Construction d'un modèle de champ de phase à température homogène pour la solidification d'un alliage binaire

D. Kessler, O. Krüger*, J.F. Scheid*

Chaire d'analyse et analyse numérique
Département de mathématiques
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne
1015 Lausanne, Suisse

3 novembre 1998

Résumé

Nous nous intéressons à un modèle de champ de phase pour décrire l'apparition de dendrites solutales lors de la solidification d'un alliage binaire. Le modèle que nous présentons est une synthèse des modèles de Warren et Boettinger [19] et de Wheeler, Boettinger et McFadden [20]. Dans un souci de justifier au mieux à partir de considérations physiques toutes les étapes de la construction du modèle, nous reprenons la densité d'énergie libre proposée par WB, puis étendons la démarche proposée par WBM afin de déterminer complètement les équations d'évolution qui en découlent.

*soutenus financièrement par le FNRS (fonds national pour la recherche scientifique)

Table des matières

1 Introduction et historique

1.1 Motivation

Nous voulons construire un modèle pour la solidification d'alliages binaires qui soit capable de rendre compte de l'apparition de dendrites d'origine solutale pendant le processus. De telles structures sont très courantes dans la nature. Elles ont été l'objet d'études expérimentales au département des matériaux de l'E.P.F.L. (cf. figure 1). Le but de ce travail est de justifier au mieux la construction d'un modèle intermédiaire entre ceux publiés par Wheeler, Boettinger et McFadden [20] et de Warren et Boettinger [19].

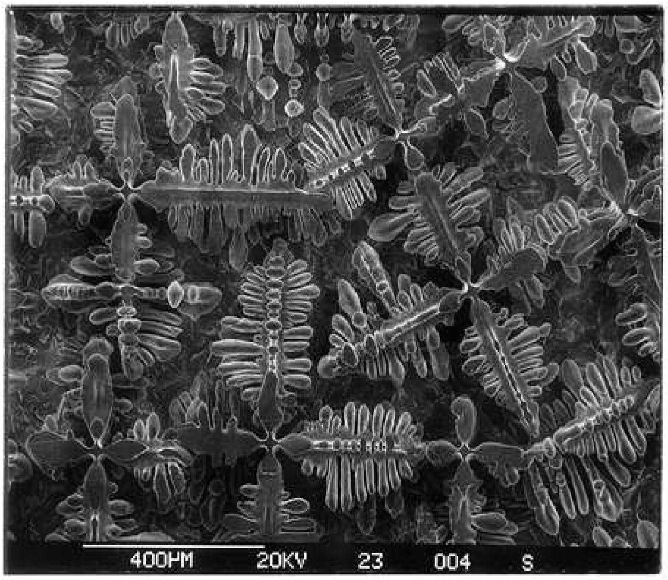

FIG. 1: Croissance dendritique expérimentale dans un alliage Sa-Co [photographie: LMPH-DMX-EPFL]

1.2 Modèles pour la solidification d'alliages binaires

L'approche macroscopique pour les problèmes de solidification d'alliages conduit à des modèles de type “problème de Stefan”. Ces modèles décrivent l'évolution en temps d'une interface séparant deux phases (liquide-solide) ou trois phases (liquide-mixte-solide) [11, 17], ainsi que l'évolution de quantités (concentration, température) dans chacune des phases. On utilise un modèle à trois phases lorsque l'on veut décrire macroscopiquement une zone de mélange [1, 2, 8].

Parmi ces modèles, on distingue essentiellement deux types de formulations. Les formulations fortes (ou classiques) définissent une interface abrupte de façon explicite et sont mathématiquement caractérisés par des conditions limites à l'interface faisant intervenir la vitesse normale de déplacement de celle-ci, ainsi qu'éventuellement sa courbure moyenne. En revanche, dans les formulations faibles (ou enthalpiques), l'interface est définie de façon implicite et les effets de courbure ne peuvent être pris en compte (pour une classification des problèmes de Stefan on consultera [11, 17]). Sous certaines conditions - en particulier en ne tenant pas compte de la courbure - il est possible de passer d'une formulation à l'autre [12, 17].

Numériquement, le déplacement explicite de l'interface [7, 10] ("front tracking") engendre des difficultés, en particulier lorsque les géométries deviennent complexes (dendrites) ou lors de changements topologiques. L'approche implicite des formulations enthalpiques évite en partie ces difficultés. Notons également que l'on peut reformuler le problème pour définir l'interface comme l'ensemble de niveau d'une certaine fonction (méthode *level set*) [13, 16].

Les modèles de champ de phase s'inscrivent dans l'esprit développé par ces dernières approches où l'on évite de suivre explicitement l'interface. De façon générale, les modèles de champ de phase ne dérivent plus d'une transformation d'un problème de Stefan, mais sont conçus directement à partir de considérations thermodynamiques. Un paramètre d'ordre (le champ de phase) est introduit pour rendre compte de la transition de phase à l'échelle mesoscopique. On espère ainsi mieux décrire l'apparition de dendrites lors d'un processus de solidification.

Le paramètre d'ordre est une variable thermodynamique $\phi(x,t)$, prenant des valeurs limites arbitraires dans chacune des phases (par exemple 0 dans le solide et 1 dans le liquide), et pouvant varier continûment entre ces deux valeurs dans une "interface" ayant une épaisseur non nulle.

Historiquement, les modèles de champ de phase ont été établis pour décrire des situations de transition de phase de matériaux purs sous l'effet de la température [4, 5, 14, 18]. La création de modèles de champ de phase pour la solidification d'alliages binaires, où la variation de la concentration joue un rôle plus important que les variations de la température, est plus récente, et le modèle présenté ici est basé essentiellement sur WB et WBM [19, 20]. Nous présentons donc un modèle pour décrire l'apparition de dendrites "solutales" dans un alliage, alors que la plus grande partie des modèles existants décrivent l'apparition de dendrites "thermiques" dans les éléments purs.

1.3 Modèles de champ de phase

L'approche que nous présentons dans ce paragraphe vient de la physique statistique, et s'applique aussi à d'autres phénomènes critiques que la solidification. De manière très générale, elle se traduit par la construction d'une fonctionnelle énergie libre $F[T, \phi, \dots]$, où ϕ est un paramètre d'ordre pour le phénomène critique considéré et T la température. Ces grandeurs sont définies dans un domaine spatial Ω et dépendent du temps. La grandeur $F[T, \phi, \dots]$ est la somme de deux contributions :

– une énergie libre dans une "phase homogène":

$$F_{\text{hom.}}[T(.,t), \phi(.,t), \dots] = \int_\Omega f\left(T(x,t), \phi(x,t), \dots\right) dx, \qquad (1.1)$$

  où $f(T, \phi, \dots)$ est la densité d'énergie libre du système, que l'on devra construire;

– un terme de type Ginzburg-Landau :

$$F_{\text{GL}}[\phi(.,t)] = \int_\Omega \frac{1}{2}\varepsilon^2 \left|\nabla\phi(x,t)\right|^2 dx, \qquad (1.2)$$

  où ε est un paramètre positif.

Cahn et Hilliard [6] ont étudié précisément la construction des fonctionnelles F_{GL}, et ont montré en particulier que le paramètre ε doit être indépendant du paramètre d'ordre et de la température.

Tout le travail de modélisation pour un problème spécifique consiste alors à construire la densité d'énergie libre dans une phase homogène $f(T, \phi, \dots)$, et à rajouter des contraintes supplémentaires sur les variables (lois de conservation, variables fixées). On obtient alors des équations d'évolution génériques en demandant que l'énergie libre totale $F(t) \equiv F[T(.,t), \phi(.,t), \dots]$ soit décroissante en temps. A ce stade, il faut encore considérer des situations limites qui permettent d'ajuster le modèle par comparaison avec des modèles classiques.

Il nous faut mentionner que dans certains articles, des modèles de champ de phase sont construits à partir d'une fonctionnelle entropie. En effet, Penrose et Fife [14] ont remarqué les premiers qu'il peut parfois être judicieux de passer en formulation entropique, afin de faire apparaître la densité d'énergie interne e plutôt que la température T comme variable du système, notamment lorsque l'on veut tenir compte d'une équation de conservation de l'énergie. Dans l'équation suivante, la température est notée T, bien qu'elle soit ici fonction des variables thermodynamiques e, ϕ,..., et non pas directement de l'espace et du temps. Par transformée de Legendre de l'énergie libre en entropie, le terme de Ginzburg-Landau (1.2) devient

$$S_{\mathrm{GL}}[e(.,t),\phi(.,t),\dots] = -\int_{\Omega} \frac{1}{2}\frac{\varepsilon^2}{T\left(e(x,t),\phi(x,t),\dots\right)} \left|\nabla\phi(x,t)\right|^2 dx, \quad (1.3)$$

tandis que le terme homogène (1.1) peut se reécrire simplement comme

$$S_{\mathrm{hom.}}[e(.,t),\phi(.,t),\dots] = \int_{\Omega} s\left(e(x,t),\phi(x,t),\dots\right) dx, \quad (1.4)$$

où $s(e,\phi,\dots) = \dfrac{e - f\left(T(e,\phi,\dots),\phi,\dots\right)}{T(e,\phi,\dots)}$.

Insistons sur le fait que le paramètre ε dans (1.3) est exactement le même que dans (1.2).

Une approche basée directement sur une fonctionnelle entropie a été présentée par Wang *et al.* [18], avec un terme homogène de type (1.4), mais avec un "terme gradient" plus simple que (1.3), construit par analogie avec le potentiel de Ginzburg-Landau(1.2) :

$$\tilde{S}_{\mathrm{GL}}[e(.,t),\phi(.,t),\dots] = -\int_{\Omega} \frac{1}{2}\tilde{\varepsilon}^2 \left|\nabla\phi(x,t)\right|^2 dx. \quad (1.5)$$

Le paramètre $\tilde{\varepsilon}$ est alors considéré comme constant.

1.4 Choix d'un modèle de champ de phase pour la solidification d'un alliage binaire

Le problème que nous considérons correspond au processus physique de solidification d'un alliage de deux métaux à l'intérieur d'une enceinte Ω à laquelle on impose depuis l'extérieur une température que nous supposerons homogène dans toute l'enceinte. Les grandeurs naturelles décrivant le système sont donc la concentration relative de l'alliage c, et la température T. Nous allons considérer $c(x,t)$ comme une variable, inconnue du problème, et $T(t)$ comme un paramètre, imposant une dépendance explicite en temps. On pourrait par exemple obtenir cette température $T(t)$ comme la solution $T(x,t)$ d'un problème de Stefan prise à un point fixé x, ce qui représenterait le passage d'une échelle macroscopique à une échelle mesoscopique.

Nous avons décidé de décrire ce problème par un modèle de champ de phase, pour les raisons exposées dans le paragraphe 1.2. Il apparait ainsi une troisième grandeur, le champ de phase $\phi(x,t)$, deuxième inconnue du problème. Parmi les différentes variantes mentionnées dans le paragraphe 1.3, nous avons choisi une formulation en énergie libre de type (1.1)-(1.2), puisque la température est une grandeur naturelle de notre système. La modélisation consistera donc à construire la densité d'énergie libre $f(T, c, \phi)$, qui déterminera la fonctionnnelle énergie libre $F[T, c, \phi]$, puis à en dériver des équations d'évolution génériques pour les variables c et ϕ (section 2). Enfin, ces équations seront entièrement précisées en examinant des situations limites décrites par des modèles connus (section 3).

La plupart des articles publiés (par exemple WBM [20]) ont des densités d'énergie libre complètement phénoménologiques qui génèrent des termes cubiques en ϕ. Ce n'est pas le cas de l'article de WB [19], où une densité (d'entropie dans cet article) plus complexe, construite sur des considérations thermodynamiques, engendre des polynômes de degré 4, au lieu de 3, dans les équations d'évolution (voir aussi la thèse de S. Henry [9]).

Nous avons repris la densité d'énergie libre $f(T, c, \phi)$ de WB. Dans la section 2.3, nous essayons de justifier au mieux la construction de f. D'autre part, alors que WB ajustent les paramètres de leur modèle simplement par analogie avec les résultats de WBM [20] pour un modèle plus simple, nous ajustons ces paramètres directement, en comparant des limites asymptotiques formelles de notre modèle à des situations physiques connues, ce qui est fait dans la section 3. Nous présentons finalement une version adimensionalisée du problème dans la section 4, avant d'en proposer une version modifiée par l'introduction d'une anisotropie et d'un terme stochastique dans la section 5.

Mentionnons finalement que, puisque notre formulation est en énergie libre, alors que celle de WB est une formulation en entropie de type Wang (équations (1.4) et (1.5)), nos équations d'évolution finales diffèrent légèrement des leurs dans leurs dépendances en température, ce qui n'en modifie pas les propriétés (la température est dans les deux cas considérée comme un paramètre).

2 Construction du modèle

2.1 Caractérisation du système

On considère un alliage binaire, dans un domaine spatial Ω, caractérisé par la concentration relative $c(x, t)$ d'un élément B dans un mélange formé d'éléments A et B. La variable c est donc comprise entre 0 et 1. Nous caractérisons encore l'état du système par un paramètre d'ordre $\phi(x, t)$, appellé *champ de phase*, variant continûment entre les valeurs 0 dans la phase solide et 1 dans la phase liquide. Ces deux grandeurs sont fonction de l'espace et du temps. Elles sont supposées connues à un instant initial $t = 0$.

Notre but sera d'étudier l'évolution spatio-temporelle des deux variables c et ϕ, sous la contrainte d'une température homogène quoique variable dans le temps, imposée au système par l'extérieur. Cette contrainte revient à supposer que la conduction thermique à l'intérieur du système se fait instantanément et que l'extérieur se comporte comme un thermostat idéal, c'est-à-dire un réservoir inépuisable d'énergie dont la température $T(t)$ est homogène.

Avec de telles conditions, il parait naturel de prendre un point de vue thermodynamique basé sur le potentiel énergie libre, et c'est pourquoi nous postulons, comme Penrose et Fife [14], qu'un tel potentiel puisse être défini même hors équilibre.

De plus, nous supposons le système fermé (i.e. sans échange de matière avec l'extérieur) et demandons que les seuls échanges d'énergie libre avec l'extérieur soient d'origine thermique.

2.2 Lois d'évolution

Nous allons étendre le deuxième principe de la thermodynamique de la manière suivante : nous supposons qu'à tout instant, l'énergie libre totale du système tend à diminuer vers ce qui serait son minimum à la température instantanée $T(t)$. Cela revient à supposer que $T(t)$ varie suffisamment lentement pour que le système ait le temps d'y ajuster sa dynamique.

Il s'agit maintenant de donner une forme d'équations d'évolution vérifiant ce principe, suffisamment générale pour pouvoir par la suite ajuster le modèle à des situations limites connues de la physique.

Donnons d'abord une forme générale pour l'énergie libre du système, qui sera la somme de termes de type (1.1) et (1.2) :

$$\begin{aligned} F(t) &\equiv F[T(t), c(.,t), \phi(.,t)] \\ &= \int_\Omega \left(f\left(T(t), c(x,t), \phi(x,t)\right) + \frac{\varepsilon^2}{2} |\nabla \phi(x,t)|^2 \right) dx, \end{aligned} \tag{2.1}$$

où f est une densité d'énergie libre, que nous préciserons dans la sous-section suivante, et $\frac{\varepsilon^2}{2}|\nabla\phi|^2$ un potentiel de type Ginzburg-Landau (1.2), contrôlé par le paramètre ε, que nous supposons constant.

Nous verrons par la suite que le terme f a tendance à séparer de manière nette les régions solides ($\phi = 0$) des régions liquides ($\phi = 1$), tandis que le terme de Ginzburg-Landau, lui, génère un terme diffusif dans l'équation d'évolution, qui tend à étaler la région dans laquelle ϕ passe de 0 à 1. Par conséquent, à travers le paramètre ε, on contrôle l'épaisseur des interfaces solide-liquide, où les effets de ce deuxième terme dominent.

Nous devons maintenant tenir compte des contraintes suivantes pour construire les équations d'évolution :

1. la température $T(t)$ est un paramètre imposé au système, c'est-à-dire une fonction donnée;
2. il y a conservation de la matière, donc il existe un flux de matière $\vec{j}_c$ tel que
$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla.\vec{j}_c \quad \text{dans } \Omega; \tag{2.2}$$
3. le système est fermé, donc
$$\vec{j}_c.\vec{n} = 0 \quad \text{sur } \partial\Omega; \tag{2.3}$$
4. notre extension du second principe de la thermodynamique exige que $c(x,t)$ et $\phi(x,t)$ évoluent de manière à diminuer l'énergie libre du système à l'intérieur du domaine. La grandeur $T(t)$, paramètre imposé au système, ne participe pas à cette exigeance;
5. le flux normal d'énergie libre au bord du domaine $\partial\Omega$ est nul à T fixé.

Pour formuler les deux dernières contraintes, nous définissons une "dérivée temporelle à T fixé"

$$\dot{F}|_{T=cte} = \int_\Omega \left(\frac{\partial f}{\partial c}\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \phi}\frac{\partial \phi}{\partial t} + \varepsilon^2 \nabla \frac{\partial \phi}{\partial t}.\nabla\phi \right) dx \tag{2.4}$$

En utilisant l'équation (2.2) et en appliquant le théorème de divergence à (2.4), $\dot{F}|_{T=cte}$ peut s'écrire :

$$\dot{F}|_{T=cte} = \dot{F}_{int}|_{T=cte} + \int_{\partial\Omega} \left[\vec{J}_F|_{T=cte}.\vec{n} \right] dx, \tag{2.5}$$

avec

$$\dot{F}_{int}|_{T=cte} = \int_\Omega \left[\nabla \frac{\partial f}{\partial c}.\vec{j} + \left(\frac{\partial f}{\partial \phi} - \varepsilon^2 \triangle\phi \right) \frac{\partial \phi}{\partial t} \right] dx \tag{2.6}$$

et

$$\vec{J}_F|_{T=cte} = -\frac{\partial f}{\partial c}\vec{j}_c + \varepsilon^2 \frac{\partial \phi}{\partial t}\nabla\phi. \tag{2.7}$$

Les deux contributions dans (2.5) représentent physiquement respectivement la variation d'énergie libre à l'intérieur du domaine et l'échange d'énergie libre avec l'extérieur, à température fixée. Nous identifions ainsi $\vec{J}_F|_{T=cte}$

au flux d'énergie libre à température fixée. Les deux contraintes 4 et 5 s'expriment donc par respectivement :

$$\dot{F}_{int}|_{T=cte} \leq 0 \tag{2.8}$$

et

$$\vec{J}_F|_{T=cte}.\vec{n} = 0 \quad \text{sur } \partial\Omega. \tag{2.9}$$

En combinant les contraintes (2.9) et (2.3) on obtient alors :

$$\varepsilon^2 \frac{\partial \phi}{\partial t} \nabla \phi.\vec{n} = 0 \quad \text{sur } \partial\Omega. \tag{2.10}$$

Il nous reste à garantir la contrainte (2.8). Nous allons en fait poser l'exigeance plus forte qui consiste à demander à chacun des termes pris séparément dans (2.6) de fournir localement une contribution négative, comme le font [14, 18, 19, 20]. Nous devons pour cela demander à $\vec{j}_c$ (resp. $\frac{\partial \phi}{\partial t}$) d'être une fonction de $-\nabla \frac{\partial f}{\partial c}$ (resp. $-\left(\frac{\partial f}{\partial \phi} - \varepsilon^2 \triangle \phi\right)$) qui en conserve le signe. Nous choisissons alors

$$\vec{j}_c = -M_c(T, c, \phi) \nabla \frac{\partial f}{\partial c} \quad \text{dans } \Omega \tag{2.11}$$

et

$$\boxed{\frac{\partial \phi}{\partial t} = M_\phi(T, c, \phi) \left(\varepsilon^2 \triangle \phi - \frac{\partial f}{\partial \phi}\right) \quad \text{dans } \Omega,} \tag{2.12}$$

où M_c et M_ϕ sont des fonctions positives de c, ϕ et T.

L'équation (2.2) pour la conservation de la matière s'écrit alors, en y injectant (2.11) :

$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla. \left[M_c(T, c, \phi) \nabla \frac{\partial f}{\partial c}\right] \quad \text{dans } \Omega.} \tag{2.13}$$

Une forme spécifique pour $f(T, c, \phi)$ sera construite dans la section 2.3 et des formes particulières des fonctions M_c et M_ϕ dans la section 3.

Remarque

Les équations d'évolution (2.12) et (2.13) peuvent aussi s'interpréter à partir des dérivées fonctionelles de l'énergie libre totale (2.1) comme

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -M_\phi(T, c, \phi) \frac{\delta F}{\delta \phi}[T, c, \phi] \quad \text{dans } \Omega \tag{2.14}$$

et

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla . \left(M_c(T,c,\phi) \nabla \frac{\delta F}{\delta c}[T,c,\phi] \right) \quad \text{dans } \Omega, \tag{2.15}$$

où M_ϕ et M_c sont des fonctions positives de leurs arguments.

2.3 Densité d'énergie libre

2.3.1 Densité d'énergie libre de l'alliage

Soient $T_m^A > T_m^B$ les températures de fusion des deux composés A et B (l'indice m vient de l'anglais *melting point*). Dans la pratique, on utilisera des profils de température tels que

$$T_m^B < T(t) < T_m^A \quad \forall t. \tag{2.16}$$

Nous allons postuler une forme pour la densité d'énergie libre de l'alliage consistant en une moyenne des densités d'énergie libre $f^A(T,\phi)$ et $f^B(T,\phi)$ pour les éléments purs, pondérée par leurs concentrations relatives, à laquelle s'ajoute un terme de mélange :

$$\boxed{f(T,c,\phi) = (1-c)f^A(T,\phi) + cf^B(T,\phi) + \frac{RT}{v_m}\left[(1-c)\ln(1-c) + c\ln(c)\right],} \tag{2.17}$$

où v_m est le volume molaire du mélange et R la constante de Boltzman.

Pour la justification de ce terme de mélange, on consultera le rapport interne sur l'*entropie d'un alliage binaire* [3]. On prendra comme estimation pour v_m la moyenne des volumes molaires des éléments purs, considérée comme constante. Il serait possible de compliquer le modèle en considérant un volume molaire variable.

Il reste donc à établir un modèle pour chacune des énergies libres $f^X(T,\phi)$ des composés purs $X = A$ et $X = B$, ce que nous ferons en nous inspirant du modèle de WB [19].

2.3.2 Densité d'énergie libre d'un élément pur X

Nous allons tout d'abord donner une forme significative à $f^X(T_m^X,\phi)$. A la température de fusion, par définition, les états solide ($\phi = 0$) et liquide ($\phi = 1$) sont aussi stables l'un que l'autre, et il n'y a pas d'autres états stables. De plus, nous demandons que la densité d'énergie libre à la température de fusion soit symétrique par rapport à la valeur $\phi = \frac{1}{2}$, et nous fixons le zéro d'énergie libre aux états liquide et solide de l'élément pur à température de fusion.

Les propriétés physiques qui précèdent peuvent être décrites par des densités d'énergie libre prises dans toute une classe de fonctions $g \in C^2([0,1], \mathbb{R})$, vérifiant les propriétés mathématiques suivantes:

$$\begin{cases} g(0) = g(1) = 0, \\ g'(\phi) = 0 \Leftrightarrow \phi \in \{0, \frac{1}{2}, 1\}, \\ g''(0), g''(1) > 0, \\ g(1-\phi) = g(\phi). \end{cases} \tag{2.18}$$

Ce sont toutes des fonctions de type "double-puits", comme l'illustre le polynôme de plus bas degré vérifiant les contraintes (2.18),

$$g(\phi) = \phi^2(1-\phi)^2, \tag{2.19}$$

représenté sur la figure 2, donnant ainsi l'allure générique de la densité d'énergie libre d'un élément pur (pour bien mettre en évidence les minima, la figure représente la fonction dans un intervalle un peu plus grand que l'intervalle physique $[0,1]$).

Nous supposons qu'une même fonction de la classe (2.18) décrit les densités d'énergie libre des deux composantes $X = A$ et $X = B$, quoiqu'avec des puits d'une hauteur différente:

$$f^X(T_m^X, \phi) = W^X g(\phi). \tag{2.20}$$

Nous verrons lors de l'ajustement du modèle, dans la section 3.2.1, qu'il est intéressant de choisir une fonction g particulière dans la classe de "fonctions double-puits" (2.18), et que les paramètres W^X, qui contrôlent la hauteur de la barrière de potentiel entre les deux puits pour chaque élément pur, peuvent être alors explicitement reliés à l'énergie de surface de l'interface solide-liquide dans la limite d'une interface abrupte pour l'élément pur considéré.

Il faut maintenant expliciter la dépendance en température. Nous allons le faire en reliant la densité d'énergie libre à la densité d'énergie interne, que nous construirons explicitement. L'intérêt de cette approche est de faire apparaitre, via la densité d'énergie interne, des paramètres physiques mesurables par l'expérience, qui permettront de calibrer le modèle.

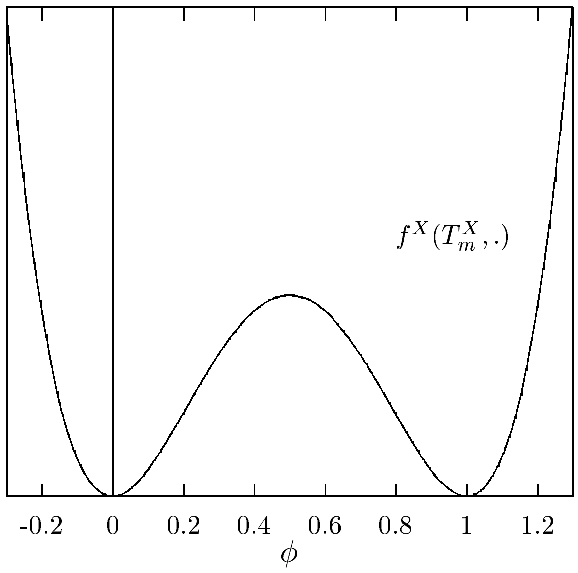

FIG. 2: Allure générique de la densité d'énergie libre $f^X(T_m^X,.)$ d'un élément pur X à la température de fusion

Afin de lier la densité d'énergie libre $f^X(T,\phi)$ à la densité d'énergie interne $e^X(T,\phi)$, nous utilisons les règles thermodynamiques suivantes :

$$f^X(T,\phi) = e^X(T,\phi) - Ts^X(e^X(T,\phi),\phi) \tag{2.21}$$

et

$$\frac{\partial s^X(e(T,\phi),\phi)}{\partial e} = \frac{1}{T}, \tag{2.22}$$

où $s^X(T,\phi)$ est la densité d'entropie du système.

En dérivant (2.21) par rapport à T puis en utilisant (2.21) et (2.22) on obtient l'équation différentielle pour f :

$$f^X(T,\phi) = e^X(T,\phi) + T\,\frac{\partial f^X(T,\phi)}{\partial T}, \tag{2.23}$$

c'est-à-dire

$$e^X(T,\phi) + T^2\,\frac{\partial (f^X(T,\phi)/T)}{\partial T} = 0, \tag{2.24}$$

d'où on tire finalement :

$$f^X(T,\phi) = T\left(\int_T^{T_m^X} \frac{e^X(\tau,\phi)}{\tau^2}d\tau + \frac{1}{T_m^X}f^X(T_m^X,\phi)\right). \tag{2.25}$$

Il reste donc à préciser $e^X(T,\phi)$. Commençons par décrire la forme de l'énergie interne classique $e^X_{\rm cl}(T)$ dans un modèle sans champ de phase (cf. figure 3). La fonction $e^X_{\rm cl}(T)$ est alors discontinue à la température de fusion T^X_m. On appelle *chaleur latente* la grandeur du saut, qui est expérimentalement mesurable :

$$L^X = e^X_{cl}(T^{X+}_m) - e^X_{cl}(T^{X-}_m). \tag{2.26}$$

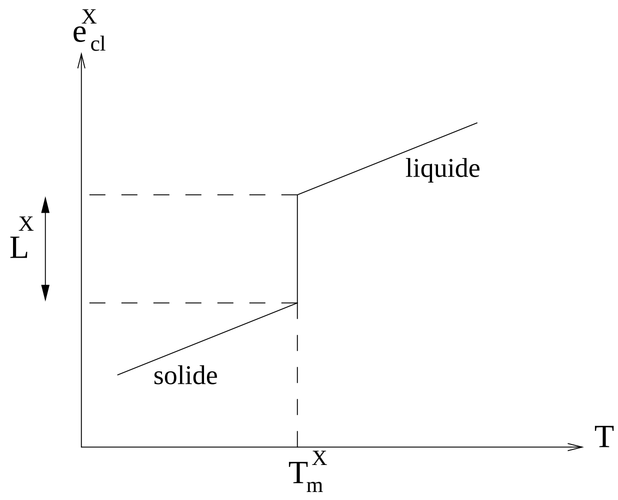

FIG. 3: Allure de la densité d'énergie interne physique autour du point critique

On peut aussi mesurer expérimentalement les dérivées à gauche et à droite de la température de fusion. Ce sont les chaleurs spécifiques solide C^X_s et liquide C^X_l.

$$\begin{cases} C^X_s = \dfrac{\partial e^X_{\rm cl}}{\partial T}(T^{X-}_m), \\[2ex] C^X_l = \dfrac{\partial e^X_{\rm cl}}{\partial T}(T^{X+}_m). \end{cases} \tag{2.27}$$

Notre but est maintenant de transformer la fonction discontinue $e^X_{cl}(T)$ en une fonction régulière à deux variables $e^X(T,\phi)$. Nous allons le faire en deux étapes.

On suppose dorénavant que la température reste toujours relativement proche de la température de fusion. Considérons alors la linéarisation de $e^X_{cl}(T)$ à gauche (resp. à droite) de T^X_m, et prolongeons-la en une fonction affine $e_s^X(T)$ (resp. $e_l^X(T)$) définie pour tout $T > 0$, comme le montre la figure 4. Ces énergies internes “solide” et “liquide” sont alors données par :

$$\begin{cases} e_s^X(T) = e_{cl}^X(T_m^{X-}) + C_s^X(T - T_m^X), \\ e_l^X(T) = e_{cl}^X(T_m^{X+}) + C_l^X(T - T_m^X). \end{cases} \tag{2.28}$$

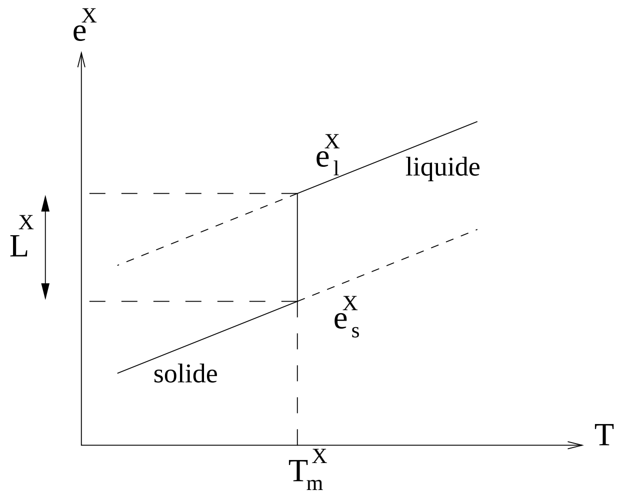

FIG. 4: Densités d’énergie interne “solide” et “liquide”

Nous introduisons maintenant le champ de phase ϕ, qui décrit le passage régulier d’une phase solide à une phase liquide, ce qui nous permet de définir une énergie interne régulière à deux variables.

$$e^X(T,\phi) = e_s^X(T) + p(\phi)\left(e_l^X(T) - e_s^X(T)\right). \tag{2.29}$$

où $p(\phi)$ est une fonction régulière telle que

$$\begin{cases} p(0) = 0, \\ p(1) = 1, \\ p'(\phi) > 0 \quad \forall \phi \in]0,1[. \end{cases} \tag{2.30}$$

A ce stade, on pourrait penser à prendre simplement $p(\phi) = \phi$, mais la suite nous prouvera que ce choix ne conduit pas à un modèle thermodynamiquement acceptable.

Finalement, afin d’éviter d’avoir un terme couplé dans la densité d’énergie interne $e^X(T,\phi)$, nous allons supposer que l’écart entre l’énergie solide et l’énergie liquide reste indépendant de T, ce qui revient à supposer que

$$C_s^X = C_l^X = C^X. \tag{2.31}$$

Cette hypothèse est raisonnable pour des métaux utilisés couramment dans des alliages.

En combinant (2.26), (2.28), (2.29) et (2.31), on obtient finalement :

$$e^X(T,\phi) = e^X_{cl}(T_m^{X-}) + C^X(T - T_m^X) + L^X p(\phi). \tag{2.32}$$

Nous pouvons substituer maintenant (2.20) et (2.32) dans (2.25), afin d'obtenir, après intégration, une expression finale pour la densité d'énergie libre du composé pur :

$$\boxed{\begin{aligned} f^X(T,\phi) &= (T_m^X - T)\left(\frac{e^X_{cl}(T_m^{X-}) + L^X p(\phi)}{T_m^X} - C^X\right) \\ &+ C^X T \ln\frac{T_m^X}{T} + W^X \frac{T}{T_m^X} g(\phi). \end{aligned}} \tag{2.33}$$

Une considération très importante va maintenant nous permettre de préciser la classe des fonctions $p(\phi)$ thermodynamiquement acceptables : les seuls états stables du système doivent être l'état solide et l'état liquide, quelle que soit la température. Pour cela, on exige que :

1. les valeurs $\phi = 0$ et $\phi = 1$ restent des minima en ϕ de f^X pour toute température $T > 0$,
2. il n'y a pas d'autres minima en ϕ dans le domaine physique $[0,1]$.

Or,

$$\frac{\partial f^X(T,\phi)}{\partial \phi} = \frac{T_m^X - T}{T_m^X} L^X p'(\phi) + W^X \frac{T}{T_m^X} g'(\phi). \tag{2.34}$$

Puisque d'après (2.18), $g'(0) = g'(1) = 0$, on peut immédiatement assurer que $\phi = 0$ et $\phi = 1$ sont des zéros de $\frac{\partial f^X}{\partial \phi}$ pour tout T positif si et seulement si la dérivée de p s'annule en 0 et en 1. Pour assurer que ce soient bien des minima de f^X, il faut de plus que $\frac{\partial^2 f^X}{\partial \phi^2} \geq 0$ en $\phi = 0$ et $\phi = 1$. Pour que cette dernière condition soit vérifiée pour tout T positif, on peut se convaincre qu'il est nécessaire que la dérivée seconde de p s'annule en 0 et en 1. Les propriétés déjà imposées assurent que d'autres minima de f^X n'apparaissent pas entre $\phi = 0$ et $\phi = 1$. L'ensemble des conditions précédentes se résument alors en demandant que p appartienne à la classe de fonctions de $C^2([0,1])$ vérifiant les conditions suivantes:

$$\begin{cases} p(0) = 0, \\ p(1) = 1, \\ p'(0) = p'(1) = 0, \\ p''(0) = p''(1) = 0, \\ p'(\phi) > 0 \quad \forall \phi \in]0,1[. \end{cases} \tag{2.35}$$

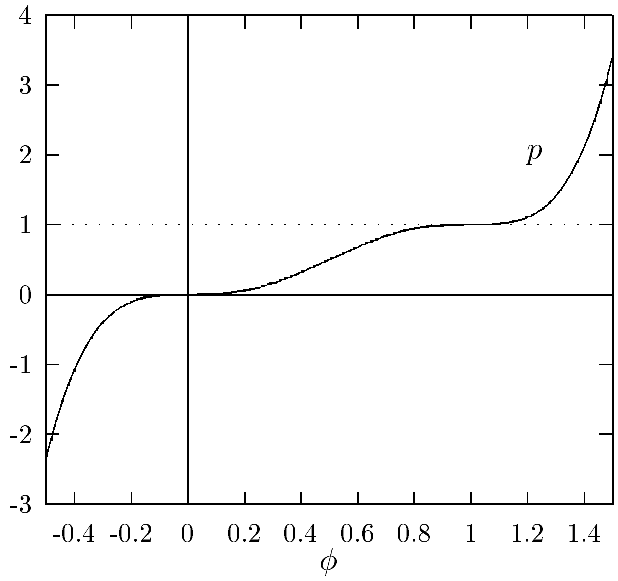

FIG. 5: Polynôme générique $p(\phi)$

Les fonctions de la classe (2.35) ont toutes la même allure, illustrée par la figure 5, où nous avons représenté comme exemple la fonction

$$p(\phi) = 6\phi^5 - 15\phi^4 + 10\phi^3, \tag{2.36}$$

qui est le polynôme de plus bas degré vérifiant les contraintes (2.35) (là encore, pour bien mettre en évidence les points d'inflexion, la figure représenté la fonction dans un intervalle un peu plus grand que l'intervalle physique $[0,1]$).

Nous voyons donc, d'après l'expression complète (2.33) pour $f^X(T,\phi)$, qu'à une température fixée, la hauteur relative de ses deux minima en ϕ est proportionnelle à $(T - T_m^X)$, et change de signe à la température critique. On retrouve ainsi une cohérence par rapport à la physique, l'état solide étant plus ou moins favorisé que l'état liquide suivant que l'on se trouve en-dessous ou au-dessus de la température de fusion, comme on peut l'observer dans la figure 6.

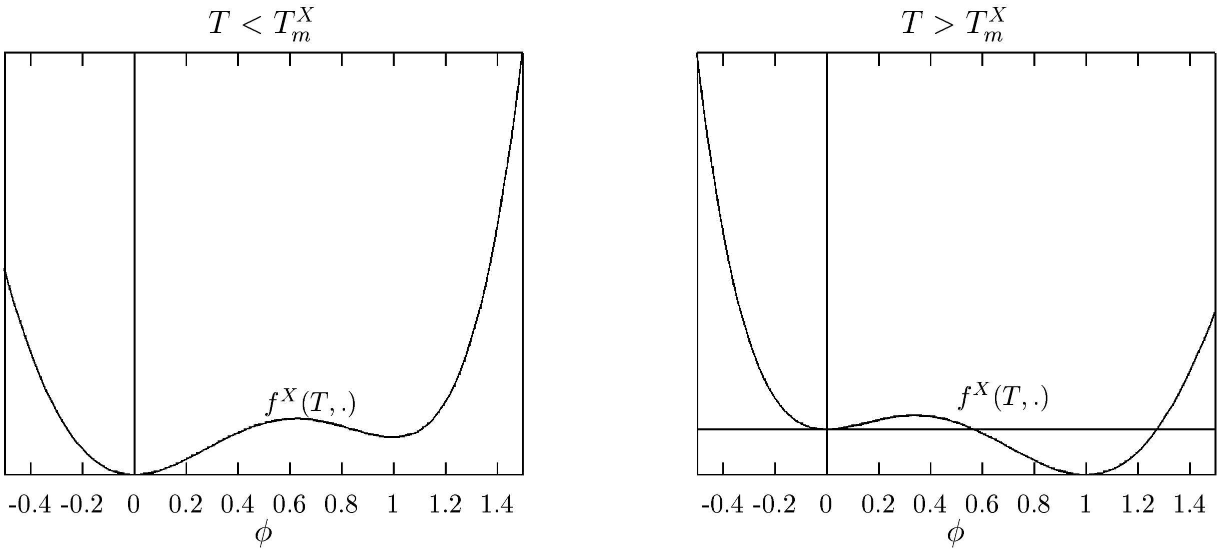

FIG. 6: Densités d'énergie libre $f^X(T,.)$ pour un élément pur X en dessous et au-dessus de la température de fusion.

2.3.3 Diagramme de phase

Maintenant que nous connaissons, grâce à (2.17) et à (2.33), une expression explicite pour la densité d'énergie libre de l'alliage $f(T,c,\phi)$, nous pouvons définir des fonctions densité d'énergie libre "solide" $f_s(T,c)$ et "liquide" $f_l(t,c)$ par

$$\begin{cases} f_s(T,c) = f(T,c,0), \\ f_l(T,c) = f(T,c,1). \end{cases} \tag{2.37}$$

Ainsi, il est possible de calculer, pour chaque température, les concentrations d'équilibre solide $c_s(T)$ et liquide $c_l(T)$ pour une interface solide-liquide plane. En effet, la thermodynamique nous apprend que ces deux valeurs sont obtenues en cherchant une tangente commune aux fonctions $f_s(T,.)$ et $f_l(T,.)$. La valeur de c pour laquelle la droite est tangente à $f_s(T,.)$ (resp. f_l) est alors $c_s(T)$ (resp. $c_l(T)$). En répétant l'opération pour tout T, on obtient les fonctions $c_s(T)$ et $c_l(T)$, représentées dans la figure 7.

Il s'avère que l'allure de ce diagramme de phase (T,c), en forme de "lentille", correspond à celui de l'alliage Ni-Cu. Par ailleurs, on retrouve à deux

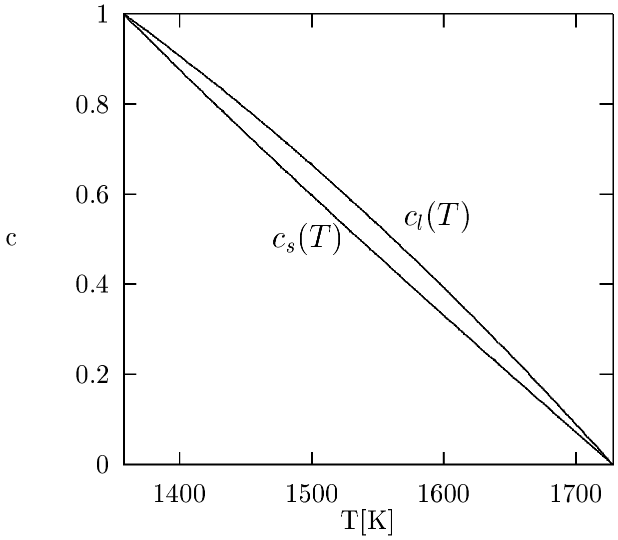

FIG. 7: Diagramme de phase à partir du modèle

chiffres significatifs près des bonnes valeurs pour c_s et c_l pour cet alliage. Par contre, notre modèle ne pourra pas simuler d'autres types d'alliages présentant un diagramme de phase d'une allure différente. En particulier, le modèle tel qu'il est présenté ici, ne pourra directement simuler un alliage eutectique. Il est cependant envisageable de modifier dans le futur le modèle de manière à pouvoir le faire.

2.4 Equations d'évolution

Nous pouvons maintenant développer les deux équations d'évolution (2.12) et (2.13) à partir de la densité d'énergie libre donnée par les équations (2.17) et (2.33), les fonctions g et p étant prises dans les classes (2.18) et (2.35).

2.4.1 Equation d'évolution pour ϕ

Nous avons besoin de la grandeur $\frac{\partial f}{\partial \phi}$ qui intervient dans (2.12). D'après (2.17), on a

$$\frac{\partial f}{\partial \phi}(T, c, \phi) = (1 - c)\,\frac{\partial f^A(T, \phi)}{\partial \phi} + c\,\frac{\partial f^B(T, \phi)}{\partial \phi} \tag{2.38}$$

et d'après (2.34) il s'ensuit que

$$\frac{\partial f^X(T, \phi)}{\partial \phi} = L^X \frac{T_m^X - T}{T_m^X} p'(\phi) + W^X \frac{T}{T_m^X} g'(\phi). \tag{2.39}$$

En substituant (2.38) et (2.39) dans (2.12) on obtient alors

$$\boxed{\frac{\partial \phi}{\partial t} = M_\phi(T,c,\phi)\left(\varepsilon^2 \triangle \phi + F_1(T,\phi) + cF_2(T,\phi)\right) \quad \text{dans } \Omega.} \tag{2.40}$$

avec

$$\begin{aligned} F_1(T,\phi) &= -\frac{\partial f^A(T,\phi)}{\partial \phi} \\ &= L^A \frac{T - T_m^A}{T_m^A} p'(\phi) - W^A \frac{T}{T_m^A} g'(\phi) \end{aligned} \tag{2.41}$$

et

$$\begin{aligned} F_2(T,\phi) &= -\left(\frac{\partial f^B(T,\phi)}{\partial \phi} - \frac{\partial f^A(T,\phi)}{\partial \phi}\right) \\ &= \left[L^B \tfrac{T-T_m^B}{T_m^B} - L^A \tfrac{T-T_m^A}{T_m^A}\right] p'(\phi) \\ &- \left(\tfrac{W^B}{T_m^B} - \tfrac{W^A}{T_m^A}\right) T g'(\phi). \end{aligned} \tag{2.42}$$

2.4.2 Equation d'évolution pour c

Nous avons maintenant besoin de la grandeur $\nabla \frac{\partial f}{\partial c}$ qui intervient dans (2.13). D'après (2.17) on a que

$$\frac{\partial f}{\partial c}(T,c,\phi) = f^B(T,\phi) - f^A(T,\phi) + \frac{RT}{v_m} \ln \frac{c}{1-c}. \tag{2.43}$$

Par conséquent, puisque la température est homogène, il vient, en utilisant la définition (2.42)

$$\nabla \frac{\partial f}{\partial c}(T,c,\phi) = -F_2(T,\phi)\nabla\phi + \frac{RT}{v_m}\frac{1}{c(1-c)}\nabla c. \tag{2.44}$$

Finalement, en remplaçant dans (2.13), on aboutit à

$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla.\left(M_c(T,c,\phi)\left[\frac{RT}{v_m}\frac{1}{c(1-c)}\nabla c - F_2(T,\phi)\nabla\phi\right]\right) \quad \text{dans } \Omega.} \tag{2.45}$$

3 Ajustement du modèle

Il nous reste à spécifier les fonctions $M_\phi(T,c,\phi)$ et $M_c(T,c,\phi)$, ainsi que les constantes W^A, W^B et ε. Nous allons le faire en comparant des situations limites de notre modèle à des relations connues de la physique.

3.1 Diffusion dans une phase pure

Lorsque $\phi \equiv 0$ ou $\phi \equiv 1$, nous sommes en présence d'un alliage purement solide ou liquide. On devrait alors retrouver une équation de diffusion classique sur c, à savoir

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_s \triangle c \quad \text{dans } \Omega \qquad \text{si} \quad \phi \equiv 0, \tag{3.1a}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_l \triangle c \quad \text{dans } \Omega \qquad \text{si} \quad \phi \equiv 1. \tag{3.1b}$$

où D_s et D_l sont les coefficients de diffusion dans le solide, resp. le liquide.

Il faut comparer ces équations avec la forme que prend notre équation (2.45) dans le cas d'une phase pure, c'est-à-dire lorsque $\nabla\phi = 0$:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla . \left(M_c(T, c, \phi) \frac{RT}{v_m} \frac{\nabla c}{c(1-c)} \right) \quad \text{dans } \Omega. \tag{3.2}$$

En comparant (3.2) avec (3.1), on déduit que M_c est de la forme

$$M_c(T, c, \phi) = \big(D_s + q(\phi)(D_l - D_s)\big) \frac{v_m c(1-c)}{RT}, \tag{3.3}$$

où $q(\phi)$ permet de passer continûment et de manière monotone d'un coefficient de diffusion solide à un coefficient de diffusion liquide, donc

$$\begin{cases} q(0) = 0, \\ q(1) = 1, \\ q'(\phi) > 0 \quad \forall \phi \in]0, 1[. \end{cases} \tag{3.4}$$

En particulier, nous pourrions définir $q(\phi) = p(\phi)$, ces deux fonctions jouant des rôles analogues de régularisation du passage solide-liquide.

Finalement, l'équation (2.45) devient

$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla . \left\{ D(\phi) \left[\nabla c - \gamma(T) c(1-c) F_2(T, \phi) \nabla \phi \right] \right\} \quad \text{dans } \Omega,} \tag{3.5}$$

avec

$$D(\phi) = D_s + q(\phi)(D_l - D_s) \tag{3.6}$$

et

$$\gamma(T) = \frac{v_m}{RT}. \tag{3.7}$$

Rappelons que nous estimons v_m par la volume molaire moyen :

$$v_m = \frac{v_m^A + v_m^B}{2}. \tag{3.8}$$

3.2 Evolution d'un élément pur

Pour un élément pur ($c \equiv 0$ ou $c \equiv 1$), l'équation (2.40) s'écrit

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = M_\phi(T, c, \phi) \left(\varepsilon^2 \triangle \phi + F(T, \phi) \right) \quad \text{dans } \Omega, \tag{3.9}$$

avec

$$F(T, \phi) = L \frac{T - T_m}{T_m} p'(\phi) - W \frac{T}{T_m} g'(\phi), \tag{3.10}$$

les grandeurs L, T_m et W étant les paramètres pour l'unique élément présent. Dans la suite, nous omettrons les arguments de la fonction M_ϕ, afin de simplifier les notations.

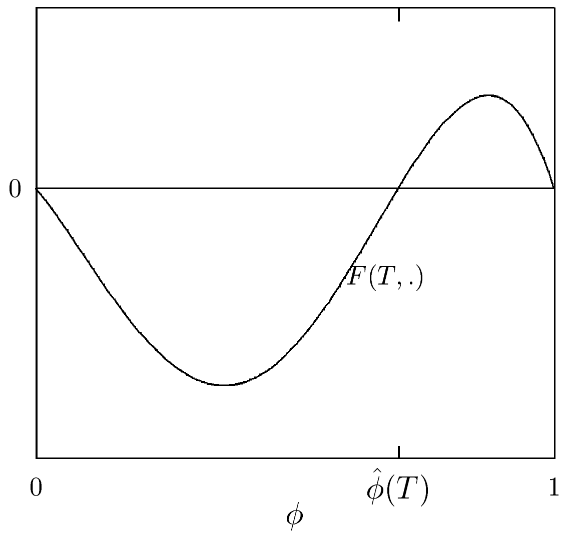

FIG. 8: Terme source $F(T, \phi)$ à T fixé

La fonction $F(T, \phi)$ possède deux zéros indépendants de T en $\phi = 0$ et $\phi = 1$, et un zéro supplémentaire $\hat{\phi}(T)$ compris entre 0 et 1. De plus, à T fixé, elle est négative entre $\phi = 0$ et $\phi = \hat{\phi}(T)$ et positive entre $\phi = \hat{\phi}(T)$ et $\phi = 1$. Par conséquent, l'effet du terme source de l'équation (3.9) est de ramener les champs de phase $\phi(x, t)$ dont les valeurs sont comprises entre 0 et 1 aux valeurs constantes 0 et 1. Cela revient à générer des régions spatiales où $\phi = 0$ ou $\phi = 1$, séparées par des interfaces abruptes. Le terme en laplacien de ϕ dans (3.9), par contre, génère une diffusion en ϕ qui tend à régulariser le passage entre ces régions, et donc à étaler les interfaces. Ainsi, le paramètre ε, qui pondère le terme diffusif respectivement au terme non linéaire, contrôle en un certain sens l'épaisseur des interfaces entre régions solides ($\phi = 0$) et liquides ($\phi = 1$). Nous allons d'abord considérer le problème de l'élément pur dans un cas particulier qui nous permettra de préciser la relation entre épaisseur d'interface et paramètres du problème, puis étudier le comportement limite de l'équation (3.9) lorsque l'épaisseur d'interface devient nulle. A l'issue de ces deux opérations, tous les paramètres de l'équation (2.12) auront été déterminés dans le cas d'un élément pur, et il ne restera plus qu'à les généraliser au cas d'un alliage à concentration variable.

3.2.1 Solution unidimensionnelle stationnaire à la température de fusion

Nous voulons relier certains paramètres de notre problème à l'épaisseur d'interface δ et la tension superficielle σ pour un élément pur. Nous avons une certaine liberté pour définir ce qu'est une épaisseur d'interface : il s'agit pour le modèle d'une grandeur caractéristique du passage liquide-solide, qui devrait physiquement être de l'ordre des distances interatomiques. Par contre, la tension superficielle est une grandeur physique expérimentalement connue, dans le cas d'une interface liquide-solide plane, à température de fusion et à l'équilibre. Le problème que nous nous posons donc est celui de la recherche d'un état stationnaire unidimensionnel $\hat{\phi}(x)$ pour un élément pur à température de fusion $T = T_m$. Nous allons considérer l'équation (3.9) à une dimension d'espace, ce qui correspond au cas d'une interface plane. Le problème s'écrit alors

$$\varepsilon^2 \frac{\partial^2 \hat{\phi}(x)}{\partial x^2} - W g'\left(\hat{\phi}(x)\right) = 0, \quad x \in \mathbb{R}, \tag{3.11}$$

et nous imposons des conditions aux limites liquide ($\hat{\phi} \to 1$) quand $x \to -\infty$ et solide ($\hat{\phi} \to 0$) lorsque $x \to -\infty$.

Nous aimerions avoir des relations explicites entre les paramètres ε et W du problème et les grandeurs physiques δ et σ. Concrètement, cela ne sera possible que si nous pouvons obtenir une solution explicite de l'équation (3.11). Nous choisissons donc pour $g(\phi)$ le polynôme de plus bas degré dans la classe des fonctions de $C^2([0,1])$ vérifiant (2.18), lequel permet de résoudre explicitement (3.11) :

$$g(\phi) = \phi^2(1-\phi)^2. \tag{3.12}$$

L'équation (3.11), avec les conditions aux limites précisées, et en fixant la valeur $\hat{\phi}(0) = \frac{1}{2}$ afin de centrer l'interface en $x = 0$, possède alors l'unique solution (cf. figure 9)

$$\hat{\phi}(x) = \frac{1}{1 + e^{\frac{\sqrt{2W}}{\varepsilon}x}}, \tag{3.13}$$

Pour l'obtenir, il suffit d'intégrer l'équation (3.11) multipliée par $\frac{\partial \hat{\phi}}{\partial x}$ entre x et $+\infty$, puis d'effectuer le changement de variables $\psi = \frac{\hat{\phi}}{1-\hat{\phi}}$. Remarquons que cette solution est monotone et tend exponentiellement vers ses limites.

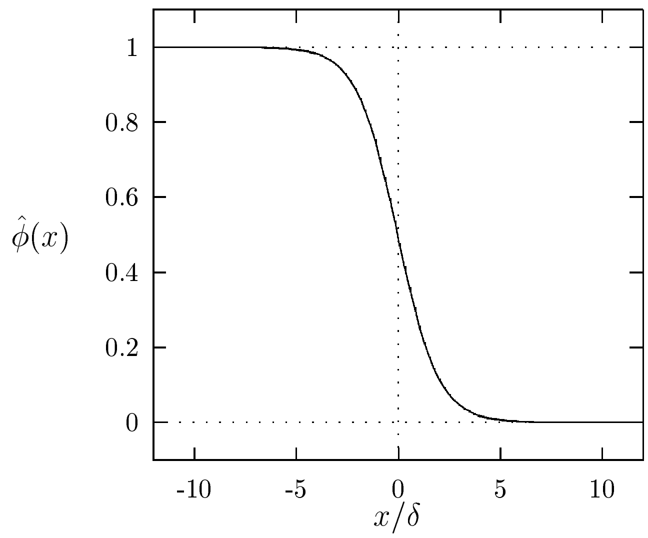

FIG. 9: Solution stationnaire unidimensionellee $\hat{\phi}(x)$ pour un élément pur à la température de fusion

Il est alors naturel, en observant la forme de la solution (3.13), de définirδ comme

$$\delta = \frac{\varepsilon}{\sqrt{2W}}. \tag{3.14}$$

Remarquons que la définition de δ qui précède est aussi celle de WBM [20], raison pour laquelle nous prendrons leur valeur numérique pour ce paramètre dans la section 6. Par contre, elle diffère d'un facteur $\sqrt{2}$ de la définition de WB [19]. Notre définition assure que δ est une distance caractéristique du passage du solide $\hat{\phi} = 1$ au liquide $\hat{\phi} = 0$, au sens où $\hat{\phi}$ passe de 0.95 à 0.05 sur une distance de 6δ.

Nous voulons maintenant exprimer la tension superficielle σ à partir de la solution (3.13). Par définition, σ est l'énergie libre par unité de surface sur l'interface liquide-solide, au sens d'une interface abrupte ($\delta \to 0$) entre des régions où $\phi = 1$ et des régions où $\phi = 0$.

Exprimons d'abord l'énergie libre totale du système. D'après (2.1), en tenant compte de (2.20), celle-ci est définie dans le cadre de cette section par

$$F_{1D} = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{1}{2}\varepsilon^2 \left| \frac{\partial \hat{\phi}(x)}{\partial x} \right|^2 + Wg\left(\hat{\phi}(x)\right) \right) dx. \tag{3.15}$$

En la calculant pour la solution (3.13), nous obtenons :

$$F_{1D} = \frac{\varepsilon\sqrt{2W}}{6}. \tag{3.16}$$

Donc, d'après (3.14),

$$F_{1D} = \frac{\delta W}{3}. \tag{3.17}$$

Notons que l'intégrant dans (3.15) est nul dans les régions où ϕ est identiquement égal à 0 ou à 1. Par conséquent, F_{1D} n'est qu'une énergie libre d'interface. Lorsque $\delta \to 0$, la solution (3.13) tend vers une fonction de Heaviside discontinue en 0, et F_{1D} vers la tension superficielle σ :

$$\sigma = \lim_{\delta \to 0} F_{1D} = \lim_{\delta \to 0} \frac{\delta W}{3}. \tag{3.18}$$

Puisque la tension superficielle physique est non nulle, il faut que le produit δW converge vers une constante. Nous choisissons donc

$$W = 3\frac{\sigma}{\delta}. \tag{3.19}$$

En réintroduisant cette définition de W dans (3.14), nous obtenons aussi une définition pour ε :

$$\varepsilon^2 = 6\sigma\delta. \tag{3.20}$$

Nous avons ainsi relié les paramètres W et ε aux grandeurs physiques σ, grandeur mesurable, et δ, que nous fixerons, comme WBM, de l'ordre des distances interatomiques.

3.2.2 Analyse asymptotique formelle en dimension deux d'espace quand l'épaisseur d'interface devient petite

Reprenons l'équation générale pour un élément pur (3.9) après l'ajustement des paramètres ε et W effectué au paragraphe précédent:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = 6\sigma\delta M_\phi \triangle \phi + M_\phi L \frac{T - T_m}{T_m} p'(\phi) - 3M_\phi \frac{\sigma}{\delta}\frac{T}{T_m} g'(\phi) \quad \text{dans } \Omega. \tag{3.21}$$

Nous allons considérer une limite de cette équation lorsque $\delta \to 0$, en maintenant le coefficient de diffusion fixé

$$M := 6\sigma\delta M_\phi. \tag{3.22}$$

L'équation (3.21) peut alors s'écrire

$$\frac{\delta^2}{M}\frac{\partial\phi}{\partial t} = \delta^2\triangle\phi - \frac{1}{2}\frac{T}{T_m}g'(\phi) + \delta\frac{L}{6\sigma}\frac{T-T_m}{T_m}p'(\phi) \quad \text{dans } \Omega. \tag{3.23}$$

Solution extérieure

D'un point de vue macroscopique, l'équation (3.23) possède, lorsque δ tend vers 0, deux solutions constantes stables $\phi = 1$ et $\phi = 0$ et une solution constante instable $\phi = \frac{1}{2}$. Avec des conditions aux limites et des conditions initiales adéquates, on aura donc essentiellement un saut entre les deux valeurs constantes 1 et 0. Ce saut a donc lieu à travers une interface, qui correspond formellement à ce qui était l'ensemble de niveau $\phi = \frac{1}{2}$ avant le passage à la limite.

Il est alors intéressant d'étudier la limite asymptotique de l'équation (3.23) lorsque $\delta \to 0$ en renormalisant par rapport à l'épaisseur d'interface δ les distances normales à cette courbe. Afin d'avoir des conditions de recollement pour ce nouveau problème "intérieur", nous choisissons des solutions "extérieures" liquide ($\phi = 1$) à gauche de l'interface et solide ($\phi = 0$) à droite.

Solution intérieure

Pour simplifier, nous nous plaçons à présent en dimension deux d'espace et supposons que l'interface (définie comme l'ensemble de niveau $\phi = \frac{1}{2}$) est une courbe paramétrée par $\Gamma(s,t)$, où s est une coordonnée curviligne et t le temps.

Commençons par noter $\tau(s,t) = \frac{\partial\Gamma}{\partial s}(s,t)$ le vecteur tangent à la courbe au point $\Gamma(s,t)$, n le vecteur normal, défini par $\tau.n = 0$ et $|n| = 1$, $v = \frac{\partial\Gamma}{\partial t}$ la vitesse de déplacement de l'interface, dont nous notons v_n(la vitesse normale) et v_τ(vitesse tangentielle) les projections sur τ et n, et finalement $\kappa(s,t)$ la courbure, définie par les relations de Frénet

$$\begin{cases} \dfrac{\partial n}{\partial s} = \kappa\tau, \\ \dfrac{\partial \tau}{\partial s} = -\kappa n. \end{cases} \tag{3.24}$$

Effectuons alors dans un voisinage de l'interface $\Gamma(.,t)$ un changement de coordonnées local à t fixé

$$x(r,s,t) = \Gamma(s,t) + rn(s,t), \tag{3.25}$$

où s représente la coordonnée curviligne de la projection du point $x \in \mathbb{R}^2$ sur $\Gamma(.,t)$ et r sa distance normale à la courbe.

Dans un voisinage de la courbe $\Gamma(.,t)$ nous pouvons définir la transformation inverse par le biais des fonctions $r(x,t)$ et $s(x,t)$. Il est alors possible, en utilisant les formules de Frénet (3.24), d'établir les relations suivantes:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial r}{\partial t} = -v_n, & \dfrac{\partial s}{\partial t} = \dfrac{r}{1+\kappa r}\,\dfrac{\partial v_n}{\partial s} - v_\tau, \\ \nabla r = n, & \nabla s = \dfrac{\tau}{1+\kappa r}, \\ \triangle r = \dfrac{\kappa}{1+\kappa r}, & \triangle s = \dfrac{-r}{(1+\kappa r)^3}\,\dfrac{\partial \kappa}{\partial s}. \end{cases} \tag{3.26}$$

Nous effectuons ensuite le changement d'échelle

$$r = \delta\rho \tag{3.27}$$

et posons

$$\tilde{\phi}(\rho,s,t) = \phi(x(\delta\rho,s,t),t). \tag{3.28}$$

Nous développons alors formellement par rapport à δ le champ de phase $\tilde{\phi}$:

$$\tilde{\phi}(\rho,s,t) = \phi_0(\rho,s,t) + \delta\phi_1(\rho,s,t) + \dots\,, \tag{3.29}$$

ce qui nous permet, en utilisant (3.26), (3.27) et (3.29), d'établir les développements suivants:

$$\begin{cases} \delta^2\,\dfrac{\partial\tilde{\phi}}{\partial t} = -\delta v_n\,\dfrac{\partial \phi_0}{\partial \rho} + \dots\,, \\ \delta^2\triangle\tilde{\phi} = \dfrac{\partial^2\phi_0}{\partial\rho^2} + \delta\left(\dfrac{\partial^2\phi_1}{\partial\rho^2} + \kappa\,\dfrac{\partial\phi_0}{\partial\rho}\right) + \dots\,, \\ g'(\tilde{\phi}) = g'(\phi_0) + \delta g''(\phi_0)\phi_1 + \dots\,, \\ \delta p'(\tilde{\phi}) = \delta p'(\phi_0) + \dots\,. \end{cases} \tag{3.30}$$

Posons de plus les conditions aux limites suivantes de recollement C^1 avec les solutions extérieures à l'interface pour ϕ_0 et ϕ_1:

$$\begin{cases} \phi_0(-\infty) = 1, \\ \phi_0(+\infty) = 0, \\ \phi_1(\pm\infty) = 0, \\ \dfrac{\partial\phi_0}{\partial\rho}(\pm\infty) = \dfrac{\partial\phi_1}{\partial\rho}(\pm\infty) = 0. \end{cases} \tag{3.31}$$

Lorsqu'on fait tendre δ vers 0, l'équation (3.23) doit être vérifiée à tous les ordres en δ. Nous ne nous intéresseons qu'aux deux plus bas ordres, déterminés grâce aux relations qui précèdent.

Le plus bas ordre s'écrit simplement

$$\frac{\partial^2 \phi_0}{\partial \rho^2} - \frac{1}{2}\frac{T}{T_m} g'(\phi_0) = 0. \tag{3.32}$$

Cette équation, semblable à (3.11), avec les conditions aux limites (3.31) et une condition supplémentaire $\phi(0) = \frac{1}{2}$ pour centrer l'interface (afin d'avoir unicité de la solution), possède une solution unique analogue à (3.13) :

$$\phi_0(\rho) = \frac{1}{1 + e^{\sqrt{\frac{T}{T_m}}\rho}} \tag{3.33}$$

A cet ordre-ci, le champ de phase ne dépend que de la distance normale à l'interface. Remarquons qu'à la température de fusion, en revenant à une coordonnée r macroscopique, on retrouve exactement la solution stationnaire plane à température de fusion (3.13).

L'ordre suivant en δ de l'équation (3.23) peut s'écrire

$$\frac{1}{2}\frac{T}{T_m} g''(\phi_0)\phi_1 - \frac{\partial^2 \phi_1}{\partial \rho^2} = \left(\frac{v_n}{M} + \kappa\right)\frac{\partial \phi_0}{\partial \rho} + \frac{L}{6\sigma}\frac{T - T_m}{T_m} p'(\phi_0) \tag{3.34}$$

Notons $\mathcal{L}$ l'opérateur

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}\frac{T}{T_m} g''(\phi_0) - \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} \tag{3.35}$$

et remarquons qu'en dérivant une fois par rapport à ρ l'équation (3.32) pour l'ordre précédent en δ on obtient que

$$\mathcal{L}\frac{\partial \phi_0}{\partial \rho} = 0. \tag{3.36}$$

Vu les conditions aux limites sur ϕ_0 et ϕ_1, il apparait une condition de compatibilité entre les équations (3.34) et (3.36):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (\mathcal{L}\phi_1)(\rho)\frac{\partial \phi_0}{\partial \rho}(\rho) d\rho = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_1(\rho)(\mathcal{L}\frac{\partial \phi_0}{\partial \rho})(\rho) d\rho = 0. \tag{3.37}$$

Par conséquent, en réutilisant (3.34), il s'ensuit que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{v_n}{M} + \kappa\right)\left|\frac{\partial \phi_0}{\partial \rho}\right|^2 + \frac{L}{6\sigma}\frac{T - T_m}{T_m} p'(\phi_0)\frac{\partial \phi_0}{\partial \rho} d\rho. \tag{3.38}$$

Finalement, en calculant les intégrales précédentes grâce à la formule explicite (3.33) pour ϕ_0, on obtient que

$$\boxed{\frac{v_n}{M} + \kappa = \frac{L}{\sigma}\frac{T - Tm}{T_m}.} \tag{3.39}$$

Dans le cas particulier d'une interface plane ($\kappa = 0$), on obtient

$$v_n = \frac{ML}{\sigma T_m}(T - T_m). \tag{3.40}$$

On peut alors identifier le coefficient cinétique μ qui relie la vitesse normale du front de solidification à la différence de température par rapport à la température de fusion dans le cas d'un front plan, lequel est connu par un autre modèle (voir paragraphe 3.2.3). On peut ainsi exprimer M en fonction de μ par

$$M = \frac{\sigma \mu T_m}{L}, \tag{3.41}$$

puis finalement M_ϕ, en reprenant la définition (3.22) de M:

$$M_\phi = \frac{\mu T_m}{6L\delta}. \tag{3.42}$$

C'est le dernier paramètre du problème que nous voulions ajuster.

Dans le cas d'un front de solidification quelconque pour un élément pur, l'équation (3.39) nous indique que lorsque δ tend vers 0, l'évolution de l'interface suit une loi de déplacement par courbure moyenne : la vitesse normale est plus grande là où la courbure est plus petite. Ainsi, l'interface tend à se régulariser. On ne pourra avec un tel comportement évidemment pas obtenir de dendrites, ce qui est attendu, vu que nous parlons d'un élément pur. Or, les dendrites que nous prétendons simuler sont physiquement d'origine solutale, donc on s'attend à trouver leur origine mathématique dans le modèle à travers le couplage entre les variables c et ϕ pour le problème complet.

3.2.3 Ajustement de l'équation d'évolution pour ϕ

Dans les paragraphes précédents, nous avons obtenu les relations suivantes entre des paramètres du problème et des grandeurs physiques pour un élément pur :

$$W = 3\frac{\sigma}{\delta}, \tag{3.19}$$

$$\varepsilon^2 = 6\sigma\delta, \tag{3.20}$$

$$M = \frac{\sigma \mu T_m}{L}, \tag{3.41}$$

où $M = M_\phi \varepsilon^2$ est le coefficient de diffusion de l'équation pour ϕ.

La chaleur latente L, la température de fusion T_m et la tension superficielle σ pour l'élément considéré ont des valeurs expérimentales connues. Par contre. nous ne connaissons que l'ordre de grandeur de l'épaisseur d'interface δ (distances interatomiques), et il nous faut recourir au modèle de Coriell-Turnbull (cité dans WBM [20]) pour déterminer le coefficient cinétique μ :

$$\mu = \frac{v_s}{R} \frac{L v_m}{T_m^2}, \tag{3.44}$$

où v_s est la vitesse du son, R la constante de Boltzman et v_m le volume molaire de l'élément considéré.

En revenant au modèle complet, il reste à préciser les éventuelles dépendances en la concentration c des paramètres ε et M. En fait, ces paramètres ont des valeurs très proches lorsqu'ils sont évalués pour chacun des deux éléments purs A et B, en tout cas dans l'exemple de l'alliage Ni-Cu, exemple type d'application de notre modèle (cf. section 2.3.3). C'est pourquoi nous nous permettons de simplifier le modèle en considérant ces deux paramètres comme des constantes, évaluées comme les moyennes de leurs valeurs pour les éléments purs.

Finalement, les paramètres pour l'équation d'évolution de ϕ sont donc reliés aux grandeurs physiques par

$$\begin{cases} W^A = 3\dfrac{\sigma^A}{\delta}, \quad W^B = 3\dfrac{\sigma^B}{\delta}, \\ \varepsilon^2 = 3\left(\sigma^A + \sigma^B\right)\delta, \\ M = \dfrac{1}{2}\dfrac{v_s}{R}\left(\dfrac{\sigma^A v_m^A}{T_m^A} + \dfrac{\sigma^B v_m^B}{T_m^B}\right). \end{cases} \tag{3.45}$$

L'équation d'évolution (2.40) pour ϕ devient alors :

$$\boxed{\frac{\partial \phi}{\partial t} = M\left[\triangle \phi + \frac{1}{\delta^2}\left(\widetilde{F}_1(T,\phi) + c\widetilde{F}_2(T,\phi)\right)\right] \quad \text{dans } \Omega,} \tag{3.46}$$

avec, d'après (2.41), (2.42) et (3.45),

$$\widetilde{F}_1(T,\phi) = \frac{\delta}{3}\frac{L^A}{\sigma^A + \sigma^B}\frac{T - T_m^A}{T_m^A} p'(\phi) - \frac{\sigma^A}{\sigma^A + \sigma^B}\frac{T}{T_m^A} g'(\phi) \tag{3.47}$$

et

$$\widetilde{F}_2(T,\phi) = \frac{\delta}{3(\sigma^A+\sigma^B)}\left(L^B\frac{T-T_m^B}{T_m^B} - L^A\frac{T-T_m^A}{T_m^A}\right)p'(\phi) - \frac{T}{\sigma^A+\sigma^B}\left(\frac{\sigma^B}{T_m^B} - \frac{\sigma^A}{T_m^A}\right)g'(\phi) \qquad (3.48)$$

Remarquons que les grandeurs $F_1(T,\phi)$ et $F_2(T,\phi)$ sont adimensionnelles, tandis que δ est une distance et M a la dimension d'un coefficient de diffusion.

4 Problème aux limites adimensionnel

Nous présentons maintenant une version adimensionalisée du système d'équations aux dérivées partielles construit dans les sections 2 et 3. Soit l une grandeur caractéristique du système. Introduisons alors des nouvelles coordonnées sans dimension.

$$\tilde{x} = \frac{x}{l}, \qquad (4.1)$$

$$\tilde{t} = \frac{D_l}{l^2}t. \qquad (4.2)$$

où D_l est le coefficient de diffusion liquide introduit au paragraphe 3.1.

Les variables ϕ et c sont déjà adimensionnelles par définition, mais deviennent maintenant des fonctions $\widetilde{\phi}$ et $\tilde{c}$ des nouvelles coordonnées. De même, on pose $\widetilde{T}(\tilde{t}) = T(t)$.

Les équations d'évolution (3.46) et (3.5) pour ϕ et c s'écrivent alors

$$\frac{\partial\widetilde{\phi}}{\partial\tilde{t}} = \widetilde{M}\left[\widetilde{\triangle}\widetilde{\phi} + \frac{1}{\tilde{\delta}^2}\left(\widetilde{F}_1(\widetilde{T},\widetilde{\phi}) + \tilde{c}\widetilde{F}_2(\widetilde{T},\widetilde{\phi})\right]\right) \quad \text{dans } \widetilde{\Omega}, \qquad (4.3)$$

$$\frac{\partial\tilde{c}}{\partial\tilde{t}} = \widetilde{\nabla}.\left\{\widetilde{D}(\widetilde{\phi})\left[\widetilde{\nabla}\tilde{c} - \frac{\tilde{\gamma}(\widetilde{T})}{\tilde{\delta}}\tilde{c}(1-\tilde{c})\widetilde{F}_2(\widetilde{T},\widetilde{\phi})\widetilde{\nabla}\widetilde{\phi}\right]\right\} \quad \text{dans } \widetilde{\Omega}, \qquad (4.4)$$

où

$$\widetilde{F}_1(\widetilde{T},\widetilde{\phi}) = \alpha_1(\widetilde{T})g'(\widetilde{\phi}) + \tilde{\delta}\beta_1(\widetilde{T})p'(\widetilde{\phi}), \qquad (4.5)$$

$$\widetilde{F}_2(\widetilde{T},\widetilde{\phi}) = \alpha_2(\widetilde{T})g'(\widetilde{\phi}) + \tilde{\delta}\beta_2(\widetilde{T})p'(\widetilde{\phi}), \qquad (4.6)$$

$$\widetilde{D}(\widetilde{\phi}) = \left(\frac{D_s}{D_l} + q(\widetilde{\phi})\left(1 - \frac{D_s}{D_l}\right)\right), \qquad (4.7)$$

avec les paramètres adimensionnels

$$\tilde{\delta} = \frac{\delta}{l} > 0, \tag{4.8}$$

$$\widetilde{M} = \frac{1}{2}\frac{v_s}{RD_l}\left(\frac{\sigma^A v_m^A}{T_m^A} + \frac{\sigma^B v_m^B}{T_m^B}\right) > 0, \tag{4.9}$$

$$\alpha_1(\widetilde{T}) = -\frac{\sigma^A}{\sigma^A+\sigma^B}\frac{\widetilde{T}}{T_m^A} < 0, \tag{4.10}$$

$$\alpha_2(\widetilde{T}) = -\frac{\widetilde{T}}{\sigma^A+\sigma^B}\left(\frac{\sigma^B}{T_m^B} - \frac{\sigma^A}{T_m^A}\right), \tag{4.11}$$

$$\beta_1(\widetilde{T}) = \frac{l}{3}\frac{L^A}{\sigma^A+\sigma^B}\frac{\widetilde{T}-T_m^A}{T_m^A}, \tag{4.12}$$

$$\beta_2(\widetilde{T}) = \frac{l}{3}\frac{1}{\sigma^A+\sigma^B}\left(\frac{L^B(\widetilde{T}-T_m^B)}{T_m^B} - \frac{L^A(\widetilde{T}-T_m^A)}{T_m^A}\right), \tag{4.13}$$

$$\tilde{\gamma}(\widetilde{T}) = \frac{3}{2}\frac{\sigma^A+\sigma^B}{l}\frac{v_m^A+v_m^B}{R\widetilde{T}} > 0. \tag{4.14}$$

Rappelons que la fonction $g(\phi)$ est donnée par (3.12), tandis les fonctions $p(\phi)$ et $q(\phi)$ peuvent être choisies dans les classes de fonctions de $C^2([0,1],\mathbb{R})$ vérifiant les contraintes (2.35), respectivement (3.4). D'autre part, on peut remarquer que si la condition (2.16) sur T est vérifiée, alors $\beta_1(\widetilde{T})$ est strictement négative et $\beta_2(\widetilde{T})$ strictement positive. De plus, lorsque $\widetilde{\phi}$ reste dans l'intervalle $[0,1]$, $D(\widetilde{\phi})$ est strictement positive, puisque la diffusion dans la phase solide D_s est toujours beaucoup plus faible que la diffusion dans la phase liquide D_l.

Il reste à définir les conditions initiales et les conditions aux limites du problème. Nous supposons que $\widetilde{\phi}$ et $\tilde{c}$ au temps $t=0$ sont données par des fonctions connues $\widetilde{\phi}_0(x)$ et $\widetilde{c}_0(x)$.

D'autre part, les conditions aux limites (2.3) et (2.10) doivent être vérifiées. A partir de (2.11), (2.44) et (3.3) nous pouvons traduire la condition (2.3) :

$$\widetilde{D}(\widetilde{\phi})\left[\widetilde{\nabla}\tilde{c} - \frac{\tilde{\gamma}(\widetilde{T})}{\tilde{\delta}}\tilde{c}(1-\tilde{c})\widetilde{F}_2(\widetilde{T},\widetilde{\phi})\widetilde{\nabla}\widetilde{\phi}\right].\vec{n} = 0 \quad \text{sur } \partial\widetilde{\Omega}, \tag{4.15}$$

où $\vec{n}$ est le vecteur unitaire normal au bord du domaine.

Reprenons aussi la consition (2.10) :

$$\frac{\partial\widetilde{\phi}}{\partial\tilde{t}}\,\widetilde{\nabla}\widetilde{\phi}\,.\,\vec{n} = 0 \quad \text{sur } \partial\widetilde{\Omega} \tag{4.16}$$

Les deux conditions physiques qui précèdent sont vérifiées en exigeant des conditions de von Neumann homogènes sur $\tilde{c}$ et sur $\widetilde{\phi}$.

Omettons à présent les tildes dans les notations. Etant donnée la fonction $T(t)$, le problème mathématique consistera donc à chercher deux fonctions $\phi(x,t)$ et $c(x,t)$ définies dans $\overline{\Omega} \times \mathbb{R}_+$, avec $\Omega \subset \mathbb{R}^d$ ($d = 2, 3$) ouvert, telles que

$$
(\mathrm{P}) \quad \boxed{\begin{array}{l}
\left\{\begin{array}{lrcl}
(1) & \dfrac{\partial \phi}{\partial t} & = & M\left\{\triangle\phi + \dfrac{1}{\delta^2}\left[F_1(T,\phi) + c\,F_2(T,\phi)\right]\right\} \\
(2) & \dfrac{\partial c}{\partial t} & = & \nabla.\left\{D(\phi)\left[\nabla c - \dfrac{\gamma(T)}{\delta} c(1-c)F_2(T,\phi)\nabla\phi\right]\right\}
\end{array}\right. \quad , \quad (x,t) \in \Omega \times \mathbb{R}_+^*; \\
\left\{\begin{array}{lrcl}
(3) & \nabla\phi\,.\,\vec{n} & = & 0 \\
(4) & \nabla c\,.\,\vec{n} & = & 0
\end{array}\right. \quad , \quad (x,t) \in \partial\Omega \times \mathbb{R}_+; \\
\left\{\begin{array}{lrcl}
(5) & \phi(x,0) & = & \phi_0(x) \\
(6) & c(x,0) & = & c_0(x)
\end{array}\right. \quad , \quad x \in \Omega;
\end{array}}
$$

où les termes F_1, F_2 et D sont donnés par les relations (4.5)-(4.7) et les constantes δ et M par (4.8)-(4.9).

5 Extensions du modèle

Les extensions présentées dans cette section sont dues à WB [19] et sont limitées à dimension deux d'espace.

5.1 Anisotropie

Le modèle que nous avons construit est isotrope : aucune direction n'est privilégiée pour la croissance de la phase solide à partir d'un noyau initial. Cependant, les dendrites observées expérimentalement croissent suivant des directions privilégiées. Cela est dû aux structures cristallines sous-jacentes à la formation de la phase solide. Sans vouloir rentrer dans les détails microscopiques, nous introduisons une anisotropie dans notre modèle de façon phénoménologique, de la même manière que WB [19].

Commençons par introduire un angle θ décrivant la direction locale de la solidification :

$$\nabla\phi = |\nabla\phi| u \tag{5.1}$$

avec

$$u = \begin{pmatrix} \cos\theta \\ \sin\theta \end{pmatrix}. \tag{5.2}$$

En dérivant (5.1) par rapport à t on a alors:

$$\nabla \frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\partial |\nabla \phi|}{\partial t} u + |\nabla \phi| \frac{\partial \theta}{\partial t} J^{-1} u \tag{5.3}$$

où J est la matrice de rotation

$$J = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}. \tag{5.4}$$

Notons que $xJx = 0 \; \forall x \in R^2$, que $J^{-1} = J^{\mathrm{T}}$ et que $J^2 = -1$. Multiplions alors (5.3) par Ju:

$$\nabla \frac{\partial \phi}{\partial t} . Ju = -|\nabla \phi| \frac{\partial \theta}{\partial t}, \tag{5.5}$$

soit, en explicitant u à partir de (5.2):

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{1}{|\nabla \phi|^2} \nabla \frac{\partial \phi}{\partial t} . J \nabla \phi. \tag{5.6}$$

L'introduction de l'anisotropie dans le modèle se fera par le biais d'un facteur d'anisotropie $a(\theta)$, fonction de l'angle θ à valeurs proches de 1, légérement supérieures dans des "directions privilégiées". Nous en donnons un exemple dans la section 6. On introduit ce facteur d'anisotropie dans le terme de Ginzburg-Landau de l'énergie libre (2.1) qui est alors modifié comme suit :

$$\frac{\varepsilon^2}{2} |\nabla \phi|^2 \rightarrow \frac{\varepsilon^2}{2} a^2(\theta) |\nabla \phi|^2. \tag{5.7}$$

Le passage de l'équation (2.1) à l'équation (2.4) devient alors pour le dernier terme :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\varepsilon^2}{2} a^2(\theta) |\nabla \phi|^2 \right) = \varepsilon^2 a^2(\theta) \nabla \frac{\partial \phi}{\partial t} . \nabla \phi + \varepsilon^2 \frac{\partial \theta}{\partial t} a'(\theta) a(\theta) |\nabla \phi|^2. \tag{5.8}$$

En utilisant (5.6) et en intégrant par parties on aura donc

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int_\Omega \left(\frac{a^2(\theta)}{2} |\nabla \phi|^2 \right) &= \int_{\partial\Omega} \frac{\partial \phi}{\partial t} \left[a^2(\theta) \nabla \phi - a'(\theta) a(\theta) J \nabla \phi \right] . \vec{n} \, dx \\ &- \int_\Omega \frac{\partial \phi}{\partial t} \nabla . \left[a^2(\theta) \nabla \phi - a'(\theta) a(\theta) J \nabla \phi \right] dx. \end{aligned} \tag{5.9}$$

L'équation d'évolution adimensionnelle (4.3) pour ϕ dans le domaine Ω devient donc (sans les tildes) :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = M \left\{ \nabla . \left[a^2(\theta) \nabla \phi - a'(\theta) a(\theta) J \nabla \phi \right] + \frac{1}{\delta^2} \left(F_1(T, \phi) + c\, F_2(T, \phi) \right) \right\} \tag{5.10}$$

et la condition aux limites (4.16) devient

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} \left[a(\theta) \nabla \phi - a'(\theta) J \nabla \phi \right] . \vec{n} = 0 \quad \text{sur } \partial \Omega. \tag{5.11}$$

On doit alors reprendre l'autre condition aux limites (4.15)

$$\left[\nabla c - \frac{\gamma(T)}{\delta} c(1-c) F_2(T, \phi) \nabla \phi \right] . \vec{n} = 0 \quad \text{sur } \partial \Omega. \tag{4.15}$$

5.2 Bruit thermique

Nous voulons maintenant prendre en compte de légères fluctuations de la température au voisinage de l'interface, i.e. pour $\phi \in]0, 1[$. Elles sont source de petites instabilités, à l'origine de "bras secondaires" dans les dendrites anisotopes. Pour les simuler, nous modifions comme suit le terme non-linéaire de l'équation d'évolution (4.3) pour ϕ d'un terme stochastique $b(\phi)$ petit devant 1, plus important à l'interface (ϕ proche de $\frac{1}{2}$) et nul dans les phases pures ($\phi = 0$ et $\phi = 1$) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi}{\partial t} &= M \left\{ \nabla . \left[a^2(\theta) \nabla \phi - a'(\theta) a(\theta) J \nabla \phi \right] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1 + b(\phi)}{\delta^2} \left(F_1(T, \phi) + c\, F_2(T, \phi) \right) \right\} \quad \text{dans } \Omega. \end{aligned} \tag{5.12}$$

Un exemple de terme b sera donné dans la section 6.

5.3 Modèle anisotrope bidimensionnel avec terme stochastique

Etant donnée la fonction $T(t)$, le problème mathématique étendu consistera donc à chercher deux fonctions $\phi(x, t)$ et $c(x, t)$ définies dans $\bar{\Omega} \times \mathbb{R}_+$, avec $\Omega \subset \mathbb{R}^2$ ouvert, telles que

$$(\widehat{\mathrm{P}})\quad \boxed{\begin{array}{l} \left\{\begin{array}{lrcl} (1) & \dfrac{\partial \phi}{\partial t} & = & M\left\{\nabla.\left[a^2(\theta)\nabla\phi - a'(\theta)a(\theta)J\nabla\phi\right]\right. \\ & & + & \left.\dfrac{1+b(\phi)}{\delta^2}\left(F_1(T,\phi) + c\,F_2(T,\phi)\right)\right\} \\ (2) & \dfrac{\partial c}{\partial t} & = & \nabla.\left\{D(\phi)\left[\nabla c - \dfrac{\gamma(T)}{\delta}c(1-c)F_2(T,\phi)\nabla\phi\right]\right\} \end{array}\right. \quad , \ (x,t) \in \Omega \times \mathbb{R}_+^*; \\ \left\{\begin{array}{lrcl} (3) & \left[a(\theta)\nabla\phi - a'(\theta)J\nabla\phi\right].\vec{n} & = & 0 \\ (4) & \left[\nabla c - \dfrac{\gamma(T)}{\delta}c(1-c)F_2(T,\phi)\nabla\phi\right].\vec{n} & = & 0 \end{array}\right. \quad , \quad (x,t) \in \partial\Omega \times \mathbb{R}_+; \\ \left\{\begin{array}{lrcl} (5) & \phi(x,0) & = & \phi_0(x) \\ (6) & c(x,0) & = & c_0(x) \end{array}\right. \quad , \quad x \in \Omega. \end{array}}$$

où les termes F_1, F_2, et D sont donnés par les relations (4.5)-(4.7), $g(\phi)$ est donnée par (3.12), $p(\phi)$ et $q(\phi)$ peuvent être choisies dans les classes de fonctions de $C^2([0,1])$ vérifiant les contraintes (2.35), respectivement (3.4), et où $a(\theta)$ est une fonction à valeurs proches de 1, légérement supérieures dans des "directions privilégiées" et $b(\phi)$ est une fonction stochastique, à valeurs petites devant 1, plus importantes à l'intérieur de l'interface (ϕ proche de $\frac{1}{2}$) et nulles dans les phases pures ($\phi = 0$ et $\phi = 1$)

6 Application : l'alliage Ni-Cu

Comme nous l'avons mentionné au paragraphe (2.3.3), notre modèle s'applique particulièrement bien à la simulation de la croissance dendritique lors de la solidification d'un alliage Ni-Cu. Avant de donner les valeurs numériques pour cet alliage, donnons d'abord des exemples de choix pour les quelques degrés de liberté qui restent aux problèmes (P) et $(\widehat{P})$.

En vue d'effectuer des simulations numériques, on devra choisir des polynômes $p(\phi)$ et $q(\phi)$ particuliers dans les classes de fonctions $C^2([0,1],\mathbb{R})$ vérifiant (2.35) et (3.4), par exemple (cf. WB [19]) :

$$p(\phi) = q(\phi) = \frac{\int_0^\phi g(s)ds}{\int_0^1 g(s)ds} = 6\phi^5 - 15\phi^4 + 10\phi^3, \tag{6.1}$$

tout en gardant (3.12) :

$$g(\phi) = \phi^2(1-\phi)^2 \tag{3.12}$$

Si on veut introduire une anisotropie en dimension 2 d'espace, on prendra par exemple (cf. WB [19])

$$a(\theta) = 1 + \bar{a}cos(k\theta), \tag{6.2}$$

où k est l'ordre de l'anisotropie et $\bar{a}$ son amplitude (comprise entre 0 et 1).

Si on veut simuler le bruit thermique, on pourra prendre

$$b(\phi) = 16\alpha r g(\phi), \tag{6.3}$$

où $0 \leq \alpha < 1$ est l'amplitude du bruit et $r(x,t) \in [0,1]$ sont des nombres aléatoires. Le facteur $16g(\phi)$ est introduit pour annuler les effets du bruit en dehors de l'interface. En effet, ce terme est nul pour $\phi = 0$ et $\phi = 1$ et vaut 1 pour $\phi = 1/2$.

Finalement, nous donnons les valeurs numériques pour le Ni-Cu, prises de WBM [20] :

- constantes universelles :

$$R = 8,3144\ J.mol^{-1}.K^{-1},$$

$$v_s = 3400\ cm.s^{-1}.$$

- constantes pour le Ni-Cu (A=Ni, B=Cu) :

$$\begin{aligned}
T_m^A &= 1728\ K, & T_m^B &= 1358\ K,\\
L^A &= 2350\ J.cm^{-3}, & L^B &= 1725\ J.cm^{-3},\\
\sigma^A &= 3,7.10^{-5}\ J.cm^{-2}, & \sigma^B &= 2,8.10^{-5}\ J.cm^{-2},\\
v_m^A &= 7,0\ cm^3.mol^{-1}, & v_m^B &= 7,8\ cm^3.mol^{-1},\\
D_s &= 10^{-9}\ cm^2.s, & D_l &= 10^{-5}\ cm^2.s.
\end{aligned}$$

- choix :
  - épaisseur d'interface : $\delta = 5.10^{-8}\ cm$ (cf. WBM [20]),
  - grandeur caractéristique du domaine : $\delta \ll l \ll 1\ cm$, par exemple $l = 10^{-4}\ cm$,
  - température : $T_m^B < T(t) < T_m^A$, par exemple une température constante $T = \frac{1}{2}(T_m^A + T_m^B) = 1543\ K$.

7 Conclusion

Nous avons établi deux variantes d'un modèle de champ de phase pour la solidification d'un alliage binaire : un modèle isotrope, utile pour l'analyse, et un modèle anisotrope, destiné aux simulations. En effet, bien que les dendrites apparaissant expérimentalement lors de la solidification soient anisotropes, il sera beaucoup plus aisé dans un premier temps d'établir des preuves d'existence, unicité, convergence de méthodes numériques et autres résultats analytiques sur le modèle isotrope.

Notre modèle est fortement inspiré de modèles existant dans la littérature, et il est essentiellement une combinaison des modèles de Wheeler et Boettinger [19] et Warren, Boettinger et McFadden [20]. Ce que nous avons voulu apporter en plus, c'est une justification plus détaillée de la construction du modèle, ainsi qu'un ajustement des constantes basé sur le calcul de cas limites ayant un sens physique.

Parallèlement à ce travail de modélisation, des travaux analytiques sont en cours. J. F. Scheid a déjà établi des résultats d'existence pour le problème isotrope (P) [15]. Notons que par construction du modèle, les solutions du problème évolutif devraient converger vers l'une des solutions du problème stationnaire. Il pourrait donc aussi être intéressant d'étudier les éventuelles bifurcations des solutions du problème stationnaire, ainsi que leur stabilité.

Finalement, des travaux sont aussi en cours sur la convergence de méthodes numériques, ainsi que sur la mise en place de ces méthodes, le but actuel étant essentiellement la mise en place de méthodes d'éléments finis avec maillage adaptatif pour le problème anisotrope $(\widehat{P})$. En effet, il s'avère nécessaire d'avoir des information beaucoup plus précises dans la zone proche de l'interface que dans les phases pures, ce qui suggère l'efficacité de méthodes à maillage adaptatif.

Remerciements

Nous tenons à remercier le prof. J. Rappaz pour ses conseils et sa lecture soigneuse du rapport, ainsi que le prof. M. Rappaz du DMX et ses collaborateurs S. Henry et X. Doré, qui sont à l'origine de ce travail et ont répondu de manière détaillée à toutes nos questions.

Références

[1] N. Ahmad. *Numerical simulation of transport processes in multicomponent systems related to solidification problems.* PhD thesis, DMA-

EPFL, 1995.

[2] Ph.. Blanc, L. Gasser, and J. Rappaz. Existence for a stationary model of binary alloy solidification. *Math. Model. and Num. An.*, 29(6):687–699, 1995.

[3] E. Boillat and O. Krüger. Entropie d'un alliage binaire. (rapport interne), 1997.

[4] M. Brokate and J. Sprekels. Hysteresis and phase transitions. In *AMS*, volume 121. Springer-Verlag, New York, 1996.

[5] G. Caginalp. An analysis of a phase-field model for free boundary. *Arch. Rational Mech. Anal. 92*, pages 205–245, 1986.

[6] J. W. Cahn and J. E. Hilliard. Free energy of a nonuniform system. i. interfacial free energy. *J. Chem. Phys.*, 28(2):258, 1958.

[7] X. Doré, A. Jacot, and M. Rappaz. Modelling of microsegregation for ternary systems : applications to homogenisation of Al-Mg-Si alloys. In M. Rappaz and M. Kedro, editors, *General Workshop MMSP '96*, pages 238–245. CEC, Bruxelles, Belgique, 1996.

[8] F. Gaillard. *Modélisation et analyse numérique d'instabilités développées lors de la solidification d'alliages binaires.* PhD thesis, DMA-EPFL, 1998.

[9] S. Henry. *à paraitre.* PhD thesis, DMX-EPFL, 1998.

[10] D. Juric and G. Tryggvason. A front-tracking method for dendritic solidification. *J. Comp. Phys.*, 123:127–148, 1996.

[11] A. M. Meirmanov. *The Stefan problem.* De Cruyter, Berlin, 1992.

[12] O. A. Oleĭnik. A method of solution of the general stefan problem. *Soviet Math. Dokl.*, 1:1350–1353, 1960.

[13] S. Osher and J. A. Sethian. Fronts propagation with curvature dependent speed : Algorithms based on hamilton-jacobi formulations. *J. Comp. Phys.*, 79:12–49, 1988.

[14] O. Penrose and P. C. Fife. *Physica D*, 43:44, 1990.

[15] J.-F. Scheid. Existence of solutions to a phase-field model for the solisification process of a binary alloy. à paraitre.

[16] J. A. Sethian. *Level set methods : evolving interfaces in geometry, fluid mechanics, computer vision and materials science.* Cambridge University Press, 1996.

[17] A. Visintin. *Models of Phase Transitions.* PNLDE 28. Birkhaüser, 1996.

[18] S. L. Wang, R. F. Sekerka, et al. Thermodynamically-consistent phase-field models for solidification. *Physica D*, 1993.

[19] J. A. Warren and W. J. Boettinger. Prediction of dendritic growth and microsegregation patterns in a binary alloy using the phase-field model. *Acta metall. mater.*, 43(2):689, 1995.

[20] A. A. Wheeler, W. J. Boettinger, and G. B. McFadden. Phase-field model for isothermal phase transitions in binary alloys. *Phys. Rev. A*, 45(10):7424, 1992.