi(x, z)$$

$$u_{z} = +\frac{\partial}{\partial x} \chi(x, z)$$

$$(4)$$

La fonction  $\chi$  exacte satisfait à une équation biharmonique (Landau et Lifshitz, 1959), plus des conditions aux limites  $u(x, 0) \equiv 0$  sur le support, et  $u_x(b, z) = u_x(-b, z) = 0$  sur les plans de discontinuité de l'aimantation. Nous utilisons ici une forme de  $\chi(x, z)$  qui satisfait exactement aux conditions aux limites, et qui est un polynôme de degré aussi bas que possible en x, z:

$$\chi = \frac{1}{2} \Lambda (x^2 - b^2) z^2 \tag{5}$$

où  $\Lambda$  est une constante à déterminer par un principe variationnel. (Notons que la forme (5) ne satisfait pas à l'équation biharmonique).

L'approximation décrite par l'équation (5) conduit à des pentes essentiellement constantes  $(\pm \theta_H)$  sur la surface libre, avec :

$$\theta_H \simeq \Lambda h^2 \tag{6}$$

Les contraintes de cisaillement élastique sont :

$$\sigma_{xz} = \mu \left( \frac{\partial u_z}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial z} \right) = \mu \Lambda (z^2 + b^2 - x^2)$$
 (7)

et l'énergie d'une région d'aimantation -M vaut :

$$E = \langle \frac{1}{2}\mu \left( \frac{\partial u_z}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial z} \right)^2 \rangle - MH \langle \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_z}{\partial x} - \frac{\partial u_x}{\partial z} \right) \rangle$$
 (8)

Dans l'équation (8), les symboles <> désignent des moyennes spatiales ; le deuxième terme décrit l'effet des couples magnétiques induisant une rotation locale :

$$\omega = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_z}{\partial x} - \frac{\partial u_x}{\partial z} \right) = \Lambda (z^2 + x^2 - b^2)$$
 (9)

En effectuant les moyennes et en optimisant la forme (8) par rapport à  $\Lambda$ , on arrive à :

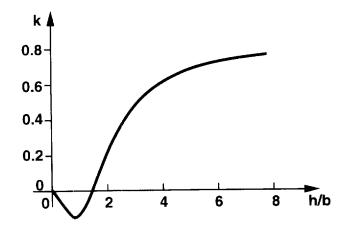
$$\theta_{H} = Ah^{2} = \frac{MH}{6\mu} \frac{h^{2}(h^{2} - 2b^{2})}{\frac{h^{4}}{5} + \frac{8b^{4}}{15} + \frac{4h^{2}b^{2}}{9}}$$

$$= k\left(\frac{h}{b}\right) \frac{MH}{\mu}$$
(10)

La fonction k(h/b) est représentée sur la *figure 3*. Il est intéressant de voir qu'elle change de signe pour  $h = b\sqrt{2}$ . L'origine de ce changement de signe est la suivante : tant que  $h > b\sqrt{2}$ , la moyenne spatiale  $< z^2 + x^2 - b^2 > = \frac{1}{3} \left( h^2 - 2b^2 \right)$  est positive. La valeur de  $\Lambda$  qui optimise l'énergie (8) est alors positive et  $\theta_H \simeq \Lambda h^2 > 0$ : le matériau se distord de la façon représentée sur la *figure 1b*. En revanche, pour  $h < b\sqrt{2}$ , la zone où  $z^2 + x^2 - b^2 < 0$  domine la moyenne spatiale, et  $< z^2 + x^2 - b^2 > < 0$ . Dans ce cas, le  $\Lambda$  optimal est négatif, et par suite  $\theta_H < 0$ . Le matériau se distord alors de manière contraire à celle de la *figure 1b* (la frontière gauche de la région d'aimentation -M s'élève, et la frontière droite s'abaisse).

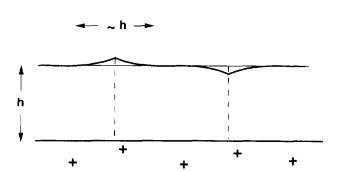
Fig. 3. – Fonction k de l'équation (10) en fonction de h/b.

Fig. 3. - Function k in equation (10) as a function of h/b.



Remarque: le calcul variationnel fondé sur la forme (5) est plausible pour un rapport d'aspect h/2b qui n'est pas trop petit. En revanche, pour  $h/2b \to 0$ , le profil n'est plus à pente constante  $(\pm \theta_H)$ . Il correspond plutôt à l'aspect de la figure 4.

### É. Raphaël et P.-G. de Gennes



2b -

Fig. 4. – Aspect qualitatif du profil pour des films minces (h < 2b).

Fig. 4. – Qualitative shape of the 'valleys' for thin films (h < 2b).

# 3. Dynamique d'envahissement

Supposons que  $\theta_{e} < \theta_{H}$ . La différence des pressions de Laplace :

$$\Delta p = -\gamma/r_0 \tag{11}$$

va alors induire un écoulement de Poiseuille dans la vallée. Pour  $\theta_H < 1$ , le rayon de courbure  $r_0$  de l'interface est donnée par (fig. 2a) :

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{d_0} \theta_H (\theta_H - \theta_e) \tag{12}$$

Soit L(t) la position du front de liquide à l'instant t. L'épaisseur  $e_0$  du film étant petite devant sa largeur  $(\sim 4b)$ , l'approximation de lubrification conduit à :

$$c \frac{\eta \, \mathrm{d}L}{e_0^2 \, \mathrm{d}t} = \frac{1}{L} \left| \Delta p \right| \tag{13}$$

où:

$$e_0 = d_0 \left( 1 - \frac{\theta_H - \theta_e}{2\theta_H} \right) \tag{14}$$

(c étant une constante numérique).

En combinant les équations (11)-(14), nous obtenons une loi d'avancée de la forme :

$$L(t) = Dt^2 (15)$$

avec:

$$D = \operatorname{cste} \frac{\gamma}{\eta} d_0 \,\theta_H (\,\theta_H - \theta_e) \left( 1 - \frac{\theta_H - \theta_e}{2\theta_H} \right)^2 \tag{16}$$

Dans la limite où  $\theta_e << \theta_H$ , le « coefficient de diffusion » D se réduit à :

$$D \sim \frac{\gamma}{\eta} d_0 \theta_H^2 \sim \frac{\gamma}{\eta} b \theta_H^3 \tag{17}$$

Remarque: l'analyse ci-dessous suppose que l'angle de contact est fixé par sa valeur d'équilibre  $\theta_e$ , et que le liquide reste piégé sur les arêtes de la vallée (fig. 2a). L'épaisseur e du film qui envahit la vallée est alors constante  $[e=e_0,$  éq. (14)]. Près du front, on s'attend toutefois à ce que l'épaisseur du film tende vers zéro. Dans cette zone, le piégeage sur les arêtes n'est plus possible. Le film d'épaisseur  $e_0$  est donc précédé par une « languette » dont l'épaisseur varie progressivement de  $e=e_0$  à e=0. Une coupe de la languette à l'instant t et à une distance x du réservoir, est représentée sur la figure 2b. Les grandeurs d, r, et e sont des fonctions de x et t, qui obéissent à des relations analogues aux relations (12) et (14) (on suppose toujours que l'angle de contact est fixé à  $\theta_e$ ). En combinant l'équation de conservation de la masse du liquide et l'équation locale de lubrification, on obtient facilement l'équation d'évolution de d(x, t):

$$\frac{\partial}{\partial t} d^2 = \frac{D}{d_0} \frac{\partial}{\partial x} \left( d^2 \frac{\partial}{\partial x} d \right) \tag{18}$$

où D est donné par (16). L'équation (18) admet des solutions de la forme :

$$d(x,t) = d_0 f\left(\frac{x}{\sqrt{Dt}}\right) \tag{19}$$

où la fonction f(z) vérifie :

$$zf\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}z} + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left(f^2\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}z}\right) = 0\tag{20}$$

L'extrémité de la languette suit donc elle aussi une loi diffusive, avec le même coefficient de diffusion *D* que la partie à épaisseur constante du film. On en conclut que la languette n'occupe qu'une partie finie du film.

Remerciements. Nous avons bénéficié de discussions avec V. Ponsinet.

Note remise le 23 mai 1997, acceptée le 15 septembre 1997.

## Références bibliographiques

Bouasse H., 1924. Capillarité, Delagrave, Paris.
Landau L., Lifshitz I. M., 1959. Theory of elasticity, Pergamon Press, London.
Néel L., 1978. Œuvres Scientifiques, Éditions CNRS, Paris (en particulier chap. XIII).
Rosensweig R., 1985. Ferrohydrodynamics, Cambridge University Press.