



HAL
open science

Une méthode pour mesurer, au sol, la diffusion d'impureté dans les métaux liquides

Valéry Botton

► **To cite this version:**

Valéry Botton. Une méthode pour mesurer, au sol, la diffusion d'impureté dans les métaux liquides. Electromagnétisme. INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE, 2001. Français. NNT: . tel-01331650

HAL Id: tel-01331650

<https://hal.science/tel-01331650>

Submitted on 29 Jun 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° attribué par la bibliothèque

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INPG

Spécialité : Mécanique des fluides et transferts.

présentée et soutenue publiquement

par

Valéry Botton

le 12 Octobre 2001.

**Une méthode pour mesurer, au sol, la diffusion d'impureté
dans les métaux liquides.**

Directeur de thèse: René Moreau

JURY

M. J-J. Favier	, Président
M. G. Froberg	, Rapporteur
M. D. Gobin	, Rapporteur
M. R. Moreau	, Directeur de thèse
M. P. Lehmann	, Co-encadrant
M. T. Alboussière	, Examineur

Thèse préparée au laboratoire EPM-Madylam,
dans le cadre de l'école doctorale "Mécanique et énergétique".

Une méthode pour mesurer, au sol, la diffusion d'impureté dans les métaux liquides.

Malgré leur importance pour la physique de la phase liquide et la modélisation des phénomènes de solidification, les coefficients de diffusion dans les métaux et semi-conducteurs liquides sont encore mal connus. La dispersion observée dans les mesures de diffusion atteint fréquemment 30% pour un même expérimentateur et peut dépasser 100% quand plusieurs auteurs sont comparés. C'est que la convection naturelle est difficilement évitable dans les expériences sous gravité normale, notamment à haute température où il est difficile d'établir un champ de température uniforme. Cette convection augmente artificiellement le transport, ce qui peut mener à une surestimation du coefficient de diffusion. L'établissement de mesures en microgravité, où la convection naturelle est fortement réduite, permet d'obtenir des valeurs plus fiables, mais à un coût élevé. Une nouvelle méthode au sol est proposée ici, basée sur l'établissement et la modélisation d'un écoulement de convection naturelle bien maîtrisé et freiné à l'aide d'un champ magnétique permanent. Testée sur la mesure de diffusion de Bi ou In à l'état d'impureté dans Sn, cette méthode permet de retrouver les valeurs mesurées en microgravité; elle est donc prometteuse.

Mots clefs: mesure de diffusion, métaux liquides, convection thermosolutale, Magnétohydrodynamique.

A ground based method for impurity diffusion measurement in liquid metals

Though they are key data for physics of liquids and for the modelisation of solidification, diffusion coefficients in liquids are still badly known. A strong scattering is observed in the experimental data of the literature. Diffusive fluxes are indeed so small that even very weak convective levels significantly affect the transport during diffusion experiments. Under normal gravity, the origin of convection is mainly thermosolutal, especially at high temperatures where it is difficult to perform good isothermal conditions. This convection artificially increases the mixing and often leads to an overestimate of the diffusivity. Space experiments are, till now, the best way to get rid of this effect. We propose here a new ground based method. Its principle is to create a well define velocity field and to take its transport into account by an analytical model. A steady magnetic field is used to control the convective motion. Successful experiments have been conducted on impurity diffusion of In and Bi in Sn.

Keywords: diffusivity measurements, liquid metals, thermosolutal convection, magnetohydrodynamics.

Valéry Botton - Une méthode pour mesurer, au sol, la diffusion d'impureté dans les métaux liquides. - 2001

A esther

*Tu es pour plus que je ne saurais le dire dans tout ce travail.
Tu es celle qui est cachée dans ce "livre".*

*Joseph,
Merci de nous avoir accompagnés pour un petit bout de chemin déjà.
Je n'ose pas t'imaginer en train de lire ces lignes!
Tu étais là, souviens toi.*

REMERCIEMENTS

Longtemps je me suis couché de bonne heure, en ignorant tout de la MHD et de la magie des champs magnétiques (« and the magnetic field vanishes » [1]).

C'est à **René Moreau** que vont mes premiers et vifs remerciements pour m'avoir initié à cette discipline « qui contient la mécanique des fluides »[2]. Je suis heureux d'avoir eu la chance de vous côtoyer comme professeur, puis comme directeur de thèse et de mesurer à quel point vous savez être disponible, enthousiaste et efficace dans l'enseignement, la recherche et les rapports humains.

Etre encadré par René Moreau est certes un privilège ; j'ai eu en outre celui d'être co-encadré par une sorte de comète de période plus ou moins régulière : **Peter Lehmann**. Merci de m'avoir conseillé sur « les avantages et inconvénients de la politique du hamster »[3]. Fin expérimentateur, le CNRS ne peut que regretter de voir ta période augmenter significativement. Merci, et que le bonheur t'accompagne sur ta nouvelle orbite.

Mais que serait la MHD sans **Robert Bolcato** ? J'angoisse à l'idée de le savoir bientôt puisque Robert a pris sa retraite. (Robert est un peu comme le mercure pour la MHD : un mélange de risque et d'efficacité ; en tout cas il apporte à l'expérience une couleur bien particulière.) La *RM task Force* est un peu orpheline, un peu handicapée, privée de perlimpinpin. C'est un honneur pour moi d'être arrivé à temps pour profiter de ta présence. Merci, et merci aussi pour m'avoir depuis le début préparé aux questions de ma soutenance : « il n'y a pas de problème, il n'y a que des solutions »[4].

Devant l'ampleur de la tâche, deux directeurs de thèse, c'était un peu juste ; j'en ai trouvé un troisième sur mesure, **Jean-Paul Garandet**. Chercheur sachant chercher et sachant aussi communiquer, JPG m'a appris la traque des certitudes scientifiques : une fois les résultats scientifique débusqués, « il faut pouvoir les mettre sur le billots »[5]. Merci de m'avoir montré l'exemple, comment faire de la bonne science dans la bonne humeur, le style en prime. J'ai sincèrement le sentiment que chaque avancée de cette thèse a eu lieu au sortir d'une de nos discussions.

Thierry Alboussière est aussi un chercheur qui attire le respect : il fait de la science (et quelle science !) en faisant le grand écart, un pied à Cambridge, un à Lyon...quoi de plus naturel que d'avoir travaillé ensemble, puisque nous étions presque voisins. J'ai moi aussi pris grand plaisir à notre travail par correspondance ! Merci de tes suggestion qui tombent à point et qui rendent limpide ce qui ne l'est pas.

Des supporters d'excellence, je n'en ai pas manqué ! Le CNES m'a affublé d'un parrain ; **Dominique Gobin** a transformé ce rôle, qui aurait pu n'être que symbolique, en une réelle source de motivation et d'échange. Depuis notre rencontre dans un troquet Parisien, votre regard bienveillant et vos conseils éclairés ont été pour moi des petits plus qui font beaucoup.

L'équipe technique du Madylam m'a évidemment été d'un aide précieuse et constante durant ces trois ans d'expérience. Cela inclut **Christian, Denis et Gilbert**. Je tiens à remercier en particulier **JPP**, qui à force d'acharnement a réussi à rendre stable mon vieux générateur 80 kW, malgré l'adversité !

La conception de l'électroaimant d'Euridice II fut une tâche longue et ardue. J'ai alors trouvé, au delà des limites du laboratoire une aide généreuse auprès des *gars du LEG*, **Jérôme Delamare et Orphée Cugat**. Merci pour votre patience et votre disponibilité sans égale.

J'ai aussi eu droit à un cours particulier de statistiques par **Konstantin Protassov**, entre un cours et une collision particule/anti-particule. Merci de m'avoir ré-appris des notions que j'aurais du maîtriser. Je conseille ton ouvrage *Probabilité et incertitudes dans l'analyse de données expérimentales* à qui veut l'entendre : il contient l'essentiel de ce que tout expérimentateur devrait savoir, et même utiliser.

Je tiens à remercier aussi les **personnels administratifs** avec qui j'ai travaillé. Ils réussissent chaque jour un véritable exploit, une tâche de Danaïdes : rendre possible le travail du chercheur que d'autres essaient de rendre impossible. Pour moi, qui dépendait durant ma thèse du CNRS, du CNES, un peu de l'INPG, de l'UJF et du CIES, leur rôle quotidien a été essentiel.

Enfin, au moment de sceller dans le marbre ce travail initiatique, ma pensée va vers **ma famille**, mes parents et mes frères, qui m'ont accompagné vers ma vocation de chercheur. Et surtout vers **la fée et le petit lutin** qui mettent encore plus de magie dans ma vie que la MHD ne le laisserait espérer.

Références :

(les citations issues de communications personnelles, bien souvent orales, ont pu être légèrement déformées lors de leur retranscription.)

- [1] René Moreau, *Communications personnelles*, 2000.
- [2] René Moreau, *Communications personnelles*, 2000.
- [3] Peter Lehmann, *Communications personnelles*, 2000.
- [4] Robert Bolcato, *Communications personnelles*, 2000.
- [5] Jean-Paul Garandet, *Communications personnelles*, 2000.

Avant-propos.	11
Chapitre 1 D'où vient le programme EURIDICE.....	15
1. Pourquoi mesurer des coefficients de diffusion.....	15
1.1 Importance de la diffusion dans les problèmes de solidification.....	15
1.2 Prévoir les diffusivités: un test des théories de la phase liquide.....	17
2. Techniques de mesures de diffusivités.....	18
2.1 Mesures au sein de tubes capillaires.....	18
2.2 Cellule de cisaillement.....	21
2.3 Mesure de diffusion lors de la solidification d'un alliage en régime permanent.....	22
3. Pollution convective des expériences de diffusion en tubes capillaires.....	22
3.1 Convection pendant la durée de l'expérience.....	22
3.2 Convection initiée lors de l'établissement des conditions initiales.....	24
4. Diffusion et champ magnétique.....	24
4.1 La diffusion est-elle modifiée par le champ magnétique ?.....	24
4.2 Mesure de diffusivité sous champ magnétique.....	25
5. Programme Euridice.....	26
6. Conclusion.....	27
Chapitre 2 Bases théoriques de l'étude.....	29
1. Dispersion de Taylor et Diffusivité Effective.....	29
1.1 De Taylor (1953) à Alboussière (1997).....	29
1.2 Modèle de diffusivité effective.....	30
1.3 Conséquences pour la mesure de diffusivités.....	31
2. Convection naturelle MHD en cavité allongée.....	32
2.1 Convection naturelle en cavité allongée.....	32
2.2 Freinage électromagnétique.....	33
2.3 MHD à l'échelle du laboratoire.....	34
2.4 Particularités de la convection naturelle MHD.....	36
2.5 Retour à la diffusivité effective.....	38
2.6 Méthode MHD de mesure de diffusivités dans les métaux et semi-conducteurs	
3. Prise en compte de la convection solutale.....	39
3.1 Limite du modèle thermique.....	39
3.2 Ecoulement et équation de transport.....	41
3.3 Evolution temporelle du profil, en termes d'ordres de grandeur.....	42
3.4 Formes asymptotiques du profil de concentration.....	44
3.5 Evolution du profil : un modèle approché.....	45
4. Conclusion.....	48
Chapitre 3 Dispositifs expérimentaux.....	49
1. Euridice I.....	49
1.1 Présentation générale.....	50
1.2 Un mécanisme de précision.....	51
1.3 Un contrôle rigoureux de la température.....	52
1.4 Un champ magnétique homogène.....	56
2. EURIDICE II.....	56
2.1 Présentation générale.....	57
2.2 Un champ magnétique élevé et homogène.....	57
2.3 Particularités d' Euridice II.....	59

3.	Elaboration des charges	61
4.	conclusion.....	62
Chapitre 4 Le dépouillement d'un profil de diffusion et ses incertitudes.		63
1.	Position du problème.....	63
2.	Programme d'extraction de D_{app}	65
2.1	Ajustement d'un profil expérimental et d'un profil théorique.....	65
2.2	Test de Boltzmann-Matano	66
3.	Cas où le profil de concentration est une fonction d'erreur.	67
3.1	Incertitude de mesure chimique.....	68
3.2	Investigation numérique de l'incertitude sur D_{app}	70
3.3	Estimation de l'incertitude sur D_{app} induite par les erreurs d'analyse chimique.....	72
3.4	Incertitude après régression linéaire $D_{app} = f(B^4)$	73
4.	Cas où le profil concentration s'écarterait d'une fonction d'erreur.	74
4.1	Utilisation du modèle de diffusivité apparente.....	74
4.2	Utilisation d'une solution numérique.....	75
4.3	Méthode choisie pour estimer l'incertitude des expériences avec convection solutale.....	75
5.	Conclusion.....	77
Chapitre 5 Résultats expérimentaux.....		79
1.	Choix des alliages étudiés	79
2.	Expériences de validation du modèle thermique : SnIn (1%).....	80
3.	Expériences en présence de convection solutale : alliages SnBi (1%) et SnIn (1%)Bi(2.5%).....	80
4.	Comment D varie-t-il au voisinage du point de fusion ?	91
5.	Conclusions sur la méthode MHD.....	94
Chapitre 6 Diffusivité apparente dans le cas d'un écoulement oscillant.....		97
1.	Introduction.....	97
2.	Diffusivité effective pour un écoulement oscillant.....	98
2.1	Hypothèses du modèle.....	98
2.2	Nouvelle expression de la diffusivité effective.....	99
2.3	Calcul approché de $\langle u_{c1} \rangle$	99
2.4	Etude des ordres de grandeurs.....	100
2.5	Solution analytique, basée sur le profil de Thévenard et Ben Hadid (1991).	102
3.	Conclusion.....	104
Conclusion.....		107
1.	Remarque sur l'approximation de Boussinesq	110
2.	Effet thermo-électrique dans les expériences de diffusion sous champ magnétique.....	111
3.	Alpha de Hartmann.....	112
4.	Fonction implicite $D_{app}/D = 1 + S^2/4\pi\tau \ln(1 + 4\pi\tau/S^2 D_{app}/D)$	112
5.	Simplification de l'équation (2.4) sous l'hypothèse $t \gg H^2/D$	113
6.	Résolution.....	114
7.	Test de Boltzmann-Matano appliqué à la fonction de Maclean et Alboussière (2001).	116
8.	Causes possibles du décalage d'origine x_0	118
Bibliographie.....		119

Lettres latines**B, B** Champ magnétique et son intensité.

Concentration en soluté, sa moyenne et sa fluctuation dans la section droite :

 C, C_0, C_1 normalisées entre 0 et 1. c, c_0, c_1 exprimées en %W. c_{max} Concentration maximale du profil. D Diffusivité solutale, D_{eff} Diffusivité effective, D_{app} Diffusivité apparente. f Fonction quelconque ou choisie arbitrairement. E Energie d'activation.**g, g** Vecteur gravité et son intensité. H Diamètre du tube capillaire. i Racine de l'unité.**j, j** Densité de courants (vecteurs et son intensité). k Constante à déterminer pour chaque application. k Coefficient de partage. l Epaisseur d'un disque de la cellule. n t Temps écoulé depuis la mise en contact T voir nombres sans dimension.

Champ de vitesse et sa composante longitudinale :

U, U Réduites à l'aide de v/H ,**u, u** dimensionnelles.

Abscisses le long du tube capillaire :

 X réduites à l'aide de L ,**x** vecteur unitaire, x dimensionnelles. x_0 Décalage entre abscisse théorique et expérimentale.

Coordonnées transverses :

 Y et Z réduites par H ,**y** et **z** vecteurs unitaires, (**y** est vertical) y et z dimensionnelles.**Lettres grecques** α Facteur d'ajustement à Ha modéré. α_T Diffusivité thermique. β_c, β_T Coefficients d'expansion solutale et d'expansion thermique. χ Estimateur de la dispersion. $\gamma = (Fq/2)^{1/2}$ voir Nombres sans dimensions.

Etendue du profil de concentration :

 Δ réduite par L , (Cf autres symboles) δ dimensionnelle (*idem*). $\eta = X/(3S^2\tau)^{1/4}$ intermédiaire de calcul. $\kappa = (4\pi Dt)^{1/2}/l$ nombre utile de mesures de concentration. φ Potentiel électrique. ν Viscosité cinématique du fluide. θ Température. ρ Densité du fluide. Σ Symbolise la section droite ou une somme discrète (suivant le contexte). σ Conductivité électrique du fluide, (sauf chapitre 4). σ_M Ecart type de M . τ Temps t réduit par D/L^2 . ω Pulsation.**Nombres sans dimension** $Fq = \omega H^2/D$ Fréquence. $Gr = g\nabla\rho H^3/\rho\nu^2$ Nombres de Grashof, $Gr_s = g\beta_c \Delta c_0/L H^4/\nu^2$ Grashof solutal, $Gr_T = g\beta_T \Delta\theta/L H^4/\nu^2$ et Grashof thermique. $Ha = (\sigma/\rho\nu)^{1/2} BH$ Nombre de Hartmann. $Sc = \nu/D$ Nombre de Schmidt. $S = \alpha Gr_s Sc/Ha^2$ $T = \alpha Gr_T Sc/Ha^2$ **Autres symboles** $\delta M/M$ Incertitude sur une grandeur M . ∇^2 Laplacien (jamais noté Δ). ∇_{Σ}^2 Laplacien sur la section droite. Δ_{Σ}^{-1} Opérateur symbolique: $\Delta_{\Sigma}^{-1}u$ est lasolution de l'équation $\nabla_{\Sigma}^2 f = u$ avec $\partial f/\partial n = 0$ sur les parois et f de moyenne nulle sur la section. $\Delta\theta/L$ Gradient longitudinal de température. Δc_0 Hauteur de la marche de concentration initiale. ∞ Signe infini.

Avant-propos.

Les travaux de Fourier sur la conduction de la chaleur et sa formulation mathématique dans *La théorie analytique de la chaleur* datent du début du XIX^{ème} siècle. C'est au milieu du XIX^{ème} que Fick applique cette formulation au transport de masse par diffusion. On pourrait croire qu'après 150 ans, en ce début de troisième millénaire, la plupart des diffusivités dans les liquides usuels serait connue avec précision. Mais malgré l'apparente simplicité de la loi de Fick et l'utilisation répandue de bon nombre d'alliages métalliques, force est de constater que les diffusivités solutales dans les métaux liquides sont extrêmement mal connues. La même remarque doit être faite sur les semi-conducteurs, apparus certes plus récemment, mais sur lesquels ont porté d'importants efforts de recherche. Le bilan des mesures de diffusivité de l'arsenic dans le gallium, proposé par Koessler (1990), reproduit sur la figure 1, en donne un exemple flagrant.

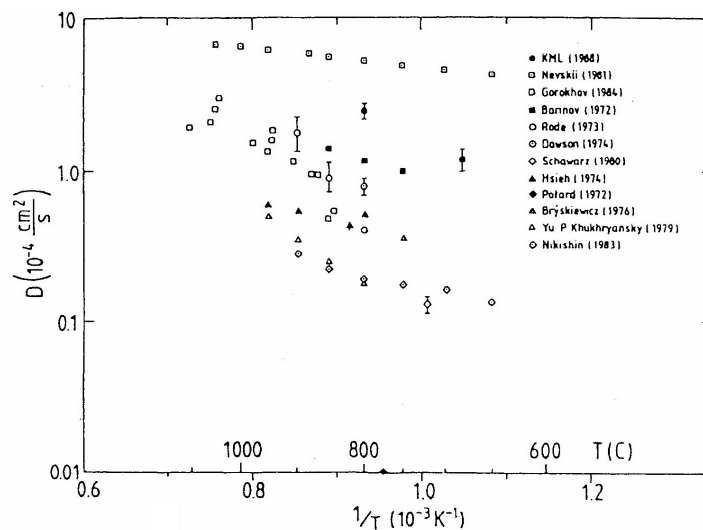


Abbildung 38: Literaturdaten zur Diffusion von As in Ga

Figure 1 : Bilan des mesures expérimentales de coefficients de diffusion de l'arsenic dans le gallium, d'après Koessler (1990). La dispersion est telle que, pour une température donnée (en abscisse), une échelle logarithmique est nécessaire pour représenter les mesures effectuées au cours du dernier quart du XX^{ème} siècle.

Les besoins de valeurs précises et sûres est pourtant certain. Les diffusivités en phase liquide, notées D tout au long de ce mémoire, sont des coefficients thermophysiques entrant en jeu dans les procédés métallurgiques au même titre que la conductivité thermique, la densité ou la capacité calorifique. Lors de la solidification d'un alliage liquide, D conditionne les phénomènes de transport de masse à petite échelle, près de l'interface entre phase solide et phase liquide et joue ainsi sur la composition du solide obtenu. D'autre part, d'un point de vue fondamental, les physiciens voulant améliorer la compréhension de la phase liquide utilisent les variations de D avec la température pour tester leurs modèles de métaux liquides.

A l'heure où l'ingénieur, l'étudiant et parfois même le chercheur, pensent pouvoir ouvrir un livre et faire confiance aux coefficients qu'ils y trouvent, il peut paraître choquant qu'une telle dispersion subsiste dans les données expérimentales. Le but de cette thèse est non seulement de mieux comprendre l'origine de cette dispersion mais aussi d'apporter une nouvelle solution pour la réduire, en utilisant le champ magnétique.

Le principe de ces expériences est pourtant d'une simplicité déconcertante : on met en contact deux fluides à un instant précis dans un tube de petit diamètre. On espère ainsi que les mouvements macroscopiques dans les fluides seront négligeables et que leur mélange se fera par diffusion, de manière mono-dimensionnelle ; après un temps t , on analyse la composition du mélange obtenu, en général solidifié, pour mesurer la longueur, δ , sur laquelle la diffusion a eu lieu. Comme les diffusivités dans les métaux liquides sont extrêmement faibles, de l'ordre de 10^{-9} m²/s, pour que la longueur δ soit de l'ordre du centimètre, le mélange prend typiquement un temps $\delta^2/D \sim 10^5$ s, soit un peu plus d'une journée. Pour que le transport convectif soit négligeable par rapport à la diffusion, l'ordre de grandeur des vitesses, U , doit être suffisamment faible pour que la condition $Ut \ll \delta$ soit vérifiée, soit ici $U \ll 10^{-7}$ m/s. La considération de ces ordres de grandeur permet de voir que des mouvements peu intenses peuvent conduire à une pollution significative de la mesure. Un de nos postulats est que la convection résiduelle, en général négligée dans les expériences de mesure de diffusivités, y est en réalité souvent significative. On mesure dans ce cas un coefficient apparent, D_{app} , systématiquement plus grand que le coefficient vrai de diffusion, D . Une idée-clef de ce travail est qu'il est quasi-impossible d'obtenir sur terre des niveaux de convection suffisamment faibles. On préférera donc contrôler, organiser les mouvements du liquide et utiliser la capacité d'un champ magnétique plus ou moins intense à freiner plus ou moins cette convection. Notre méthode s'appuie ainsi sur la Magnétohydrodynamique (MHD, en abrégé) des métaux liquides, et nous la désignerons par *méthode MHD*.

La possibilité de placer des expériences de diffusion en orbite autour de la Terre permet de réduire la gravité d'un facteur 10^4 à 10^6 ; le transport par convection naturelle est alors vraisemblablement négligeable. C'est la technique la plus fiable actuellement utilisée pour mesurer des diffusivités. Le coût d'une expérience spatiale n'a évidemment rien de commun avec celui d'une expérience au sol, et il est rare qu'elle soit répétée pour tester sa reproductibilité. De plus, la convection peut avoir d'autres origines que la gravité résiduelle, tels que les vibrations ou la convection Marangoni. Le CNES, Centre National d'Etudes Spatiales, qui participe au financement d'une partie de ces expériences, a aussi pour mission de vérifier leur pertinence et dans quelle mesure on ne peut obtenir au sol des résultats équivalents aux leurs; c'est dans ce cadre qu'il a financé les expériences présentées dans ce mémoire.

Ce travail de recherche a été mené en alternant périodes d'expérimentation et périodes de compréhension des résultats et de modélisation. Ces dernières ont non seulement permis d'affiner les modèles existant de manière à bien décrire les expériences effectuées mais aussi à concevoir le plan d'expérimentations ultérieures. Les publications relatives à ce programme de recherche – avant ou après cette thèse – reflètent bien entendu ce cheminement. C'est ainsi que deux dispositifs de mesure différents ont été utilisés. Nous pensons que cette approche a permis d'arriver à une description satisfaisante des phénomènes de transport par convection naturelle dans les expériences de diffusion ainsi qu'à la mise au point d'une méthode de mesure qui fonctionne.

Le premier chapitre présente à la fois les enjeux liés à la mesure de diffusivités et le contexte international dans lequel prend place notre programme de recherche. L'intérêt et la difficulté d'effectuer cette mesure au sol sont mis en évidence, ce qui justifie donc ce travail de thèse.

Les outils théoriques nécessaires à l'analyse d'une expérience de diffusion en présence de convection sont présentés au deuxième chapitre. La limite entre les modèles développés avant cette thèse ou par d'autres équipes et les apports effectués dans le cadre de cette thèse y est rendue aussi explicite que possible. C'est au cours de ce chapitre qu'est exposé le principe de la méthode MHD de mesure de diffusivité.

Les installations expérimentales utilisées pour mettre en œuvre la méthode MHD sont présentées au chapitre 3. Deux dispositifs se sont en particulier succédés, l'un conçu avant cette thèse, l'autre pendant. Bien qu'assez similaires à des dispositifs classiques de mesure de diffusion, ils comportent plusieurs innovations, liées ou non à l'utilisation d'un champ magnétique ; leurs spécificités par rapport à des dispositifs classiques sont donc mises en évidence.

Une expérience de diffusion produit des échantillons métalliques que l'on analyse de manière à déterminer le profil de concentration moyenne le long du tube capillaire dans lequel on a effectué l'expérience. Le passage de ce profil à l'obtention du coefficient de diffusion est donc une étape importante de la démarche. Un chapitre est consacré à cette étape et à l'estimation de l'incertitude qu'il génère en ce qui concerne la valeur du coefficient de diffusion. La majeure partie des considérations faites dans ce chapitre s'appliquent aux expériences de diffusion classiques ; elles s'appuient toutefois sur les expériences effectuées durant la thèse dès qu'il s'agit d'utiliser ou de donner des valeurs numériques. Il s'agit certes de définir les barres d'erreurs à mettre autour des points expérimentaux présentés dans ce mémoire, mais surtout d'estimer l'incertitude optimale que l'on peut espérer d'une mesure de diffusivité et les conditions sous lesquelles elle peut être obtenue.

Le cinquième chapitre est ensuite consacré aux résultats expérimentaux obtenus pendant cette thèse. Le but de ces expériences est de valider les modèles présentés au chapitre 2 et de démontrer qu'il est possible de mesurer des diffusivités à l'aide de la méthode MHD. Les tendances suivies par nos résultats y sont donc comparées aux prédictions des modèles du chapitre 1; les valeurs de diffusivités mesurées sont, elles, comparées à des valeurs obtenues lors d'expériences en microgravité.

Le sixième chapitre concerne un modèle décrivant l'influence d'un écoulement oscillant dans une expérience de diffusion sur le résultat de la mesure. L'écoulement en question peut être produit par une accélération oscillante orthogonale au tube capillaire ; ce type d'accélération est présent à bord des satellites et stations spatiales. Ce chapitre permet d'une part d'asseoir la validité des expériences spatiales auxquelles nous comparons nos résultats expérimentaux; il donne d'autre part une extension du modèle présenté au chapitre 2. L'approche analytique utilisée pour interpréter nos expériences a donc une grande généralité. Elle peut aussi être utilisée pour décrire des expériences de diffusion en présence de convection Marangoni.

La conclusion de ce mémoire permet enfin de faire le bilan sur le travail effectué durant cette thèse et, à la lumière des cinq premiers chapitres, sur la faisabilité de la méthode MHD de mesure de diffusivités.

Chapitre 1

D'où vient le programme EURIDICE.

La thèse présentée dans ce mémoire s'inscrit dans le cadre d'un programme de recherche mené en collaboration entre les équipes du Madylam (R. Moreau, P. Lehmann, R. Bolcato et V. Botton), du CEREM au sein du CEA Grenoble (J-P. Garandet) et de l'université de Cambridge (T. Alboussière et D. Maclean). Elle poursuit les efforts qui ont permis la mise au point d'un modèle analytique (Alboussière *et al* (1997)) et d'un dispositif expérimental (Lehmann *et al* (1999)) baptisé Euridice (Experimental Unit for Research In Diffusion; Influence of Convection Estimation). L'extension de ce nom du dispositif au programme expérimental dans son ensemble nous paraît naturelle.

Le but de ce premier chapitre est de replacer le programme EURIDICE dans le contexte de la recherche internationale. Nous y présentons donc un bilan des travaux significatifs récents en matière de mesure de diffusion, présenter les idées qui ont précédé ce programme et montrer sa pertinence.

La première raison d'être du programme EURIDICE est l'importante dispersion expérimentale des mesures de diffusion dans les métaux liquides. Bien qu'elle soit souvent considérée comme un fait acquis, nous essaierons d'en donner un aperçu aussi neutre que possible au cours de ce chapitre.

Les deux premières parties du chapitre expliquent plus précisément que cela n'a été fait en avant-propos pourquoi et comment l'on mesure des diffusivités solutales. La troisième partie établit un bilan des efforts faits pour comprendre et réduire le transport par convection dans les expériences de diffusion. L'introduction du champ magnétique dans le domaine des expériences de diffusion est présentée dans la partie 4. La cinquième partie décrit plus précisément le point de départ du programme EURIDICE.

1. POURQUOI MESURER DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION.

Le simple fait que l'on connaisse mal un coefficient physique justifie déjà, de fait, que l'on essaie de le mesurer. Néanmoins, cette partie a pour but de mettre en évidence, et si possible d'illustrer par des exemples, quelques points précis pour lesquels la connaissance de D est cruciale.

1.1 Importance de la diffusion dans les problèmes de solidification.

Lorsqu'on élabore un alliage métallique ou semi-conducteur à partir d'un mélange de matériaux fondus, ses propriétés physiques (électriques, mécaniques, ou autres) dépendent directement de sa composition. La difficulté, d'un point de vue « procédé » provient du fait que lorsqu'on solidifie un mélange, binaire par exemple, le solide qui se forme n'a pas la même composition que le liquide initial. Pour une température donnée, les compositions des phases liquide et solide à l'équilibre thermodynamique sont données par le diagramme de phase.

Ainsi, même si l'on part d'un liquide de composition homogène, la solidification d'une parcelle de fluide modifie la composition du liquide environnant : celui-ci s'enrichit ou s'appauvrit en soluté si le solide formé est respectivement plus pauvre ou plus riche que le fluide de départ. Il existe donc forcément des variations de composition. Pour modéliser la solidification, il est par conséquent nécessaire de modéliser le transport de soluté (et celui de chaleur). On s'intéresse ci-dessous à la modélisation du transport dans le liquide. Ce dernier s'opère non seulement sous l'effet de la diffusion, c'est à dire du mouvement au niveau moléculaire, mais aussi sous celui de la convection, mouvement macroscopique du fluide.

Approche analytique de la solidification.

Le coefficient de diffusion à l'état liquide joue un rôle important dans la théorie de la solidification.

La solidification dirigée consiste à solidifier progressivement un barreau à partir d'un alliage liquide, en le déplaçant dans un gradient thermique, du chaud vers le froid. La forme de l'interface solide/liquide, ou front de solidification, dépend notamment de la vitesse à laquelle on tire l'échantillon à basse vitesse le front est plan, et se déstabilise vers une structure cellulaire pour une vitesse de tirage directement proportionnelle à D . La précision avec laquelle on prédit cette vitesse critique est donc forcément supérieure ou égale à celle avec laquelle on a mesuré D . Le programme spatial Mephisto a permis de comparer les mesures expérimentales de cette vitesse critique en l'absence de convection avec sa prédiction théorique, pour un alliage étain-bismuth. Un écart de 10 à 30% a été observé (Lehmann (1996); Boutet (1999)) et reste inexpliqué. Puisque nous nous intéressons dans cette thèse à la diffusivité du bismuth dans l'étain, nous reviendrons sur ce point au chapitre 4.

Un deuxième exemple est donné par la description d'un alliage, lorsque, solidifié, il présente une structure dendritique. L'espacement entre deux dendrites successives, ou espacement primaire, est proportionnelle à $D^{1/4}$, et le rayon de courbure de la pointe de la dendrite est proportionnelle à $D^{1/2}$. Les exposants de ces lois sont faibles ; elles sont donc moins sensibles à la précision sur D que l'est la vitesse critique. Toutefois ces prévisions peuvent servir de tests pour les théories de la croissance des dendrites se solidifiant. L'espacement entre deux branches secondaires suit, lui, une loi en $D^{1/3}$; cette grandeur est souvent utilisée d'un point de vue pratique pour mesurer la vitesse locale de solidification.

En conclusion, ces exemples montrent que la diffusivité solutale intervient aussi bien dans la sélection du type de microstructure de l'alliage solidifié (Dupouy *et al* (1997)) que dans sa description détaillée. Bien que les lois impliquées soient plus ou moins sensibles à la diffusivité, des valeurs précises de diffusivité seront utiles aussi bien à des fins théoriques qu'appliquées.

Simulation numérique de la solidification.

La solidification de pièces de fonderie est parfois simulée à l'aide de codes numériques tels que PROCAST, TRIMOS, ou SOLID ne faisant pas intervenir le coefficient de diffusion. En effet, puisque ce coefficient de diffusion est particulièrement faible (10^{-9} m²/s), le transport par convection est globalement prédominant. Les vitesses dans la zone pâteuse sont typiquement de 10^{-4} m/s, et on s'intéresse en général à des pièces de plusieurs centimètres ; le temps caractéristique de transport par convection à cette échelle est donc de l'ordre de la minute alors que celui du transport diffusif de soluté est de l'ordre de la journée !

Le problème est que la présence de défauts de petite taille peut avoir des conséquences importantes, allant jusqu'à la rupture prématurée des pièces obtenues. On cherche donc de plus en plus à simuler la structure à petite échelle, comme les canaux ségrégués (freckles) ou les cristaux en mouvement dans le bain liquide. Pour une échelle de l'ordre du dixième de millimètre, les temps caractéristiques de transports deviennent 1 seconde pour la convection et 10 secondes pour la diffusion. Même si le transport convectif reste de premier ordre, il devient plus délicat de négliger les effets de la diffusion.

La figure 1.1, issue de Medina (2000), montre deux simulations d'un même problème de solidification, obtenues à l'aide de deux codes différents. La diffusivité solutale est prise en compte dans le code FHP, alors qu'elle ne l'est pas dans le code SOLID. La différence flagrante, entre les deux résultats n'est pour l'instant pas expliquée ; parmi les causes possibles avancées par Medina (formulation du problème, discrétisation, etc.), figure le rôle de la diffusion dans le liquide.

Les codes devenant de plus en plus performants, les simulations de plus en plus fines et les exigences de plus en plus fortes, la prise en compte de la diffusion devrait nécessiter des valeurs fiables de diffusivités solutales.

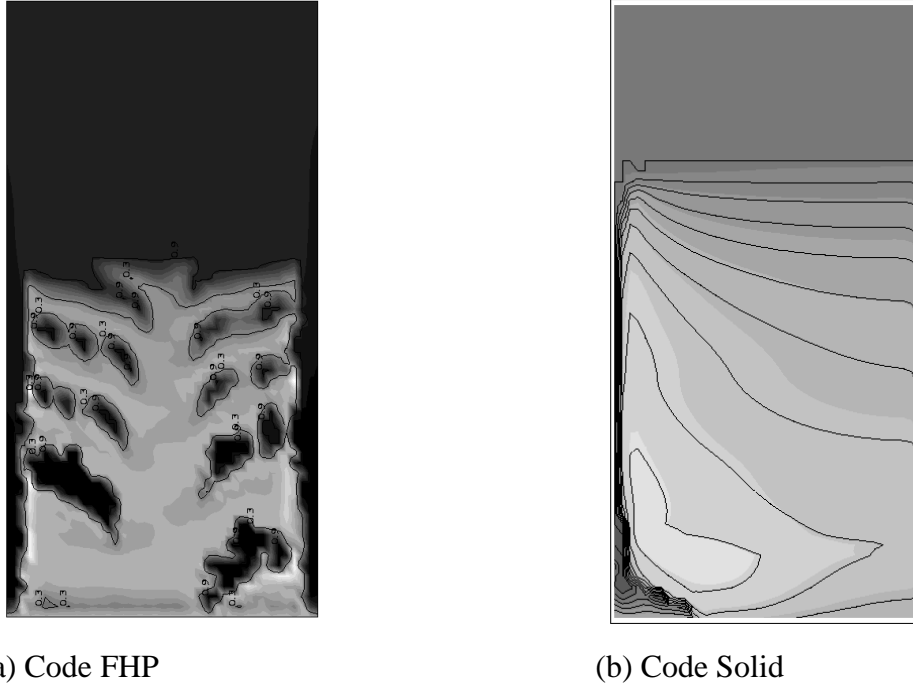


Figure 1.1 : Comparaison entre les simulations numériques de la solidification d'un alliage binaire à l'aide des codes FHP et SOLID, issue de Medina (2000). La solidification opère du bas vers le haut. Les grandeurs représentées sont la concentration en soluté et les isovalues de la fraction solide. Medina évoque plusieurs causes (formulation du problème, schéma numérique, ...). L'absence de modélisation de la diffusion dans le code SOLID en fait partie.

1.2 Prévoir les diffusivités: un test des théories de la phase liquide.

La description des liquides et de leur propriétés physiques présente de grandes difficultés. Dans les gaz les liaisons entre les particules sont faibles, ce qui facilite leur description par la théorie cinétique des gaz. Dans les solides, au contraire, elles sont fortes ce qui facilite aussi leur description, par exemple par des structures cristallines. Le cas des liquides est intermédiaire car les particules sont mobiles, mais chacune d'entre elles est liée à un grand nombre de ses voisines, directes ou indirectes, par des liaisons de différents types. Plusieurs modèles concurrents proposent des expressions différentes des coefficients d'auto-diffusion et de diffusion solutale (Iida et Guthrie (1988)). La dépendance de D avec la température, notée θ dans tout ce mémoire, représente un des tests pour ces théories. Parmi les lois prévues, une loi en $k\theta^2$ et une loi de type Arrhenius, c'est à dire en $ke^{-E/R\theta}$, semblent de bons candidats (Malmejac et Frohberg (1987)). Pour discriminer l'une ou l'autre de ces lois, et choisir ainsi le modèle le plus vraisemblable, des valeurs précises de diffusivité sont nécessaires.

Un exemple concret peut être trouvé dans l'article de Bräuer et Müller-Vogt (1998) concernant la diffusion de l'aluminium dans le gallium. Deux modèles y sont mis en concurrence après ajustement à 5 points expérimentaux :

- $D(\theta) = D_0 e^{-E/R\theta}$, avec $D_0 = 3.3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ et $E = 8600 \text{ J/mol}$,
- $D(\theta) = D_0 + k\theta^2$, avec $D_0 = 1.2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ et $k = 1.1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{K}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Dans la gamme de températures considérée, c'est à dire entre 130°C à 800°C , l'écart relatif maximal entre ces deux lois est de l'ordre de 5%. On ne saurait donc choisir un modèle plutôt qu'un autre en l'absence de mesures de précision supérieure à 5%.

Dire que les métaux liquides répondent tous à une ou l'autre de ces lois, qu'il ne resterait plus qu'à sélectionner par l'expérience, serait bien entendu simpliste. Non seulement l'existence de plusieurs « classes » de liquides, certaines suivant par exemple une loi d'Arrhenius, d'autres une loi en puissance, est probable, mais certains liquides sont soupçonnés de subir un changement de structure, autour d'une température seuil, les faisant passer pour ainsi dire d'une loi $D(\theta)$ à une autre (Foster et Reynik (1973)). Un grand nombre de mesures fiables de diffusivité, pour différents matériaux et sur de larges gammes de température, est donc crucial pour une meilleure compréhension de la phase liquide.

Le but de la présente thèse n'est pas d'étudier la validité de l'une ou l'autre de ces lois, mais de mettre au point un outil d'investigation, la méthode MHD de mesure de diffusivités, qui pourra ensuite être utilisée pour ce genre d'étude. Dans ce mémoire, lorsque le besoin d'extrapoler une valeur de diffusivité d'une température à une autre (peu éloignée) se fera sentir, la loi choisie sera celle en $k\theta^2$. La vraisemblance d'une telle dépendance dans le cas des alliages à base d'étain est soutenue par l'étude expérimentale de Frohberg *al* (1995).

2. TECHNIQUES DE MESURES DE DIFFUSIVITES.

Ce paragraphe a pour but de présenter les techniques classiques de mesure de diffusivité dans les métaux liquides; ces techniques peuvent aussi bien être utilisées dans l'espace qu'au sol. On ne s'intéresse qu'aux mesures directes de diffusivité, qui consistent à faire diffuser un matériau dans un autre et à comparer sa répartition à une solution de la loi de Fick. Ces mesures sont à opposer à des mesures de type indirect, comme celles par diffusion de neutron, qui s'appuient sur d'autres modèles que la loi de Fick pour passer d'une mesure au niveau microscopique, à une valeur macroscopique de diffusivité.

Remarquons qu'une des difficultés présentées par les métaux liquides est que, contrairement à de nombreux liquides aqueux, ils sont opaques; les diagnostics optiques sont donc interdits dans leur cas. Le champ de concentration est la plupart du temps mesuré par analyse chimique après solidification en fin d'expérience; un suivi en temps réel est parfois rendu possible, pour certains matériaux, par l'utilisation de radio-isotopes.

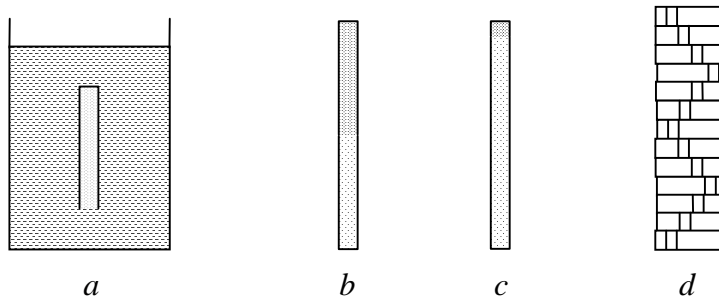


Figure 1.2 : Représentation schématique de quatre variantes d'expériences de diffusion en tubes capillaires.

a) Capillaire en réservoir, b) capillaire long, c) capillaire semi-infini, d) cellule de cisaillement.

2.1 Mesures au sein de tubes capillaires.

Ces mesures consistent à laisser le couple de diffusion se mélanger dans un tube capillaire. On se placera dans le cas où la situation initiale est d'avoir d'une part un alliage (solvant + soluté) et d'autre part du métal pur, plutôt que deux métaux purs. Généralement le diamètre du tube est de quelques millimètres, sa longueur est de plusieurs centimètres. Le choix de ce type de géométrie est basée sur deux raisons: d'une part l'intention de limiter la convection par

l'utilisation d'une cavité de faible diamètre, d'autre part la volonté de s'approcher d'un transport monodimensionnel, pour lequel les solutions de la loi de Fick sont simples. Dans cette approximation 1D, la variable transportée est la concentration moyenne sur la section du capillaire.

Capillaire en réservoir.

Cette méthode est utilisée par exemple par Ma et Swalin (1960) pour la diffusion de divers métaux (Al, Zn, Ag, Cu, Ni) dans l'étain liquide. Le principe est de placer l'alliage dans un tube capillaire, dont une extrémité est bouchée, et que l'on plonge intégralement dans un bain de solvant. Après une certaine durée de mélange, on sort le tube capillaire et on analyse la composition de son contenu. Le bain liquide est parfois brassé de manière à maintenir une composition aussi constante que possible à l'entrée du capillaire. On peut objecter à cette méthode que les conditions de transport à l'extrémité du capillaire ne sont pas faciles à modéliser, que ce soit avec ou sans brassage du bain liquide. Foster and Reynik (1973) proposent une méthode de correction des mesures donnant en pratique pour leurs mesures sur l'autodiffusion de l'étain un rapport de l'ordre de 3 sur le coefficient de diffusion. Cette dernière manipulation place leurs points expérimentaux bien en dessous des valeurs mesurées auparavant (voir triangles pleins de la figure 1.3). Khark'hov *et al* (1971) appliquent cette méthode à la mesure de diffusivité dans l'étain, à laquelle nous nous intéressons dans cette thèse; leurs mesures sont reportées dans le tableau 1.1 et tracés sur la figure 1.4 qui l'accompagne.

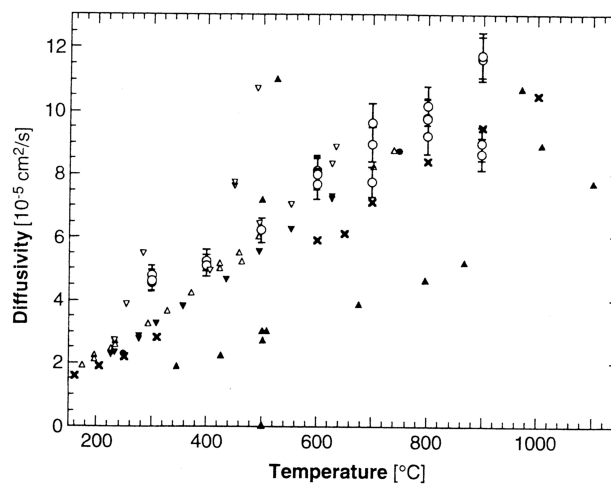


Figure 1.3 : Bilan des données d'auto-diffusion dans l'indium par Jalbert *et al* (1998a).

Capillaire long.

Le tube capillaire est ici rempli pour moitié d'alliage et moitié de métal pur. L'expérience débute, alors que l'ensemble est à l'état solide, par une rapide élévation en température pour fondre les métaux et atteindre la température nominale de l'expérience. Après la durée désirée, une trempe permet de figer le profil de concentration. Il est ensuite nécessaire de couper l'échantillon obtenu pour en effectuer l'analyse chimique.

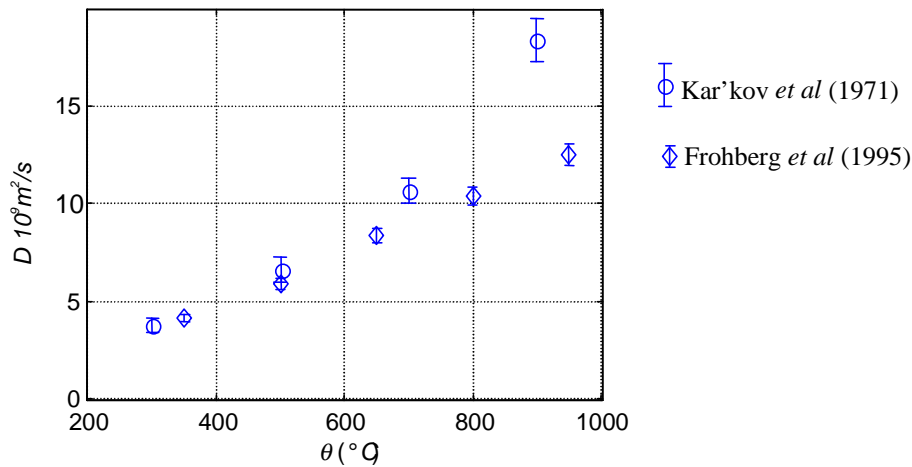
L'intérêt de cette méthode est sa relative simplicité ; pour des applications particulières telles que les expériences en gravité réduite ou sous champ magnétique intense, des dispositifs particulièrement compacts peuvent être conçus. La définition d'une condition initiale claire est délicate car les deux métaux sont en contact durant la phase de mise en chauffe. De même, après l'expérience, la diffusion à l'état solide reste possible ; bien que très lent, ce phénomène peut devenir mesurable dans le cas de très long délais entre la fin de l'expérience et l'analyse chimique comme c'est parfois le cas pour les expériences spatiales. Outre la difficulté technique de préparation des échantillons de manière à avoir une interface bien définie et sans surface libre, une attention particulière doit être portée aux phénomènes de changement de

volume à la fusion. D'une part ce changement de volume doit être compensé pour ne laisser aucune surface libre une fois l'échantillon liquéfié, ce qui pourrait donner lieu à de la convection Marangoni, d'autre part, les mouvements générés par ce changement de volume peuvent créer un transport convectif additionnel. La ségrégation lors de la solidification de l'alliage pose elle aussi problème puisqu'elle modifie le profil de concentration dans l'échantillon.

Frohberg *et al* (1995) utilisent cette méthode lors de la mission spatiale D2 pour des expériences d'autodiffusion (Pb, Sb et In) et de diffusion d'impureté de l'indium dans l'étain puis de l'étain dans l'indium. L'incertitude estimée par ces auteurs est de 1.7% pour les coefficients d'autodiffusion et de 4% pour ceux de diffusion d'impureté. La pollution de l'expérience par de la convection est soupçonnée. Les valeurs mesurées pour la diffusion de l'indium dans l'étain, qui nous concernent particulièrement, sont comparées à celles obtenues par Khark'hov *et al* (1971) dans le tableau 1.1.

Frohberg <i>et al</i> (1995)		Khark'hov <i>et al</i> (1971)	
température (°C)	D ($10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$)	température (°C)	D ($10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$)
350	4.18±/0.18	300	3.79±/0.34
500	5.93±/0.26	500	6.6±/0.65
650	8.39±/0.35	700	10.65±/0.65
800	10.4±/0.46	900	18.4±/1.1
950	12.5±/0.52	1100	32.4±/3.3
1050	15.7±/0.63	1300	67.2±/5.9

Tableau 1.1 et Figure 1.4 : Mesures comparées de la diffusivité d'In dans Sn par Kar' kov *et al* (1971) et Frohberg *et al* (1995).



Le fait que les diffusivités mesurées par Kar' kov *et al* (1971) croissent plus rapidement que celles mesurées par Frohberg *et al* (1995) peut vraisemblablement être attribué à la présence dans leur expérience de convection non prise en compte. La loi de dépendance proposée par Frohberg *et al* suite à ces expériences est : $D = (8 \cdot 10^{-15} \theta^2 + 1.1 \cdot 10^{-9}) \text{ m}^2/\text{s}$, où θ est la température en Kelvin.

Capillaire semi-infini et suivi en temps réel.

Cette méthode est similaire à celle du capillaire long, mais l'alliage, au lieu de remplir initialement la moitié du tube, est concentré sur une petite portion à l'extrémité de celui-ci. Au lieu d'être une marche de concentration, la condition initiale est ici assimilable à une impulsion de Dirac.

Une petite quantité de traceurs radioactifs peut être utilisée pour suivre en temps réel l'évolution de la composition. Comme une expérience permet alors plusieurs mesures de profils de concentration, cela améliore en principe la précision de la mesure. Codastefano *et al*

(1977) proposent une méthode d'analyse basée sur la mesure de l'activité en deux points seulement le long du tube ; ils l'appliquent à des mesures de diffusion à l'état gazeux. Rosenberger *et al* (1997) et Jalbert *et al* (1998a) mettent à profit cette méthode pour mesurer, lors d'une seule expérience, le coefficient d'auto-diffusion de l'indium à plusieurs températures. Ils améliorent cette méthode en utilisant les propriétés du spectre d'absorption de l'isotope ^{114}In pour mesurer indépendamment le transport près des parois et dans la région centrale du capillaire. Ces auteurs estiment que l'incertitude sur le coefficient apparent qu'ils mesurent est de 5% ; ils proposent de plus un bilan des mesures d'auto-diffusion de l'indium publiées dans la littérature. Ce bilan est reporté à la figure 1.3 pour illustrer la dispersion expérimentale des mesures d'autodiffusion, toutes méthodes confondues.

2.2 Cellule de cisaillement.

La cellule de cisaillement est une variante des méthodes de capillaire long; la figure 1.5 montre un schéma de ce mécanisme. Le tube capillaire est ici formé de plusieurs segments alignés, chacun d'eux étant percé dans un disque pouvant tourner autour de son axe. C'est l'empilement de plusieurs de ces disques qui constitue la cellule de cisaillement. Chaque cellule compte un nombre pair de tubes capillaires ainsi formés.

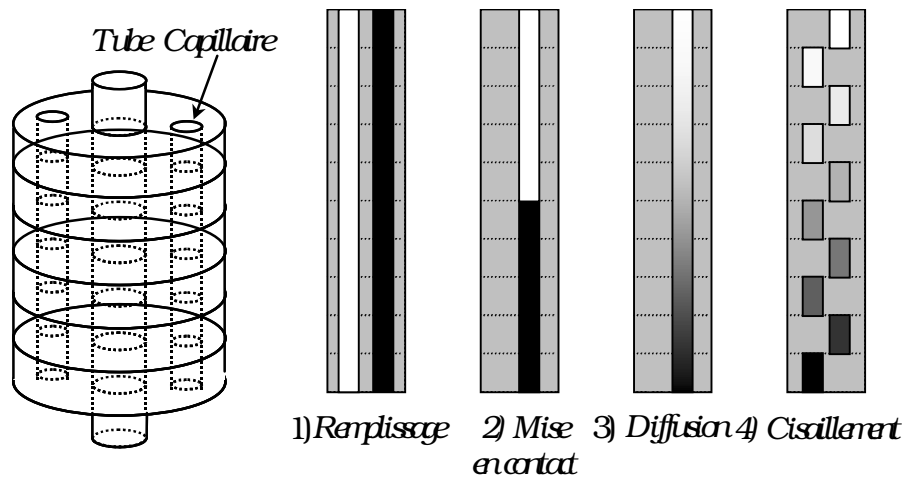


Figure 1.5 : Schéma de principe d'une cellule de cisaillement.

Initialement, chaque capillaire contient uniquement du métal pur ou de l'alliage. La rotation en bloc d'une moitié des disques permet de faire correspondre deux demi-capillaires de composition différente ; c'est la *mise en contact*. La diffusion du soluté peut alors avoir lieu durant la durée désirée. On stoppe l'expérience en faisant tourner chaque disque indépendamment de son voisin de manière à isoler autant de petits segments de capillaires qu'il y a de disques empilés ; cette opération est appelée le *cisaillement*. On laisse alors les échantillons se solidifier. La composition moyenne de chaque petit échantillon cylindrique est ensuite déterminée par le procédé désiré. On obtient ainsi un profil de concentration discrétisé le long de la cellule. La comparaison de ce profil avec celui prévu par la loi de Fick donne alors la valeur du coefficient de diffusion.

Le principal inconvénient de cette technique est qu'elle demande de mettre en œuvre une mécanique complexe et précise. L'intérêt en est que chaque échantillon se solidifie indépendamment de ses voisins, on évite donc toute ségrégation ainsi que la diffusion à l'état solide. La durée de l'expérience est déterminée de manière précise par la mise en contact et le cisaillement final. La température a le temps d'être établie avant le début de l'expérience ; il n'y a donc en principe pas de variation de température pendant la diffusion. En contrepartie à la précision apportée, cette technique de mise en contact induit, en début d'expérience, des mouvements dans le liquide situé aux alentours de l'interface (voir partie 3.2).

Cette technique a été choisie pour effectuer les mesures de diffusion du programme Euridice, car c'est celle qui permet la meilleure définition des conditions initiales et finales de l'expérience ainsi que de la température de diffusion. Elle a par ailleurs été utilisée par Bruson

et Gerl (1979 et 1980), pour mesurer des coefficient de diffusion d'impuretés et d'autodiffusion dans l'étain et le cuivre, avec une incertitude annoncée de 3%. Müller-Vogt et Kößler (1998) l'appliquent, eux, au cas de la diffusion dans les semi-conducteurs gallium/antimoine à l'état liquide ; ils obtiennent une dispersion proche de 26% sur 12 expériences à 720 °C, et de 15% et 20% sur 6 expériences à 610°C et 900°C respectivement. Bräuer et Müller-Vogt (1998) s'intéressent à la diffusion de l'aluminium dans le gallium et dans l'indium ; la reproductibilité pour 4 et 5 expériences pour GaAl (2.5%at) à 330 et 800°C sont de 10% et 13% respectivement. La combinaison de cette technique et de la microgravité permet à Froberg *et al* (1984) d'annoncer des précisions jusqu'alors jamais atteintes de 0.5%.

2.3 Mesure de diffusion lors de la solidification d'un alliage en régime permanent.

Cette méthode a pour principe de réaliser la solidification d'un alliage en régime permanent. Ce régime peut être atteint, en l'absence de convection, dans une cavité suffisamment longue pour que la composition de la phase liquide soit constante. Une fois ce régime atteint, on interrompt l'expérience de solidification par une trempe ayant pour but de figer le profil de concentration. La "couche limite solutale" formée à l'avant du front de solidification peut donc être mesurée, ce qui permet, par comparaison avec la théorie de la solidification en front plan, de déterminer le coefficient de diffusion en phase liquide au voisinage du point de fusion.

Cette méthode a notamment été utilisée au sol par Verhoeven *et al* (1975), puis en microgravité par Favier *et al* (1996) pour mesurer le coefficient de diffusion du bismuth dans l'étain. La difficulté de réaliser les conditions de solidification dirigée en régime diffusif permanent fait que cette méthode est peu employée pour la mesure de diffusivités. Elle ne peut pas être considérée comme une méthode dédiée à ce type de mesure; disons plutôt qu'une expérience de solidification offre l'occasion de mesurer la diffusivité au voisinage du point de fusion.

3. POLLUTION CONVECTIVE DES EXPERIENCES DE DIFFUSION EN TUBES CAPILLAIRES.

Les mesures de diffusion faites à l'aide des dispositifs présentés ci-dessus supposent en général un transport purement diffusif. Comme montré en avant-propos, des mouvements de faible intensité dans le bain liquide suffisent à fausser la mesure en augmentant le transport du soluté. La dispersion expérimentale observée dans la littérature semble indiquer que nombre d'expériences subissent des perturbations convectives.

3.1 Convection pendant la durée de l'expérience.

L'origine de ces mouvements dans le liquide est liée en majeure partie, selon nous, à la présence de convection naturelle dans les expériences au sol. Les alliages semi-conducteurs et métalliques sont en général liquides à plusieurs centaines de degrés. Il est en pratique difficile de maintenir rigoureusement une température uniforme dans une enceinte à ces températures, ce qui peut donner lieu, sous gravité normale, à de la convection thermogravitaire. Historiquement, les expérimentateurs ont utilisé des tubes de diamètre le plus fin possible pour limiter ces effets : le niveau de convection naturelle diminue en principe fortement lorsque le diamètre diminue. Les expériences au sol sont de plus généralement effectuées en positionnant le tube capillaire rigoureusement vertical. Lorsque le composé le plus lourd, de l'alliage ou du métal pur, est placé en bas, on attend de cette configuration un effet stabilisant sur la convection présente dans le bain (Hart (71)). On applique parfois un gradient thermique de quelques degrés par mètre le long du tube pour augmenter cet effet stabilisant (Malmejac et Froberg (1987)). Pourtant, les simulations numériques d'Arnold et Mathiesen (1994) et d'Alexander *et al* (1996) montrent que même des différences radiales de température de l'ordre du dixième de degré pour des diamètres de l'ordre du millimètre peuvent dans cette configuration induire un transport convectif non négligeable. Un fait marquant reporté par Alexander *et al* (1996) est que les profils de concentration issus de leur simulation ne permettent pas de discerner s'il y a eu transport par convection ou non. La même constatation

est faite par Barat et Garandet (1996) qui montrent par une approche 2D que la stabilisation solutale ne suffit pas, au sol, à l'obtention d'un transport purement diffusif. Persson *et al* (1980) observent expérimentalement la présence de pollution convective dans des tubes de diamètre aussi petit que 0.8mm.

La diminution du diamètre des tubes est limitée en pratique par la difficulté de bien remplir un canal de trop petite section. En dessous de 1mm ou 1.5mm ces difficultés se manifestent par une variation des coefficients mesurés selon le diamètre du tube (Careri *et al* (1958) et Foster and Reynik (1973)). Cet effet a parfois été imputé à un effet de paroi au niveau moléculaire (Frohberg (1986 et 1987), et Foster and Reynik (1973)), mais les simulations de dynamique moléculaire de Mo et Rosenberger (1991) montrent que cet effet ne s'appliquerait que dans une zone très limitée du liquide, dont l'épaisseur serait de l'ordre de 50 Angström. Les simulations numériques d'expériences de diffusion d'Arnold et Mathiessen (1994) ajoutent que, pour un tube de diamètre 1mm, il faudrait qu'un tel effet se manifeste sur des distances mille fois plus élevées pour être significatif au niveau du transport global. Il semble que des surfaces libres ou des oxydes soient fréquemment présents dans les expériences au sein de tubes de très petit diamètre, ce qui donne lieu à de la convection Marangoni.

Müller *et al* (2000) considèrent que la convection Marangoni joue un rôle clef dans la dispersion expérimentale qu'ils obtiennent au sol. Leur programme expérimental prévoit d'étudier ce phénomène en favorisant la création de surfaces libres lors de certaines expériences. Ils usinent pour cela une fine rainure au centre de leur cellule de cisaillement. La convection Marangoni est produite par un phénomène de surface. Les vitesses dans le fluide sont donc fortes dans une fine couche limite, près de la surface libre. Dans la majeure partie de la cavité, les vitesses sont uniquement dues à la recirculation du fluide entraîné dans cette couche. L'utilisation de tubes de petit diamètre favorise donc ce phénomène de surface car elle diminue la section disponible pour la recirculation du fluide et tend ainsi à augmenter les vitesses de cœur.

Dans le cas d'expériences spatiales, la convection thermo-gravitaire est fortement réduite. Frohberg *et al* (1984) mesurent ainsi des coefficients de diffusion significativement inférieurs à ceux obtenus auparavant au sol, indiquant donc une réduction, sinon une suppression, de la convection. En revanche le problème d'estimer le transport par convection naturelle est bien plus compliqué que ce qu'il n'était au sol. En effet, si le niveau de gravité est fortement réduit (approximativement d'un facteur 10^5), la nature des accélérations ressenties par une expérience à bord d'un satellite, d'une station ou d'une navette spatiale, est bien plus complexe, puisque issues de la superposition de nombreux phénomènes (irrégularités de l'orbite, frottements avec l'atmosphère, oscillations du « bâtiment », activité de bord, etc.). Les expériences en capillaire long de Smith (1998) mettent en évidence une influence de ces accélérations : il indique un écart proche de 100% entre deux séries d'expériences réalisées sur MIR et sur une navette Américaine. Plusieurs approches basées sur des modèles d'accélération oscillante ont été tentées, aussi bien par l'étude des ordres de grandeur (Monti *et al* (1987), Alexander et Banish (1998), Monti et Savino (1998)) que par simulation numériques (Savino et Monti (1999), Matsumo et Yoda (1999), Mathiak et Willenecker (2000)) ou à l'aide de calculs analytiques (Naumann (2000)), sans pour autant qu'une explication des points de Smith soit avancée. Le manque de données expérimentales dédiées à l'étude des pollutions convectives d'expériences de diffusion limite évidemment les avancées sur ce point. D'autres part, d'autres sources de convection que la convection naturelle subsistent en microgravité, telle que la convection Marangoni, ou celle directement liée à l'expansion différentielle du fluide lorsqu'il est soumis à une variation de température ou de composition (Perrera et Sekerka (1997)).

Les expériences de thermodiffusion, visant à mesurer le coefficient de Soret dans les fluides, n'ont pas été présentées dans la partie 2. Elles sont en de nombreux points similaires aux expériences de diffusion solutale, si ce n'est qu'un fort gradient de température est appliqué le long du tube capillaire. Ce type d'expérience n'échappe donc pas au problème des perturbations convectives. Praizey (1989) quantifie ce problème et montre l'intérêt de la microgravité. Henry et Roux (1986 et 1988) présentent des approches numériques du transport convectif dans des expériences de thermodiffusion.

3.2 Convection initiée lors de l'établissement des conditions initiales.

Un des points délicats des expériences de diffusion à l'état liquide est le contrôle des conditions initiales. Le cas idéal est évidemment d'établir le contact entre les deux fluides à travers une interface plane, à un instant et une température précis. Il est physiquement impossible d'atteindre ce cas idéal, en particulier sans convection. La convection initiée lors de l'établissement des conditions initiales est *a priori* amortie par viscosité ; puisque les métaux liquides présentent un grand nombre de Schmidt, on peut s'attendre à ce que ce temps soit petit devant la durée de l'expérience, mais le transport effectué durant cette période peut être significatif. Dans le cas où un champ magnétique est imposé, la dissipation par effet Joule prend le pas sur la dissipation visqueuse ; l'écoulement est alors amorti dans des temps encore plus brefs.

Dans le cas des méthodes en capillaire long, où l'expérience débute à l'état solide, outre la difficulté de donner une date précise de début de diffusion, le changement de volume lors du changement de phase est susceptible de créer un transport additionnel pendant les premiers instants de l'expérience.

Dans le cas de la cellule de cisaillement, l'instant et la température de mise en contact sont définis de manière précise. Mais l'opération de « cisaillement initial » de la veine liquide pour mettre en contact deux demi-tubes entraîne nécessairement des mouvements dans le fluide. L'équipe du professeur Froberg propose des études soit expérimentales sur des fluides aqueux, lors de vols paraboliques (Mathiak *et al* (1996) et Griesche *et al* (2000)), ou sur le système SnIn (Griesche *et al* (1998)), soit encore numériques (Mathiak *et al* (1997)). Arnold et Mathiessen (1995) proposent une étude numérique où une vitesse tangentielle est imposée aux extrémités d'une cavité cylindrique, toute vitesse axiale y étant interdite. Ces études suggèrent deux précautions pour minimiser l'influence du cisaillement initial :

- la longueur des segments de tube capillaire devrait valoir au moins deux à trois fois leur diamètre, noté H ,
- le cisaillement devrait être effectué « lentement et avec délicatesse ».

Une troisième précaution peut être ajoutée à celles-ci : effectuer des expériences de durée grande comparée au temps de diffusion à l'échelle de la section droite du capillaire, H^2/D . Cela permet de minimiser la sensibilité à ce défaut de condition initiale. En effet, on peut supposer que la longueur, δ_s , de la zone affectée par la convection due au cisaillement initial soit du même ordre de grandeur que le diamètre du tube; ce point est vérifié par les simulations d'Arnold et Mathiessen (1995). L'étendue des variations de concentrations au temps $t=0$ est donc $\delta_s \sim H$, à la fin de l'expérience de durée t , elle sera donnée par $\delta_s + (4\pi Dt)^{1/2}$. On voit alors que, pour $t \gg H^2/D$, δ_s devient négligeable par rapport à la longueur sur laquelle le soluté a diffusé. Cette recommandation correspond à celles de Griesche *et al* (1998) préconisant des durées supérieures à 10 000 secondes. La contrainte liée à cette condition est de mettre en œuvre des cellules de cisaillement suffisamment longues (15 à 20 cm de veine liquide) où la température doit être la plus homogène possible.

Ainsi, effectuer des mesures de diffusivité dans les métaux au cours d'un vol parabolique est exclu, la durée de gravité réduite étant de quelques secondes. Par ailleurs, il convient d'être prudent à l'égard de l'influence des conditions initiales lors de l'analyse d'expériences en fusée sonde, comme celles de Misako *et al* (1994), Masaki *et al* (2000) ou Itami *et al* (2000): la durée de ce type d' expérience est de quelques minutes. L'utilisation de cellules de cisaillement dans ce cas nécessite, en pratique, de passer outre la proposition sur le diamètre des segments de capillaire, de sorte que Masaki *et al* (2000) utilisent des segments de capillaires de dimension $\phi 1.5\text{mm} \times 1.5\text{mm}$.

4. DIFFUSION ET CHAMP MAGNETIQUE.

4.1 La diffusion est-elle modifiée par le champ magnétique ?

La volonté de contrôler la convection dans les procédés de solidification dirigée a poussé, dès les années 1960, les chercheurs à s'intéresser à l'utilisation des champs magnétiques. Youdelis *et al* (1964b et 1966) observent des modifications importantes de la ségrégation lorsqu'un

champ permanent est appliqué durant la solidification dirigée d'alliages aluminium-cuivre et bismuth-antimoine. Leur interprétation est basée sur l'inhibition de la diffusion par le champ magnétique. Youdelis *et al* (1964a) mesurent en effet une diminution de 25% du coefficient de diffusion dans AlCu (3%) à l'état solide. Un modèle basé sur la théorie des plasmas est proposé pour expliquer cet effet. Youdelis et Cahoon (1970) reviennent toutefois sur ce modèle et prévoient, sauf dans le cas de champs très intenses, une modification négligeable de la diffusion par le champ magnétique. Cette conclusion reste valable même dans le cas des semi-métaux, comme le bismuth auquel on s'intéresse dans la présente thèse, et semi-conducteurs, présentés comme les cas les plus défavorables. Notons par ailleurs que Mathiak et Froberg (1999) rapportent qu'un effet de ce type aurait été observé par Heumann (1992) dans le fer- α , au voisinage du point de Curie. En revanche, à notre connaissance, aucune observation directe d'une modification de la diffusion en phase liquide n'existe à ce jour.

Des conclusions similaires à celles de Youdelis et Cahoon (1970) sont tirées par A. Sanfeld (2000) suite à une réflexion sur le sujet, basée sur les relations d'Onsager. L'approche est analogue à celle de Liggieri *et al* (1994) concernant les effets magnétiques et électriques sur la tension de surface des liquides, à laquelle Sanfeld participe. Sanfeld (2000) prétend que « dans les liquides métalliques, sans suspension colloïdale, le coefficient de diffusion ne varie pas avec le champ magnétique », même dans le cas d'un champ magnétique variant spatialement.

Une approche intuitive du problème consiste à comparer l'énergie magnétique d'une particule fluide à son énergie totale. Pour un fluide de susceptibilité χ , l'énergie magnétique est $B^2/2\mu$ par unité de volume; son énergie thermique est $\rho C_p \theta$, où C_p est la chaleur spécifique du fluide. Dans les métaux liquides, l'énergie thermique est de l'ordre de 10^9 J/m³ ou plus, alors que l'énergie magnétique est plutôt de 10^6 J/m³. On peut donc supposer que l'agitation moléculaire dans les métaux liquides et donc leurs propriétés de transport sont inchangées par l'imposition d'un champ magnétique. Cet argument proposé par Garandet (2000) plaide, lui aussi, en faveur d'un effet négligeable du champ B . Ce problème d'une influence possible du champ magnétique sur le coefficient de diffusion reste toutefois une des préoccupations en filigrane de la présente thèse.

4.2 Mesure de diffusivité sous champ magnétique.

Déjà appliquée à la mesure de diffusivité thermique par Nakamura *et al* (1990), l'utilisation d'un champ magnétique permanent pour réduire la convection lors des mesures de diffusivités solutales a été étudiée par Mathiak et Froberg (1999). Leur expérience consiste à placer un capillaire long dans un électroaimant pouvant produire des champs dont l'intensité peut atteindre 15 tesla. Les dimensions du tube sont $\phi 2\text{mm} \times 200\text{mm}$.

Un tube capillaire en graphite a tout d'abord été utilisé. Une augmentation du transport a été observée pour une induction croissante, ce qui a été expliqué par la présence de boucles de courants d'origine thermoélectrique dans le fluide et les parois (voir annexe 2). Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, la force de Laplace induit alors des mouvements convectifs dans le liquide, et il s'ensuit une augmentation du transport.

Suite à cette observation, les expériences de Mathiak et Froberg (1999) ont été effectuées dans un tube capillaire en nitrure de bore, donc isolant électrique, ce qui permet d'éviter ce phénomène. Cinq configurations sont étudiées suivant les directions relatives du champ magnétique, du tube et de la gravité. La configuration la plus efficace en terme de freinage électromagnétique est celle où le champ est vertical, alors que le tube est horizontal. Mathiak et Froberg (1999) considèrent qu'un champ de 1 tesla suffit alors à supprimer l'influence de la convection. Dans la configuration verticale, aucun effet du champ n'est observé, si ce n'est une augmentation du transport dans le cas où l'échantillon est placé dans une région de non uniformité du champ magnétique, \mathbf{B} . Les auteurs attribuent cet effet à la présence de forces magnétostatiques, $\chi \nabla(\mathbf{B}^2)/\mu_0$; lorsque la susceptibilité varie avec la composition, on peut en effet observer des écoulements de magnéto-convection, analogues à ceux de convection naturelle.

Mathiak et Frohberg (1999) ont sélectionné 11 de leurs expériences pour faire l'objet d'une analyse particulièrement soignée et être comparée aux mesures en microgravité de Frohberg *et al* (1989). Une d'entre elles est réalisée sans champ magnétique, en configuration verticale, les dix autres utilisent des champs supérieurs à 2 T. La moyenne des valeurs obtenues dépasse de 6% celle obtenue en microgravité ; la dispersion des 10 points sous champ magnétique est approximativement 20%. Aucune modification de D n'est décelée jusqu'à une induction de 15 tesla.

Plus récemment, des expériences de diffusion sous champ magnétique ont été effectuées par M. Banish (2000). Le dispositif utilisé est similaire à celui de Rosenberger *et al* (1997), à ceci près qu'il est placé dans un champ magnétique intense. Le suivi en temps réel permet de mesurer lors d'une même expérience des coefficients apparents de diffusion pour différentes valeurs de champ magnétique. Les résultats préliminaires de Banish ne montrent pas de tendance claire et sont difficiles à analyser. La présence d'effets convectifs liés à la non homogénéité du champ est à craindre.

5. PROGRAMME EURIDICE.

C'est sur la base des travaux de Garandet *et al* (1995) puis Barat et Garandet (1996) que le programme EURIDICE a été construit. L'optique développée dans ces articles est d'estimer les erreurs dues à la présence de convection naturelle dans les expériences de diffusion par une étude en terme d'ordres de grandeur. Cette approche est soutenue par des simulations numériques. Les deux articles introduisent le concept de diffusivité effective : lors d'une mesure de coefficient de diffusion en présence de convection naturelle, les transferts de masse sont en moyenne analogues à un mélange diffusif qui serait régi par une diffusivité effective, supérieure à la diffusivité vraie. Ils montrent que l'augmentation relative de diffusivité varie comme $Pe^2 = H^2 U^2 / D^2$, où U est la vitesse caractéristique des mouvements dans le fluide. Même si les dispersions observées au sol restent difficiles à expliquer uniquement par cette approche, seule la fiabilité des mesures effectuées en microgravité n'est pas remise en question dans la mesure où des tubes capillaires de petit diamètre sont utilisés. La même approche est utilisée par Van Vaerenbergh *et al* (1998) dans les cas d'expériences de thermodiffusion. Garandet *et al* (1995) évoquent la possibilité d'utiliser le freinage électromagnétique pour réduire le niveau de convection naturelle, proposant ainsi une alternative aux expériences en microgravité. L'objectif du programme EURIDICE est la mise au point d'une méthode utilisant cette possibilité pour mesurer des diffusivités dans les métaux et semi-conducteurs liquides.

Ce programme est basé sur trois éléments clefs:

- le postulat que la dispersion expérimentale observée dans les mesures de diffusivité au sol est due à la pollution des expériences par de la convection naturelle.
- la bonne connaissance des écoulements de convection naturelle MHD acquise au CEA Grenoble et au laboratoire Madylam dans le cadre des procédés de croissance cristalline (thèses d'Alboussière (1994) et Davoust (1996)).
- l'expertise détenue au CEA Grenoble en matière de mesure de diffusivité, en particulier dans des cellules de cisaillement.

Le concept de diffusivité effective est précisé par l'établissement du modèle analytique d'Alboussière *et al* (1997). La méthode MHD basée sur ce modèle se démarque des approches de Mathiak et Frohberg (1999) ou Banish (2000) par la volonté de prendre en compte le transport par convection dans une expérience de diffusion, plutôt que celle de le rendre à tout prix négligeable. Outre un modèle adéquat, il est donc nécessaire de mettre au point un dispositif expérimental de mesure de diffusivité dans lequel le champ de vitesse est aussi maîtrisé que possible. Baptisé Euridice, ce dispositif permet à Lehmann *et al* (1999) de réaliser des expériences prometteuses, à la suite desquelles la thèse présentée dans ce mémoire est initiée avec le soutien du CNES (Centre National d'Etudes Spatiales). L'étude théorique d'Alboussière *et al* (1997) est aussi prolongée par la thèse de Maclean (2000) à l'université de Cambridge.

6. CONCLUSION.

La première partie de ce chapitre (parties 1, 2 et 3) apporte une justification du programme EURIDICE, dont la philosophie est de prendre en compte la convection dans les expériences de diffusion, plutôt que de la négliger. La précision des données de diffusion nécessaire pour améliorer la compréhension de la phase liquide et pour modéliser les phénomènes de solidification est en effet en contradiction avec le manque de fiabilité des mesures classiques de diffusion. En effet, non seulement ces mesures font en général preuve d'une dispersion importante mais de plus l'analyse des profils de concentration issus d'une expérience de diffusion ne permet pas d'assurer que le transport convectif y était bien négligeable, comme observé par Alexander *et al* (1996) Barat et Garandet (1996).

Outre l'influence de la convection, les méthodes de mesure de diffusion se heurtent malgré leur simplicité à deux difficultés. La première est de contrôler précisément la condition initiale de l'expérience : il s'agit de mettre en contact deux fluides sans les mélanger ni créer de bulle ou de surface libre. Plus les expériences durent longtemps moins ce problème est sensible. Si la zone affectée par un mélange prématuré des deux fluides s'étend au plus sur une longueur de l'ordre du diamètre du capillaire, alors effectuer des expériences de durée t , telle que $t \gg H^2/D$ permet de rendre cet effet négligeable. La deuxième difficulté est de recueillir le profil de concentration après que la diffusion a eu lieu, en évitant les problèmes de ségrégation. Deux solutions efficaces sont apportées, au prix d'un appareillage complexe, par l'utilisation de traceurs radioactifs ou celle de la technique de la cellule de cisaillement. Cette dernière solution a été choisie pour le dispositif Euridice.

Les seules expériences de diffusion solutale dans lesquelles un champ magnétique ait été utilisé pour freiner la convection sont à notre connaissance celles de Mathiak et Frohberg (1999)¹. Elles ont notamment mis en évidence la nécessité absolue d'utiliser dans ce type d'expérience un capillaire électriquement isolant. Aucune modification du coefficient de diffusion n'y a été décelée pour des inductions allant jusqu'à 15 T. Cela est conforme aux résultats de Sanfeld (2000) selon lesquels une telle modification est en général à exclure.

L'approche développée dans le programme EURIDICE est toutefois sensiblement différente de celle de Mathiak et Frohberg (1999) car une réelle modélisation de la convection y est faite. Prendre en compte la convection par un modèle approprié et la mise au point de dispositifs soignés est à notre avis la meilleure solution pour mesurer des diffusivités de manière fiable. Les bases théoriques permettant cette prise en compte sont présentées dans le chapitre suivant.

¹ Celles de Banish (2000) n'en sont actuellement qu'au stade préliminaire et ont été faites après le début de cette thèse.

Chapitre 2

Bases théoriques de l'étude.

Ce deuxième chapitre présente les bases théoriques de la méthode MHD de mesure de diffusivités. Comme expliqué précédemment, la démarche consiste à prendre en compte le transport convectif dans une expérience de diffusion et à le contrôler à l'aide d'un champ magnétique. Notre méthode repose ainsi sur deux pierres angulaires : d'une part le modèle de diffusivité effective d'Alboussière *et al* (1997), d'autre part la description des écoulements de convection naturelle MHD.

L'intérêt du modèle d'Alboussière *et al* (1997) est de décrire le transport du soluté dans un tube capillaire où un écoulement connu est établi. Un modèle similaire est proposé dès les années 1950 par Taylor (1953). L'expérience à laquelle cet auteur confronte ses calculs permet d'illustrer les phénomènes clés du transport dans notre méthode, ce qui constitue le point de départ du chapitre. Le modèle d'Alboussière *et al* (1997) est ensuite exposé dans le cas général, c'est à dire sans choisir de forme particulière pour l'écoulement du fluide au sein du tube capillaire.

La deuxième partie de ce chapitre décrit brièvement les écoulements de convection naturelle MHD en cavité. L'accent est bien entendu mis sur la configuration choisie pour nos expériences et les raisons de ce choix. Cette configuration est celle d'un tube capillaire horizontal soumis à un champ magnétique vertical uniforme. Elle représente donc une rupture avec la configuration verticale stabilisante des expériences classiques de diffusion.

L'écoulement considéré par Alboussière *et al* (1999) pour dériver leur expression de diffusivité effective est un écoulement de convection thermique. Toutefois des variations de composition le long du capillaire sont nécessairement présentes dans les expériences de diffusion. De plus ces variations évoluent tout aussi nécessairement dans le temps (à l'exception dans des expériences de thermodiffusion où l'on atteint l'établissement du régime permanent). L'extension du modèle au cas où la convection est d'origine solutale, et n'est par conséquent plus établie, constitue un apport important de cette thèse et de celle de Maclean (2000). Cette extension est décrite dans la troisième partie du chapitre.

Le parti a été pris de renvoyer fréquemment les calculs analytiques en annexe, dans le but d'augmenter la concision de ce chapitre théorique. Nous espérons vivement que cela permettra une compréhension plus aisée des fondements de la méthode MHD.

1. DISPERSION DE TAYLOR ET DIFFUSIVITE EFFECTIVE.

1.1 De Taylor (1953) à Alboussière (1997).

Taylor (1953) présente une expérience et un modèle décrivant la dispersion d'un colorant lorsqu'il est injecté dans un tube capillaire de diamètre H où de l'eau s'écoule lentement, à une vitesse moyenne u_0 . L'écoulement forcé est laminaire et a donc un profil parabolique de Poiseuille. La concentration en colorant est estimée « à l'œil nu » par comparaison avec des échantillons calibrés ; la valeur mesurée est donc la concentration moyennée sur une section du capillaire.

Bien que le profil de concentration initial en colorant varie entre une impulsion de Dirac (une injection très locale de colorant), une marche d'escalier ou une fonction porte, nous nous contenterons pour illustrer ses résultats du cas où il s'agit d'un Dirac. Taylor observe que, dans un repère lié à l'écoulement moyen, le profil de concentration se disperse de manière symétrique, en dépit d'un champ de vitesse asymétrique, comme s'il était régi par une loi de

diffusion. Le paradoxe est que, puisque la vitesse au centre du tube est supérieure à la vitesse moyenne, une particule fluide circulant dans cette région va plus vite que la tache de colorant transportée par l'écoulement moyen. Elle est donc initialement limpide, va se colorer en entrant dans la zone où du soluté est présent, puis redevenir aussi claire qu'avant, en aval de cette zone.

L'explication tient à la diffusion moléculaire, qui répartit très rapidement le soluté initialement contenu dans cette particule fluide sur l'ensemble de la section du capillaire. Ce soluté est ensuite transporté dans le sens longitudinal par l'écoulement. Un déficit de colorant est créé dans les zones de fortes vitesses, immédiatement re-comblé par la diffusion radiale. Taylor développe donc un modèle pour des temps très supérieurs au temps de diffusion radiale. En supposant que le transport axial n'est dû qu'à la convection, il montre que le transport suit une loi de diffusion dont le coefficient est $H^2 u_0^2 / 768D$. Cette valeur correspond bien à ses résultats expérimentaux. Taylor estime que ce modèle peut servir à la description du transport dans les vaisseaux sanguins, et à la mesure de coefficients de diffusion.

L'approche analytique d'Alboussière *et al* (1997) suit une démarche similaire à celle de Taylor. Elle s'appuie sur le modèle de diffusivité apparente de Garandet *et al* (1995) et Barat et Garandet (1996) présenté au chapitre 1. Ce modèle et ses conséquences en ce qui concerne la mesure de diffusivité sont décrits dans les parties 1.2 et 1.3.

D'autres modèles de dispersion de Taylor modifiée permettent aussi de décrire le transport dû à un écoulement oscillant (Chatwin (1975) et Watson (1983)) comme on en rencontre dans les écoulements biomécaniques (vaisseaux sanguins et pulmonaires) ou naturels (estuariers). Ces derniers modèles sont intéressants pour la compréhension du transport convectif dans des expériences spatiales soumises à une gravité résiduelle oscillante.

1.2 Modèle de diffusivité effective.

Le but de cette partie est de présenter la démarche analytique menant à l'établissement d'une équation de diffusion 1D pour la concentration moyenne. On suppose le champ de vitesse $\mathbf{u}(x,y,z,t)$ connu ; sa composante axiale est notée $u(x,y,z,t)$. On note Σ l'aire de la section droite. Le champ de concentration est décomposé en une partie moyenne, c_0 , plus une fluctuation c_1 , de moyenne nulle dans la section :

$$c(x, y, z, t) = c_0(x, t) + c_1(x, y, z, t) \quad \text{où} \quad c_0(x, t) = \frac{1}{\Sigma} \int_{\Sigma} c(x, y, z, t) d\Sigma. \quad (2.1)$$

Le transport de $c(x,y,z,t)$ est décrit par l'équation de conservation de la masse :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{u} \nabla c = D \nabla^2 c \quad (2.2)$$

L'équation de transport pour c_0 est obtenue en prenant la moyenne de (2.2) sur la section droite du capillaire. L'opérateur de moyenne est noté désormais $\langle \cdot \rangle$. En utilisant la conservation de la matière, $\langle u \rangle = 0$, et l'imperméabilité sur les parois du tube capillaire, l'équation obtenue s'écrit :

$$\frac{\partial c_0}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \langle u c_1 \rangle = D \frac{\partial^2 c_0}{\partial x^2}. \quad (2.3)$$

La soustraction de (2.2) et de sa moyenne (2.3) nous donne une équation pour c_1 :

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} + \mathbf{u} \nabla c - \frac{\partial}{\partial x} \langle u c_1 \rangle = D \nabla^2 c_1. \quad (2.4)$$

Le principe de la démarche est d'exprimer à l'aide de (2.4) le terme $\langle u c_1 \rangle$ de l'équation (2.3) en fonction de $\partial c_0 / \partial x$. Un des apports de Alboussière *et al* (1997) est d'exprimer l'hypothèse de Taylor sur la diffusion instantanée dans la section droite par la relation :

$$t \gg H^2/D, \quad (2.5)$$

où t est le temps écoulé depuis le début de la dispersion du soluté. Cette relation signifie que l'on se place à une échelle de temps à laquelle le transport dans la section droite du capillaire est instantané. Alboussière *et al* montrent que cette hypothèse suffit à simplifier considérablement l'équation (2.4), car elle implique à la fois que c_1 est petit devant c_0 et que la longueur caractéristique des variations de c_0 est grande devant H . Cette simplification est expliquée en annexe 5 par une comparaison des ordres de grandeur de chaque terme de l'équation (2.4). Cette équation se réduit alors à un équilibre entre transport convectif axial de c_0 et diffusion moléculaire dans la section droite :

$$u \frac{\partial c_0}{\partial x} = D \nabla_{\Sigma}^2 c_1, \quad (2.6)$$

où ∇_{Σ}^2 désigne l'opérateur Laplacien sur la section droite.

La vitesse axiale, u , étant donnée, on peut intégrer l'équation (2.6) avec la condition d'imperméabilité sur le contour du cylindre. Cette solution (qui existe de manière unique) peut être notée de la manière suivante :

$$c_1(x, y, z, t) = \frac{1}{D} \frac{\partial c_0}{\partial x}(x, t) \Delta_{\Sigma}^{-1} u.$$

On peut noter que, pour que cette dernière opération soit possible, il suffit que u soit indépendant de c_1 . En particulier, un couplage de u et c_0 est permis. Le symbole $\Delta_{\Sigma}^{-1} u$ représente ici la solution de l'équation $\nabla_{\Sigma}^2 f = u$, avec $\partial f / \partial n = 0$ sur les parois et f de moyenne nulle sur la section.

Le terme $\langle u c_1 \rangle$ peut alors être exprimé en fonction de $\partial c_0 / \partial x$, puis substitué dans l'équation de la concentration moyenne (2.3) pour donner :

$$\frac{\partial c_0}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \left(1 - \left\langle \frac{u \Delta_{\Sigma}^{-1} u}{D^2} \right\rangle \right) \frac{\partial c_0}{\partial x} \right]. \quad (2.7)$$

On peut finalement définir la diffusivité effective par :

$$D_{eff} = D \left(1 - \left\langle \frac{u \Delta_{\Sigma}^{-1} u}{D^2} \right\rangle \right) \quad (2.8)$$

1.3 Conséquences pour la mesure de diffusivités.

Ce modèle de diffusivité effective menant aux équations (2.7) et (2.8) a des conséquences importantes en ce qui concerne les mesures de diffusivités.

Tout d'abord, dans le cas où le profil de vitesse ne dépend pas de l'abscisse x le long du tube capillaire, l'équation (2.7) est formellement une équation de diffusion :

$$\frac{\partial c_0}{\partial t} = D_{eff} \nabla^2 c_0.$$

Le profil de concentration obtenu en fin d'expérience ne permet donc pas de déceler la présence de convection pendant l'expérience. Si l'on ne contrôle pas la convection, on ne peut alors pas faire de mesure fiable, puisque l'on risque de valider des expériences « polluées » par la convection. Cela reste qualitativement vrai, par exemple, dans le cas d'un défaut thermique du four contenant une cellule de cisaillement, qui peut engendrer un écoulement peu dépendant de x , comme simulé par Alexander *et al* (1996).

Ensuite, si l'on établit, à l'instar de Taylor, un écoulement connu, u , dans un tube capillaire, ce modèle permet, à partir du seul profil de concentration $c_0(x, u, t)$ de faire la part entre transport convectif et transport diffusif. C'est une des deux bases de la méthode développée dans cette

thèse, l'autre étant le freinage électromagnétique de la convection naturelle. Disposer un tube capillaire horizontalement et le soumettre à un gradient longitudinal de température est un moyen très efficace d'y créer un écoulement de convection naturelle bien organisé. Ce type d'écoulement, sans champ magnétique, puis avec, est donc présenté dans la deuxième partie de ce chapitre.

2. CONVECTION NATURELLE MHD EN CAVITE ALLONGEE.

2.1 Convection naturelle en cavité allongée.

La convection naturelle est créée, dans un champ de gravité \mathbf{g} , par l'expansion du fluide lorsqu'il est soumis à des variations de température ou de composition. Les gradients horizontaux de densité sont à l'origine d'un couple, $\nabla_x(\rho\mathbf{g}) = -\mathbf{g}\times\nabla\rho$, visant à uniformiser l'énergie potentielle dans le fluide. Un courant ascendant est alors créé dans les zones où les particules fluides sont les plus légères, un courant descendant là où elles sont les plus lourdes. On peut, dans certains cas atteindre un régime stratifié où la densité ρ ne dépend que de l'altitude y . Lorsque ce mouvement est dû à des variations de température, on parle de convection thermogravitaire ou thermique, lorsqu'il est dû à des variations de composition, on parle de convection solutogravitaire ou solutale. Il peut arriver que les deux effets se combinent, les termes de convection thermosolutale ou thermohaline et parfois de double diffusion sont alors utilisés.

Dans l'hypothèse de Boussinesq, ρ désigne une masse volumique de référence autour de laquelle on suppose des variations linéaires $\Delta\rho = \Delta\rho(x,y,z,t)$ pour le calcul des forces de flottabilité. Partout ailleurs dans les équations du problème, ρ est supposé constant. La validité de cette dernière hypothèse en ce qui concerne l'équation de continuité est discutée par Perrera et Sekerka (1997) dans le cas d'une expérience de diffusion en microgravité (voir annexe 1). On prendra ici comme référence la masse volumique moyenne sur le domaine fluide. Les coefficients d'expansion solutale et thermique, respectivement notés β_c et β_T , permettent de lier $\Delta\rho$ aux variations de composition et de température dans le fluide :

$$\Delta\rho = \rho (\beta_c \Delta c + \beta_T \Delta\theta). \quad (2.9)$$

Les problèmes de convection solutale et de convection thermique sont similaires car le transport de la température et celui du soluté répondent à la même équation :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{u}\nabla c = D\nabla^2 c, \quad (2.10)$$

$$\text{ou} \quad \frac{\partial \theta}{\partial t} + \mathbf{u}\nabla \theta = \alpha_T \nabla^2 \theta. \quad (2.11)$$

Les différences viennent des coefficients de transport, et bien sûr des conditions aux limites. Dans les métaux liquides, la diffusion de chaleur est de 4 ordres de grandeur plus rapide que celle de soluté; les diffusivités thermiques et solutales sont en effet de l'ordre de $\alpha_T \approx 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ et $D \approx 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. La viscosité ν étant typiquement de $10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, les nombres de Prandtl, Schmidt et Lewis, sont classés comme suit par rapport à 1:

$$Le \gg Sc \gg 1 \gg Pr, \\ \text{avec } Le = \alpha_T/D, Sc = \nu/D, Pr = \alpha_T/\nu.$$

Signalons que c désignera dans tout le mémoire la fraction massique en soluté, c'est à dire la masse de soluté par unité de masse du fluide, exprimée en pourcents. L'unité de c sera notée indifféremment % ou %W. Utilisant des alliages de faible concentration (<5%), le problème prend la même forme qu'on parle en terme de fraction massique ou de fraction molaire. Pour des concentrations plus élevées, les variations de volume molaire doivent être prises en compte (voir par exemple Bird, Stewart and Lighthfoot (1960)). De même que les autres caractéristiques du fluide, la diffusivité D sera supposée insensible aux variations de composition et de température à l'échelle d'une expérience.

La convection naturelle en cavité fait l'objet de très nombreuses études, notamment dans le cas où deux parois en vis à vis sont maintenues à des températures ou concentration différentes. Si

ces parois sont horizontales, les équations du mouvement et de transport admettent une solution de conduction pure où le fluide est au repos. Les études portent alors sur les mécanismes de déstabilisation de cette solution, lorsqu'une perturbation crée des gradients horizontaux de densité.

Dans le cas où la différence de température ou de concentration est imposée sur les parois verticales de la cavité, en revanche, le fluide ne peut rester au repos. Les différentes structures observables dans ce cas sont rappelées par Davoust (1996), l'accent étant mis sur les fluides à faible nombre de Prandtl. Nous nous intéressons particulièrement au cas d'une cavité très élancée horizontalement où un gradient de température $\Delta\theta/L$ est imposé, ce qui correspond non seulement à nos expériences de diffusion mais aussi à la configuration Bridgman horizontale, en croissance cristalline. La figure 2.1 illustre, pour ce cas, des solutions des équations du mouvement issues de la littérature. Le modèle de convection thermique entre deux plans infinis de Birikh (1966) propose un profil de vitesse suivant un polynôme de degré 3 (y est la coordonnée suivant la verticale) :

$$u = \frac{\nu}{H} \frac{Gr_T}{24} \left[\left(\frac{y}{H} \right)^3 - \frac{y}{H} \right], \quad (2.12)$$

où $Gr_T = g\beta_T\Delta\theta/LH^4/\nu^2$, avec H la distance entre les deux plans.

Cormack *et al* (1974) et Hart (1983) s'intéressent au cas d'une cavité 2D où ils mettent en évidence l'existence d'une zone de cœur où l'écoulement est parallèle pour des nombres de Grashof modérés et de deux zones de recirculation aux extrémités de la cavité. La validité de ce type d'approche en comparaison de simulations numériques 3D est étudiée par Bontoux *et al* (1986). Enfin Bejan et Tien (1978) proposent une étude analytique détaillée dans le cas d'un cylindre élancé. Leur profil de vitesse axiale, toujours cubique selon la verticale, est donné au premier ordre, par :

$$u(y, z) = \frac{\nu}{H} \frac{Gr_T}{32} \left[4 \left(\frac{y}{H} \right)^3 + 4 \frac{yz^2}{H^3} - \frac{y}{H} \right]. \quad (2.13)$$

Du fluide chaud s'écoule dans la partie haute de la cavité, alors que du fluide froid s'écoule dans sa partie inférieure. Lorsque les parois sont isolantes, les isothermes sont nécessairement orthogonales à la paroi. Il s'en suit une courbure de ces isothermes dans la section droite du cylindre, qui y crée, au deuxième ordre, 4 recirculations du fluide.

Le cas d'un élanement vertical est analogue à celui d'un élanement horizontal (comme remarqué par Maclean (2000), cela reste vrai quand un champ magnétique transverse est appliqué). Hart (1971) s'intéresse à cette configuration en présence d'un gradient de salinité vertical stabilisant. Bien que le cas d'un faible nombre de Prandtl ne soit pas particulièrement étudié, cela correspond à la configuration d'expériences de diffusion dans un capillaire vertical, où un défaut de thermique fait apparaître des gradients radiaux de température. Notons que cette situation est différente de celle examinée par Alexander *et al* (1996), qui ne prennent pas en compte l'expansion solutale du fluide : il s'agit ici de double diffusion. Barat et Garandet (1996) appliquent leur modèle de diffusivité effective à cet écoulement, pour estimer le manque de fiabilité des expériences au sol, en configuration verticale stabilisante. Leur conclusion est qu'il est nécessaire de s'orienter vers des mesures en microgravité pour obtenir des mesures sûres.

2.2 Freinage électromagnétique.

Les écoulements de fluides bons conducteurs de l'électricité sont fortement influencés par la présence d'un champ magnétique \mathbf{B} . La loi de Lenz veut en effet que tout conducteur se déplaçant dans un champ magnétique soit soumis à un champ électromoteur. Cela induit des courants, qui interagissent à leur tour avec le champ magnétique par l'intermédiaire de la force de Laplace pour « s'opposer à la cause qui leur a donné naissance ». La densité des courants induits, \mathbf{j} , peut être calculée par la loi d'Ohm :

$$\mathbf{j} = \sigma(-\nabla\phi + \mathbf{u} \times \mathbf{B}), \quad (2.14)$$

où ϕ désigne le potentiel électrique et σ la conductivité électrique du milieu. La force de Laplace exercée sur un volume unitaire est alors $\mathbf{j} \times \mathbf{B}$.

Ce mécanisme permet, à l'aide du champ magnétique, de convertir de l'énergie cinétique en énergie électrique qui sera finalement dissipée par effet Joule sous forme de chaleur. C'est le principe du freinage électromagnétique, utilisé par exemple dans les freins à courants de Foucault des autobus ou des poids lourds, et qui est à la base de notre méthode de mesure. Les forces de freinage étant créées, pour ainsi dire par la vitesse, elles sont d'autant plus fortes que la vitesse est grande, et ce quelle que soit l'origine du mouvement. Dans ce contexte, le nombre de Hartmann, $Ha = \sqrt{\sigma / \rho \nu} BH$, caractérise l'importance relative de la dissipation par effet Joule par rapport à la dissipation visqueuse. Pour des valeurs élevées de Ha , les forces de Laplace dominent globalement les forces de frottement (cet équilibre peut localement être renversé dans des zones particulières du domaine fluides, telles que des couches limites).

2.3 MHD à l'échelle du laboratoire.

Les courants induits par les mouvements du conducteur génèrent à leur tour un champ magnétique qui se superpose au champ magnétique imposé. Toutefois, un tel couplage entre champ de vitesse et champ magnétique n'est efficace que dans des mécanismes de grande dimension et mettant en jeu des vitesses importantes. On lui attribue par exemple l'existence du champ magnétique terrestre et d'autres corps célestes. Dans les expériences de laboratoire il est en général faible. C'est en particulier vrai dans les nôtres mettant en jeux des vitesses de l'ordre du micromètre par seconde au plus, sur des distances centimétriques. Nous considérerons donc que le champ magnétique \mathbf{B} , imposé à l'aide d'un aimant, n'est pas modifié par l'écoulement. C'est l'hypothèse de faible nombre de Reynolds magnétique, exposé par exemple par Moreau (1990). Les équations de Maxwell décrivant le problème électromagnétique n'apparaîtront donc pas dans ce mémoire, bien qu'elles soient sous-jacentes à tout problème de MHD.

Le fluide utilisé ici est Newtonien, incompressible. Nous nous plaçons dans une situation où la formulation de Boussinesq est valide (voir annexe 1). Son écoulement est décrit par l'équation de Navier-Stokes et l'équation de continuité sous la forme suivante :

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = \frac{1}{\rho} (-\nabla p + \Delta \rho \mathbf{g} + \mathbf{j} \times \mathbf{B}) + \nu \nabla^2 \mathbf{u}, \quad (2.15)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0. \quad (2.16)$$

Le terme d'inertie non linéaire, $\mathbf{u} \nabla \cdot \mathbf{u}$, est négligé dans l'équation de Navier Stokes, car on étudie des écoulements où le paramètre d'interaction $N = \sigma B^2 / \rho u$ est bien supérieur à 1 (environ 10^5 fois). Sauf cas particulier, le terme de variation temporelle de \mathbf{u} sera lui aussi négligé : en effet, en l'absence de champ électrique imposé, le temps caractéristique de dissipation de l'énergie cinétique par effet Joule est $\rho / (\sigma B^2)$. Sa valeur, inférieure à la seconde, même pour des champs magnétiques modestes (0.1T), est toujours bien plus faible que les temps caractéristiques de transport de masse que nous considérons, ce qui justifie l'hypothèse de régime quasi permanent.

Le problème thermique est simplifié en supposant un nombre de Prandtl nul, c'est à dire que le champ de température ignore les mouvements du fluide. Il est considéré comme imposé de l'extérieur et la résolution de l'équation de la chaleur est donc inutile.

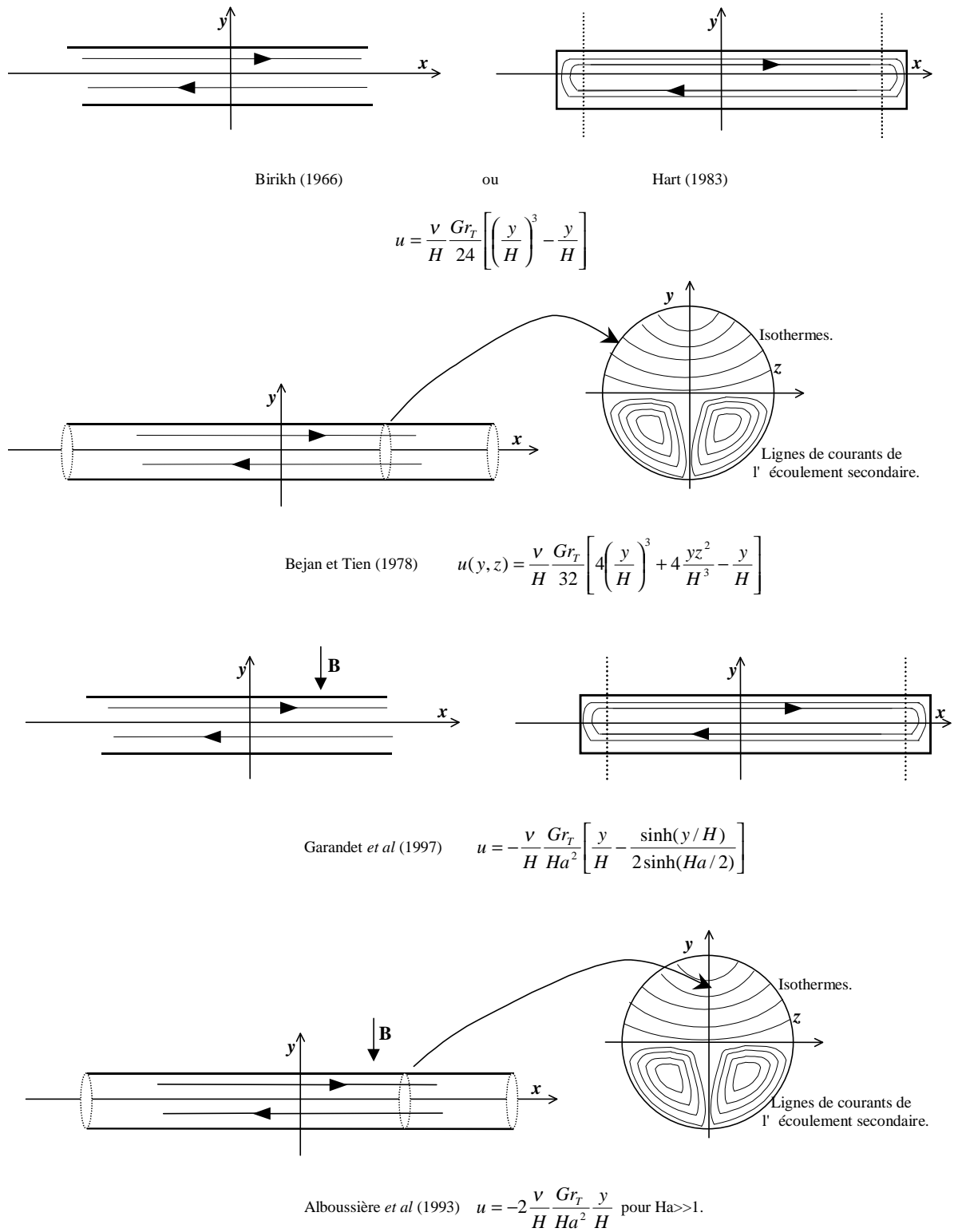


Figure 2.1: Expressions de la vitesse longitudinale dans différents cas de convection naturelle en cavité horizontale élancée.

2.4 Particularités de la convection naturelle MHD.

Les écoulements de convection naturelle MHD présentent des propriétés proches des écoulements MHD en conduite. Ces derniers, bien connus depuis les années 1960/70, montrent notamment deux caractères marqués :

- une vitesse de cœur uniforme,
- une vitesse de cœur freinée en $1/Ha$ ou $1/Ha^2$ suivant que les parois sont respectivement isolantes ou conductrices.

Ces deux propriétés sont en fait liées à la présence d'un écoulement unidirectionnel. Les courants induits dans le cœur par la force électromotrice, $\mathbf{u} \times \mathbf{B}$, permettent à la force de Laplace d'équilibrer le gradient de pression uniforme, comme le montre l'équation de Navier-Stokes dans le cœur :

$$\mathbf{j}_{\text{cœur}} \times \mathbf{B} = \nabla p, \quad \text{donc} \quad j_{\text{cœur}} \sim \nabla p / \rho. \quad (2.17)$$

La vitesse de cœur ne peut, elle, être obtenue sans considérer les effets visqueux. En effet, l'équation de Navier-Stokes étant utilisé pour calculer $j_{\text{cœur}}$, la loi d'Ohm nous indique que $u_{\text{cœur}}$ dépend de la densité de courant $j_{\text{cœur}}$ et du champ électrique, $-\nabla \phi$.

Près des parois orthogonales au champ magnétique², les couches limites, appelées couches de Hartmann, sont régies par l'équilibre entre force de Laplace et viscosité. La densité de courant n'y est plus imposée par le gradient de pression. Ces couches ont pour épaisseur $l_{Ha} \sim H/Ha$ si H est la distance caractéristique dans la direction du champ \mathbf{B} . L'équation de Navier-Stokes montre alors que la vitesse de cœur est proportionnelle au courant électrique dans la couche :

$$\nu u_{\text{cœur}} / l_{Ha}^2 \sim j_{\text{couche}} \times \mathbf{B}. \quad (2.18)$$

La conductance de la paroi a dès lors un rôle de premier plan. Si la paroi est isolante, la totalité des courants créés dans le cœur sont forcés de se boucler dans les couches. Ceci est permis par le champ électrique, $-\nabla \phi$ qui domine localement la force électromotrice $\mathbf{u} \times \mathbf{B}$. Par conservation du courant, $j_{\text{couche}} \sim Ha j_{\text{cœur}}$, et donc d'après (2.17) :

$$j_{\text{couche}} = Ha \nabla p / B, \quad \text{soit} \quad u_{\text{cœur}} \sim H^2 \nabla p / \nu Ha^{-1}. \quad (2.19)$$

Dans le cas de parois parfaitement conductrices, il n'y a aucune raison pour que les courants dans la couche soit plus forts que dans le cœur, car ces derniers bouclent dans la paroi. La vitesse de cœur est alors Ha fois plus faible que ci-dessus :

$$u_{\text{cœur}} \sim H^2 \nabla p / \nu Ha^{-2}. \quad (2.20)$$

Dans ce cas le champ électrique est faible et joue un rôle secondaire, du fait du court-circuit imposé par les parois conductrices.

Dans le cas de la convection naturelle en cavité, le rôle des couches de Hartmann reste similaire. Mais contrairement au cas des conduites, les courants induits ont parfois la possibilité de se boucler naturellement dans le cœur, grâce à la symétrie du profil de vitesse ; on a alors un comportement en Ha^{-2} quelle que soit la conductivité des parois. Prenons le cas d'une cavité horizontale avec un champ transverse. Comme illustré sur la figure 2.2, si le champ est vertical la force électromotrice est « bien orientée » pour que les courants bouclent naturellement dans le cœur, en revanche si le champ est horizontal, cela n'est pas possible.

Dans le premier cas, une étude 2D (Garandet *et al* (1992)) donne des résultats simples en s'affranchissant du potentiel électrique. On montre en effet qu'il n'est pas modifié par l'écoulement, en prenant la divergence de la loi d'Ohm. Le profil de cœur est linéaire selon la verticale et de vitesse maximale en Gr/Ha^2 quelle que soit la nature des parois. Alboussière *et al* (1993) confirment ces résultats dans le cas 3D si la section droite présente un axe de symétrie horizontal.

² c'est en fait le cas pour toute paroi non parallèle à \mathbf{B} , en considérant la composant normale du champ \mathbf{B} .

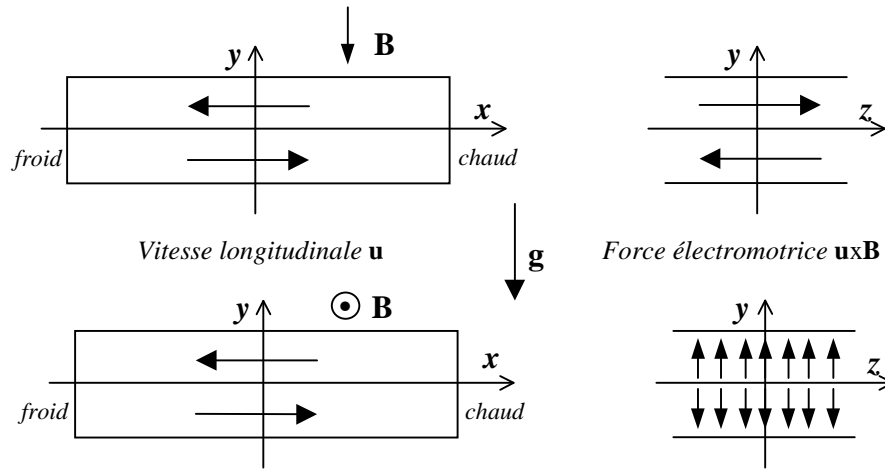


Figure 2.2 : Comparaison de deux configurations.

En haut, le champ est vertical, la force électromotrice tend à créer des courants qui peuvent se boucler naturellement dans le cœur, en bas, le champ étant horizontal, ils sont forcés de boucler dans les couches de Hartmann ou dans les parois.

Dans le deuxième cas l'approche 2D de Garandet *et al* (1992) n'est pas possible car le potentiel est modifié par l'écoulement : la divergence de la loi d'Ohm ne se limite plus à une équation de Poisson pour φ . Comme illustré sur la figure 2.2, la force électromotrice est en effet « mal orientée » et les courants qu'elle crée sont obligés de se boucler soit dans les couches de Hartmann soit dans les parois. On aura ici une vitesse de cœur d'ordre Gr/Ha si les parois sont isolantes. Cela est confirmé par les simulations de Ben Hadid et Henry (1994) qui comparent les deux configurations dans le cas d'une section carrée. Dans le cas de parois isolantes, le freinage électromagnétique est donc Ha fois plus efficace lorsque le champ est parallèle à la gravité, pourvu que la section soit symétrique par rapport à l'horizontale. Alors, c'est le gradient de vitesse selon la direction des lignes de champ qui est homogène et non plus la vitesse elle-même.

L'idée de notre méthode étant de créer un écoulement bien organisé de convection naturelle et de le freiner à l'aide d'un champ magnétique uniforme, nous nous placerons donc dans la situation d'une cavité très élancée horizontalement, avec un champ magnétique vertical. Rappelons que l'on s'interdit l'utilisation de parois conductrices pour éviter les problèmes liés à l'effet thermoélectrique, comme décrit en annexe. Cette configuration est donc la plus efficace en terme de freinage, puisqu'elle permet d'avoir un régime Ha^2 malgré les parois isolantes. En imposant un gradient de température, $\Delta\theta/L$ x , uniforme le long de ce tube capillaire, et si l'on néglige les forces d'origines solutales, le champ de vitesse longitudinal sera donné,

- dans l'approximation 2D d'un tube capillaire infini, pour toute valeur de Ha , par la solution de Garandet *et al* (1992) :

$$u = -\frac{\nu}{H} \frac{Gr_T}{Ha^2} \left[\frac{y}{H} - \frac{\sinh(y/H)}{2 \sinh(Ha/2)} \right], \quad (2.21)$$

- dans un cylindre infini de diamètre H , dans l'hypothèse $Ha \gg 1$, par la solution de cœur de Alboussière *et al* (1993) :

$$u = -2 \frac{\nu}{H} \frac{Gr_T}{Ha^2} \frac{y}{H}. \quad (2.22)$$

Les lignes de courants forment dans ce cas des cercles concentriques à la section droite.

Notons que l'on bénéficie d'une très bonne connaissance de cet écoulement, étudié en détail pour sa similitude avec la configuration Bridgmann horizontale de croissance cristalline. Il a été validé expérimentalement par Davoust *et al* (1999). Davoust *et al* (1997) proposent en outre un modèle analytique avec résolution de l'équation de la chaleur, validé par simulation numérique 3D ; il met en évidence 4 recirculations dans la section droite, du même type que celles observées par Bejan and Tien (1978). L'influence d'une faible non uniformité du champ magnétique est analysée par Neubrand *et al* (1995).

2.5 Retour à la diffusivité effective.

L'application directe de (2.8) dans le cas 2D, avec le profil de Garandet *et al* (1992) (équation (2.21)) prend la forme :

$$D_{eff} = D [1 + \alpha_{2D}(Ha)(GrSc)^2/Ha^4],$$

où :

$$\alpha_{2D}(Ha) = \frac{1}{120} - \frac{1}{12HaTh} + \frac{1}{Ha^2} \left(\frac{1}{4Th^2} + \frac{1}{8Sh^2} \right) + \frac{1}{4Ha^3Th} - \frac{2}{Ha^4},$$

en notant $Th = \tanh(Ha/2)$ et $Sh = \sinh(Ha/2)$.

Le coefficient α_{2D} provient uniquement des termes en sinus hyperbolique de (2.21), il s'agit donc du transport de soluté dans les couches limites du champ de vitesse. On vérifie que lorsque Ha tend vers l'infini, α_{2D} tend vers $1/120$, car les couches deviennent infiniment fines. En outre, lorsque Ha tend vers 0, $\alpha_{2D} Ha^4$ tend vers $1/362880$, ce qui correspond au cas du profil de Birikh (équation 2.12).

Dans le cas d'une section cylindrique, l'écoulement de cœur de Alboussière *et al* (1993) donné par l'équation (2.22) peut être utilisé dans l'hypothèse $Ha \gg 1$. Pour des nombres de Hartmann modérés (voir figure 2.3), le transport dans les couches limites doit à nouveau être pris en compte par un coefficient α , analogue de α_{2D} . La diffusivité effective est alors :

$$D_{eff} = D \left(1 + \alpha(Ha) \frac{(GrSc)^2}{Ha^4} \right). \quad (2.23)$$

Le coefficient α est alors plus difficile à calculer analytiquement; il tend vers $7/384$ pour Ha tendant vers l'infini. Maclean (2000) calcule ce coefficient par simulation numérique 3D, à nombre de Prandtl infini. Il néglige donc les recirculations de l'écoulement dans la section droite. Davoust *et al* (1999) rapportent dans une configuration similaire, à fort nombre de Hartmann, que le coefficient $7/384$ devient $5/288$, soit à peu près 5% d'écart. Les résultats de ces simulations sont tracés sur la figure 2.3, issue de Maclean (2000). Un tableau de quelques valeurs de $\alpha(Ha)$ calculées par Maclean est donné dans l'annexe 3.

2.6 Méthode MHD de mesure de diffusivités dans les métaux et semi-conducteurs liquides.

La méthode de mesure présentée par Lehmann *et al* (1999) est simple. Une cellule de cisaillement est placée horizontalement dans l'entrefer d'un aimant. L'établissement d'un profil linéaire de température le long de la cellule permet de créer l'écoulement présenté dans la partie précédente. Le profil de concentration de départ est donc une marche de concentration de hauteur Δc_0 dans la partie centrale de la cellule (là où (2.22) est valide). On effectue plusieurs expériences, chacune à une valeur de champ magnétique différente, pour mesurer une suite de diffusivités effectives $D_{eff}(B)$. Dans l'hypothèse d'un nombre de Ha élevé, le tracé de ces points expérimentaux en fonction de $1/B^4$ est une droite, dont l'intersection avec l'axe des ordonnées est la diffusivité « vraie », D , et constitue donc notre mesure. L'origine de cette droite ne dépend que de D , les autres propriétés physiques ne déterminent que la pente de la droite et n'interviennent donc pas dans cette mesure ; la précision de la mesure n'est par conséquent pas tributaire d'une connaissance précise des caractéristiques des métaux utilisés.

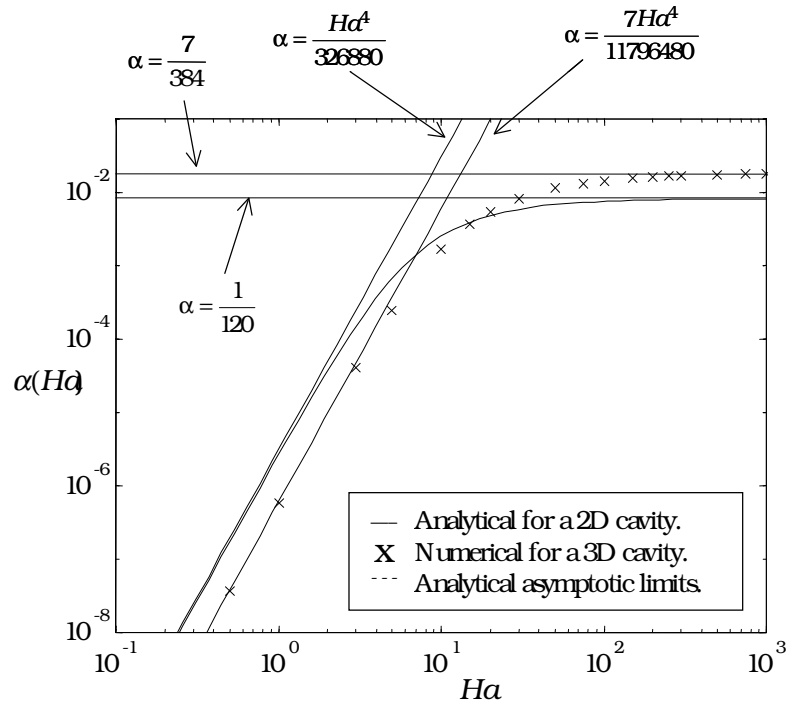


Figure 2.3 : Courbe $\alpha(Ha)$ et $\alpha_{2D}(Ha)$ issues de Maclean (2000).

3. PRISE EN COMPTE DE LA CONVECTION SOLUTALE.

3.1 Limite du modèle thermique.

Le modèle de la partie 2 a été formulé dans l'hypothèse d'un alliage suffisamment dilué pour que les variations de composition le long du tube capillaire n'induisent pas de convection solutale. L'influence de la convection solutale est mise en évidence expérimentalement par Alboussière *et al* (1997) sur le couple Sn/SnBi(1%W). La densité du bismuth étant bien plus forte que celle de l'étain, la convection solutale domine dans ce cas la convection thermique. Le tracé en B^{-4} n'est alors pas satisfaisant (voir figure 2.4), et la prise en compte de la convection solutale s'impose pour pouvoir analyser ces données.

D'autres expériences ont été effectuées sur le couple Sn/SnIn (1%W) par Lehman *et al* (1999) pour être confrontées au modèle d'Alboussière *et al* (1997) (qui sera dorénavant désigné par « modèle thermique »). Le couple Sn/SnIn (1%W), a été choisi parce que les densités de l'étain et de l'indium ont des valeurs extrêmement proches (l'écart est de moins de 1%); la convection solutale est donc particulièrement faible dans ces expériences. Leurs résultats sont représentés sur la figure 2.5. Au lieu de se regrouper autour d'une droite, comme prévu par le modèle, les points expérimentaux se séparent en deux groupes distincts, suivant que le fluide riche en soluté (plus léger) est situé du côté chaud du capillaire ou bien du côté froid. L'explication est que dans un cas, les contributions solutale et thermique à l'expansion du fluide s'ajoutent, alors que dans l'autre elles se retranchent (comme illustré sur la figure 2.5). La convection naturelle principalement due au gradient de température est donc favorisée ou défavorisée suivant le sens du gradient de soluté. La droite théorique prévue par Alboussière *et al* (1997) est située au dessus des points expérimentaux. Les valeurs de champ magnétique utilisées ne permettent en effet pas d'atteindre le régime asymptotique d'un fort Ha ; les auteurs ne disposaient pas

encore de modèle pour $\alpha(Ha)$, mais un tracé en fonction de α/B^4 aurait amené cette droite à passer entre les deux groupes de points. Ainsi, même dans ce cas où la convection solutale est minimisée, cette dernière reste significative.

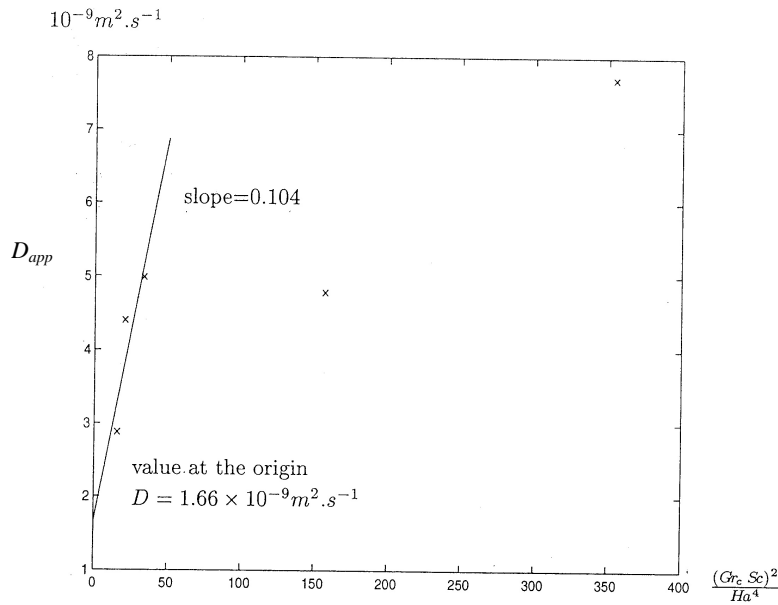


Figure 2.4 : Résultats expérimentaux de Alboussière *et al* (1997) sur SnBi (1%W).

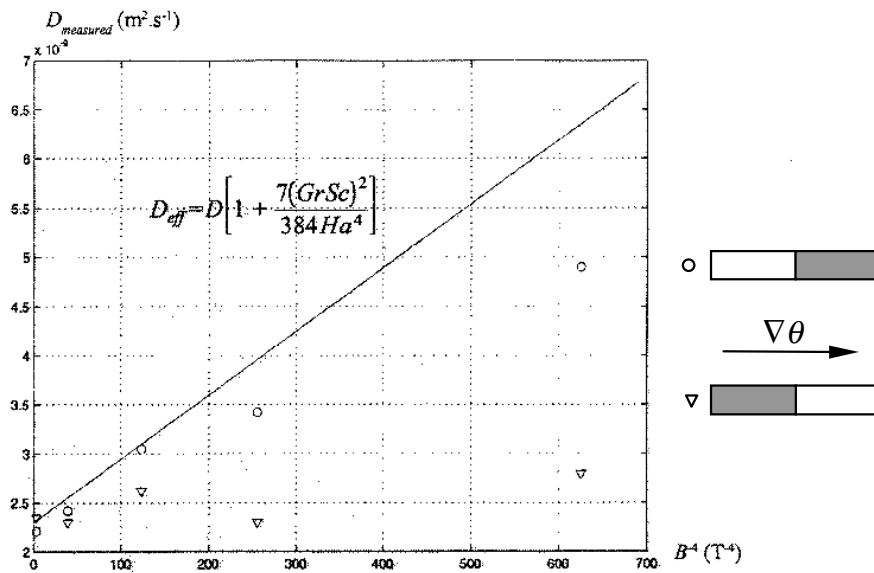


Figure 2.5 : Résultats expérimentaux de Lehmann *et al* (1999) sur SnIn (1%).

3.2 Écoulement et équation de transport.

La configuration, schématisée sur la figure 2.6, est donc toujours celle d'un tube capillaire cylindrique horizontal, de diamètre H , un gradient de température uniforme $\Delta\theta/L$ est imposé ainsi qu'un champ magnétique uniforme vertical, d'intensité B .

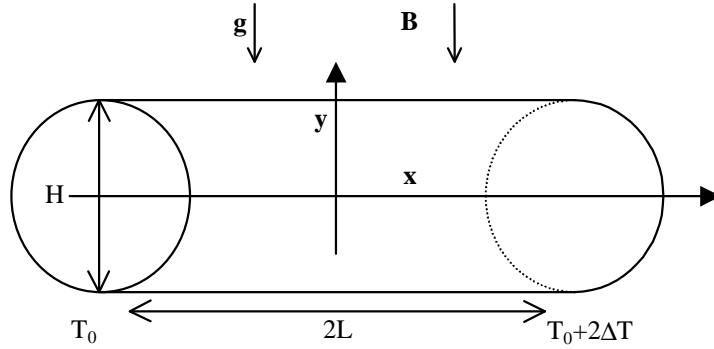


Figure 2.6 : Configuration étudiée.

La linéarité de la relation (2.15), issue de l'équation de Navier Stokes, permet, pour déterminer le champ de vitesse, de calculer séparément l'écoulement dû au forces thermogravitaires et l'écoulement dû au forces solutogravitaires. Les deux solutions peuvent ensuite être superposées. Après un temps t depuis la mise en contact des deux veines liquides, vérifiant $t \gg H^2/D$, le profil de concentration s'étend déjà sur une longueur bien supérieure au rayon du capillaire. La fluctuation de concentration dans une section droite du tube, c_1 , est donc petite devant c_0 conformément à l'analyse développée dans l'annexe 5. L'écoulement est donc engendré uniquement par le gradient de concentration moyenne $\partial c_0/\partial x$. Bien que le moteur de l'écoulement soit instationnaire, l'hypothèse de régime permanent peut encore être utilisée. Cela est rendu licite par le fait que le profil de concentration évolue dans des temps caractéristiques beaucoup plus longs que la dissipation par effet Joule. Un calcul analogue à celui de Alboussière *et al* (1993) peut alors être effectué, en substituant la concentration c_0 à la température.

En adimensionnant les vitesses par v/H , les longueur par L et H respectivement dans les directions longitudinales et radiales, et en réduisant les concentrations (notées alors C , C_0 et C_1) à des variations entre 0 et 1, la composante axiale de l'écoulement thermosolutal est donnée par :

$$U(X, Y, \tau) = -2 \left[\frac{Gr_T}{Ha^2} + \frac{Gr_S}{Ha^2} \frac{\partial C_0}{\partial X}(X, \tau) \right] Y, \quad (2.24)$$

avec $Gr_s = \frac{g\beta_c \Delta C_0 / L H^4}{\nu^2}$. Le temps τ est ici adimensionné à l'aide du temps caractéristique de diffusion sur la longueur du tube capillaire, L^2/D . L'équation de transport (2.7) issue du modèle de diffusivité effective devient alors :

$$\frac{\partial C_0}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial X} \left\{ \left[1 + \left(T + S \frac{\partial C_0}{\partial X} \right)^2 \right] \frac{\partial C_0}{\partial X} \right\}, \quad (2.25)$$

en nommant S , respectivement T , les groupements $\sqrt{\alpha} \frac{Gr_S Sc}{Ha^2}$ et $\sqrt{\alpha} \frac{Gr_T Sc}{Ha^2}$.

Cette équation différentielle non linéaire d'ordre 2 décrit le profil de concentration lors d'une expérience de diffusion. Le paramètre T représente l'intensité relative du transport dû à la convection thermique par rapport à la diffusion; il est ici constant, toujours positif. Le

groupement $S\partial C_0/\partial X$ a un sens analogue pour la convection solutale; il sera positif (resp. négatif) si sa contribution s'ajoute (resp. se retranche) à celle de la convection thermique. Prenons garde que S a été construit à l'aide de l'échelle de longueur L , qui n'est représentative de l'étendue des variations de concentrations qu'en fin d'expérience. S ne représente donc l'ordre de grandeur de la convection solutale que lorsque le gradient longitudinal de concentration $\partial C_0/\partial X$ est d'ordre 1. Ce dernier point n'est en particulier jamais vérifié en début d'expérience, où $\partial C_0/\partial X = +\infty$. Enfin notons que les nombres S et T tiennent compte du freinage électromagnétique en $1/Ha^2$ subi par la convection; ils peuvent être perçus comme des nombres de Rayleigh adaptés au cas MHD³.

La non linéarité de l'équation (2.25) rend sa résolution délicate. Une interprétation de cette équation est présentée en termes d'ordres de grandeur dans la partie 3.3. Deux solutions asymptotiques seront ensuite données suivies d'une solution approchée permettant de les rejoindre.

3.3 Evolution temporelle du profil, en termes d'ordres de grandeur.

Dans le cas idéal, le profil initial de concentration est une marche d'escalier, le gradient longitudinal de concentration $\partial C_0/\partial X$ est donc infini en $X=0$ en début d'expérience et s'amointrit au fur et à mesure que la composition devient plus homogène. Par conséquent, le terme de transport par la convection solutale, $(S\partial C_0/\partial X)^2$ domine toujours le reste de la diffusivité effective dans les premiers instants où notre équation est valide (c' est à dire dès que (2.5) est valide). Par la suite, ce terme s'amointrissant, le transport dû à la convection thermique et à la diffusion moléculaire qui, lui, est constant, deviendra dominant à son tour et la diffusivité effective tendra vers $(1+T^2)$. L'allure du profil de concentration est rappelé sur la figure 2.7.

Comme la diffusivité effective, dans le cas général, dépend de X et de τ , il est utile d'introduire un coefficient global de diffusion, que nous noterons D_{app}/D ; D_{app} sera appelé la diffusivité apparente. C'est le coefficient que l'on mesure, après une expérience d'une durée (dimensionnelle) t , en analysant le profil de concentration comme un profil diffusif. La diffusivité apparente D_{app} ne dépend donc pas de la position le long du tube capillaire. L'étendue typique des variations de concentrations désignée par Δ dans les notations adimensionnées, est ainsi donnée par :

$$\Delta \approx \frac{1}{L} \sqrt{D_{app} t} \approx \sqrt{(D_{app}/D) \tau}. \quad (2.26)$$

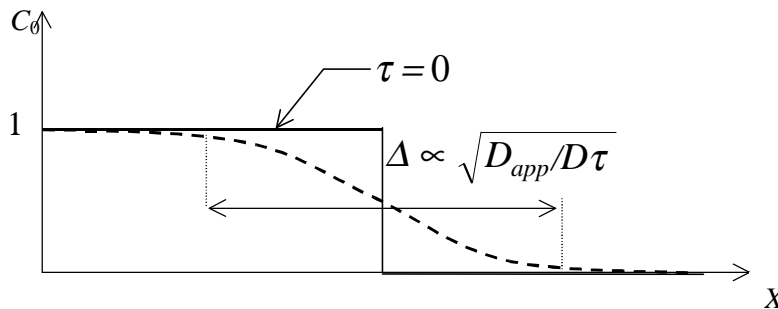


Figure 2.7 : Forme adimensionnée du profil de concentration, à l'instant initial (—) et après une durée τ (- - -).

La transition entre les deux phases évoquées ci-dessus est caractérisée par l'équilibre entre $(S\partial C_0/\partial X)^2$ et $(1+T^2)$. Puisque la hauteur de la marche de concentration est 1, le gradient de concentration peut être estimé comme:

$$\partial C_0/\partial X \approx \Delta C_0/\Delta,$$

³ En les exprimant de manière explicite, on vérifie de plus que la viscosité n'intervient pas dans le problème de transport à Ha fort.

et cet équilibre se traduit en donc ordres de grandeur par la condition suivante sur l' étendue du profil :

$$\Delta^2 = \frac{D_{app}}{D} \tau \approx \frac{S^2}{1+T^2}. \quad (2.27)$$

Dans cette égalité, le membre de droite est une constante pour chaque expérience, puisqu'il ne dépend que du champ magnétique, du gradient de température appliqué et des matériaux utilisés.

La première phase correspond au cas où le mélange s'opère principalement sous l'effet de la convection solutale, l'équation (2.25) se réduit alors à :

$$\frac{\partial C_0}{\partial \tau}(X, \tau) = \frac{\partial}{\partial X} \left\{ S^2 \left(\frac{\partial C_0}{\partial X} \right)^3 \right\}. \quad (2.28)$$

En utilisant (2.26) pour l' estimation de l' opérateur $\partial/\partial X \approx 1/\Delta$, on voit que la diffusivité apparente suit une évolution telle que :

$$\frac{D_{app}}{D} \approx S \tau^{-1/2}, \text{ soit encore } \frac{D_{app}}{D} \approx \sqrt{\alpha} \frac{Gr_s Sc}{Ha^2} \tau^{-1/2}. \quad (2.29)$$

Contrairement au cas thermique pur, présenté plus haut, on a donc une dépendance en Ha^{-2} , au lieu de Ha^{-4} ; le coefficient mesuré dépend en outre de la durée de l'expérience suivant une loi en $t^{-1/2}$. Maintenant que cette tendance est obtenue, nous pouvons transformer la condition (2.27) pour estimer la date de transition, notée τ_0 , entre les deux phases :

$$\tau_0 \approx \frac{S^2}{(1+T^2)^2}. \quad (2.30)$$

La seconde phase est atteinte pour des durées d'expérience supérieures à τ_0 . Le terme solutal de (2.25) devient alors suffisamment faible pour être négligé et l'on obtient aisément :

$$\frac{D_{app}}{D} \approx 1+T^2. \quad (2.31)$$

On retrouve le résultat d'Alboussièrè *et al* (1997), si ce n'est que la condition (2.30) sur le temps écoulé depuis le début de l'expérience vient s' ajouter à la condition (2.5) $t \gg H^2/D$; elle s' écrit en termes dimensionnels

$$t \gg \tau_0 L^2/D. \quad (2.32)$$

Alors que (2.5) ne dépendait que de la géométrie et du coefficient de diffusion, (2.32) est fortement conditionnée par le couple étudié à travers son pouvoir solutal $\beta_c \Delta c$, qui apparaît au carré dans S^2 . Augmenter le champ magnétique revient à diminuer la durée de l'expérience nécessaire pour atteindre la phase de validité du modèle d' Alboussièrè *et al* (1997). Comme S et T sont proportionnels à $1/Ha^2$, pour un couple fixé et un gradient de température fixé, τ_0 atteint un maximum pour $T=1$, c'est à dire $Ha^2 = \alpha Gr_T Sc$, comme représenté sur la figure 2.8. La valeur de ce maximum est $\tau_{0max} = Gr_s^2/(2Gr_T)^2$. Au delà de ce maximum, l'influence de T devient faible et τ_0 est équivalent à S^2 .

Remarquons enfin que la démarche faite ici est bien sûr encore valable en configuration isotherme, à condition d'écrire $T=0$. Le critère (2.30) devient alors $\tau_0 = S^2$ (voir figure 2.8) et l'équation (2.31) devient $D_{app} = D$. Pour un produit $Gr_s Sc$ donné, un graphique $\tau_0 = f(Ha)$, comme celui de la figure (2.8) donne donc une estimation de la durée de diffusion nécessaire pour approcher des conditions purement diffusives dans la gamme de champs magnétiques accessibles. Si cette durée est elle aussi considérée comme accessible (quelques dizaines d' heures par exemple), on utilisera la méthode de Lehmann *et al* (1999) pour obtenir des résultats similaires à ceux qu' ils ont obtenus sur le couple Sn/SnIn(1%W) (voir figure 2.5). Si cette durée est hors de portée de l' expérience, le transport se fait principalement sous l' effet de

la convection solutale; et un nouveau modèle doit être utilisé pour décrire les résultats expérimentaux.

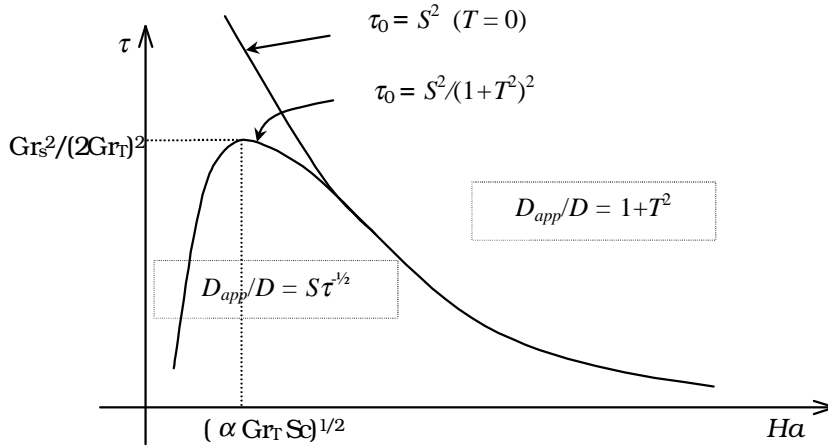


Figure 2.8 : Représentation des domaines de validité des deux régimes asymptotiques dans l'espace (τ, Ha)

3.4 Formes asymptotiques du profil de concentration.

Dans les deux cas asymptotiques décrits à la section précédente, l'équation (2.25) prend des formes suffisamment simplifiées pour posséder une solution autosimilaire. Pour obtenir cette solution, on utilise comme condition initiale un profil de concentration en marche d'escalier à $t = 0$. On suppose donc que, malgré le fait que notre modèle ne soit pas valide avant que la condition $t \gg H^2/D$ soit vérifiée, la longueur sur laquelle le soluté a été réellement transporté pendant cette période diffère peu de celle calculée à l'aide du modèle. Les simulations 2D de Maclean (2000) ne semblent pas remettre en question cette hypothèse; une simulation pleinement 3D permettrait de clore le débat. L'approximation faite ici se rapproche de celle abordée au chapitre 1 (partie 3.2) qui consiste à négliger le mélange dû au cisaillement initial ; on peut minimiser la sensibilité du résultat à ces problèmes en effectuant des expériences de longue durée (comparée à H^2/D).

Lorsque $\tau \gg \tau_0$, le modèle de diffusivité effective constante est valide, (2.25) est donc une équation de diffusion, dont la solution dans un milieu infini est :

$$C_0(X, \tau) = 1/2 + 1/2 \operatorname{erf} \left(\frac{X}{2\sqrt{(1+T^2)\tau}} \right). \quad (2.33)$$

La dérivée de ce profil est une courbe de Gauss, comme représentée sur la figure 2.9.

Lorsque $\tau \ll \tau_0$, l'équation (2.25) prend la forme (2.28) résolue par Maclean et Alboussière (2001). On peut en effet obtenir une solution autosimilaire en posant :

$$\eta = \frac{X}{(3S^2\tau)^{1/4}} \quad \text{et} \quad f(\eta) = C_0(X, \tau). \quad (2.34)$$

Après changement de variables, l'équation à résoudre est : $-1/4 \eta = f''f'(\eta)$. La solution $f(\eta)$ de cette équation est représentée par une demi-ellipse : $f'(\eta) = (C^2 - (\eta/2)^2)^{1/2}$; le choix de la constante C permet de normaliser l'aire contenue sous cette courbe : $\pi C^2 = 1$. Le profil autosimilaire est alors obtenu en prenant la primitive de $(1/\pi - (\eta/2)^2)^{1/2}$ qui s'annule en $\eta = -\infty$, soit :

$$f(\eta) = \frac{1}{2} + \frac{\eta}{2} \sqrt{\frac{1}{\pi} - \frac{\eta^2}{4}} + \frac{1}{\pi} \arcsin \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} \eta \right). \quad (2.35)$$

Maclean et Alboussière (2001) remarquent que, malgré ses ressemblances avec la fonction d'erreur obtenue plus haut, ce profil s'étend sur un domaine fini $\eta \in [-2/\pi^{1/2}, 2/\pi^{1/2}]$; ses variations forment une demi-ellipse au lieu d'une courbe de Gauss (figure 2.10)

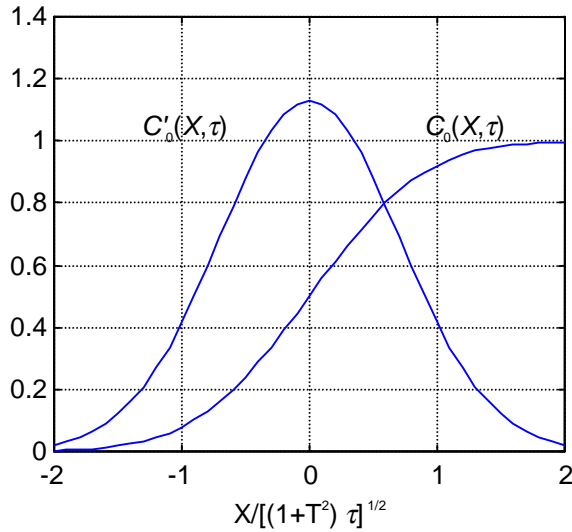


Figure 2.9 : Profil en fonction d'erreur et sa dérivée.

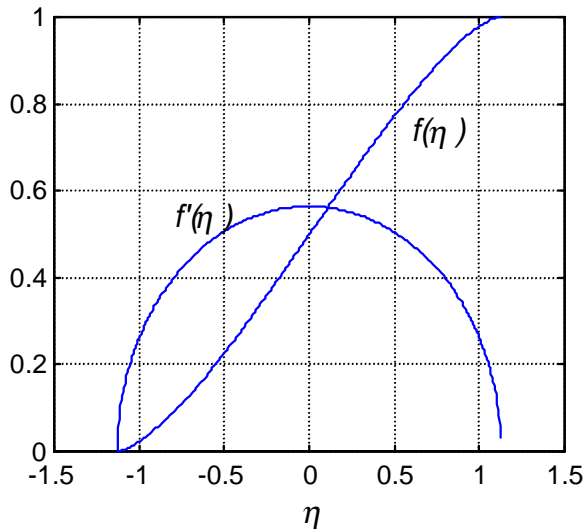
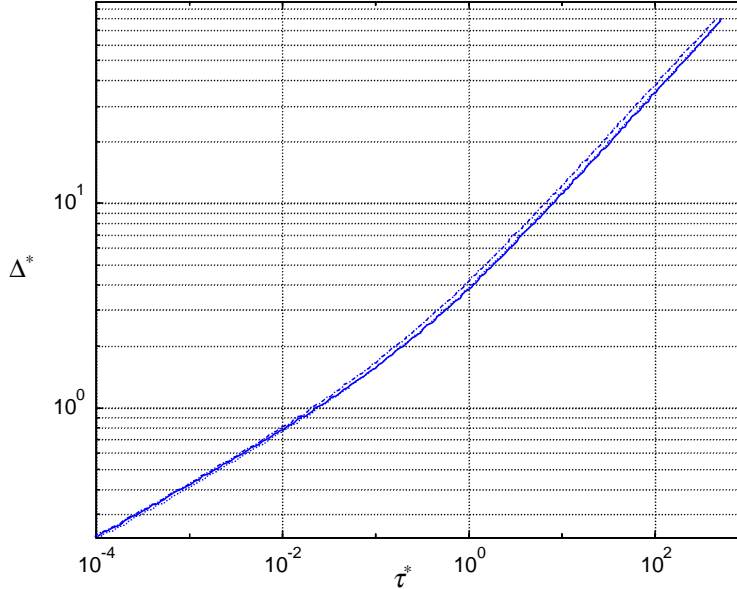


Figure 2.10 : Profil de Maclean et Alboussière (2001) et sa dérivée.

3.5 Evolution du profil : un modèle approché.

Les deux solutions asymptotiques présentées ci-dessus permettent de décrire les expériences de diffusion sous champ magnétique dans les cas où la convection solutale est soit très forte soit très faible. Expérimentalement, la situation idéale serait de toujours pouvoir se placer dans les conditions où le modèle de diffusivité effective constante est valide. En effet, la méthode de mesure est alors extrêmement simple, comme présenté dans la partie 2.6. Malheureusement, si l'on considère des valeurs usuelles de champ magnétique, c'est à dire de l'ordre du Tesla, τ_0 atteint des valeurs importantes pour nombre d'alliages. Il faudrait alors effectuer des expériences approchant voire dépassant la centaine d'heures. Développer une méthode de mesure dans le cas où la convection solutale est significative est donc nécessaire. Dans le même temps, le fait d'utiliser le freinage électromagnétique de manière progressive, en

augmentant le champ d'une expérience à l'autre, mène naturellement à des situations où la convection solutale est trop faible pour dominer totalement le transport. La diffusion moléculaire dans le sens longitudinal ne peut alors être négligée. La solution asymptotique n'est dans ce cas pas suffisante pour analyser les résultats expérimentaux. Un modèle a donc été développé pour décrire de manière continue l'évolution du profil de concentration et de la diffusivité apparente, d'un cas asymptotique à l'autre.



**Figure 2.11 : Comparaison du modèle approché et des simulations numériques (1D) de l'équation transport pour $T=0$.
 Traits pleins : résolution numérique;
 Tirets : modèle, où f est une fonction d' erreur (équation 2.33);
 Traits mixtes : modèle, où f est la fonction de Maclean et Alboussière (2001).**

Résolution de l'équation de transport.

L'équation (2.25) est résolue de manière approchée en supposant que le profil prend une forme autosimilaire $C_0(X, \tau) = f(X/\Delta(\tau))$, la fonction f étant fixée arbitrairement. La seule inconnue du problème est donc $\Delta(\tau)$, qui est formellement assimilable à l'étendue du profil de concentration. La fonction f choisie doit bien sûr « ressembler » à un profil de concentration, elle doit être paire, croissante et avoir les bonnes limites à l'infini. L'équation différentielle ordinaire gouvernant $\Delta(\tau)$ est obtenue en intégrant l'équation (2.25) sur une demi domaine, comme démontré dans l'annexe 6. Pour plus de simplicité, nous ne nous intéresserons désormais qu'à la solution dans le cas isotherme ($T=0$) (le cas général est traité en annexe). En choisissant, comme fonction type une fonction d'erreur, $f(X/\Delta) = 1/2 \operatorname{erf}(X/(2\Delta))+1/2$, la solution prend alors la forme implicite suivante :

$$\tau = \Delta^2 - \frac{S^2}{4\pi} \ln \left(1 + \frac{4\pi}{S^2} \Delta^2 \right). \quad (2.36)$$

Validation du modèle semi-intégral.

Comme remarqué par Maclean (2000), l'équation (2.25) peut, dans le cas isotherme, être transformée en une fonction « universelle » par un changement d'échelles approprié :

$$X^* = X/S \text{ et } \tau^* = \tau/S^2. \quad (2.37)$$

Le paramètre S n'apparaît alors plus dans l'équation, qui peut être résolue numériquement, « une fois pour toutes ». La figure 2.11 représente, à l'aide de ces échelles, la solution numérique (1D) de Maclean (2000) en traits pleins, confrontée à la solution (2.36) en tirets ainsi qu'à l'équivalent de (2.36) lorsqu'on prend la fonction (2.35) comme modèle, au lieu

d'une fonction d'erreur, en traits mixtes. Les deux premières se superposent presque exactement, si bien qu'on ne les distingue que pour $\tau^* < 10^{-2}$, alors que la dernière s'écarte légèrement des deux autres aux temps longs.

Pour une valeur donnée de Δ^* , l'écart relatif entre la valeur de τ^* prévue par l'équation (2.36) et celui obtenu numériquement par Maclean, reste inférieur à 5% en valeur absolue dans la gamme de temps $10^{-2} < \tau^* < 10^3$; il passe de 5% à 11% entre $\tau^* = 10^{-2}$ et $\tau^* = 10^{-3}$. Le même type de comparaison a été effectué pour la solution de l'équation complète (2.25), les simulations numériques étant faites pendant cette thèse; les écarts observés sont comparables à ceux du cas isotherme.

Lien avec la diffusivité apparente.

Pour des conditions d'expérience données, l'équation (2.36) lie donc l'étendue $\Delta(\tau)$ du profil de concentration à la durée écoulée depuis la mise en contact. La définition exacte de cette étendue est faite lors du choix de la fonction f utilisée dans le modèle intégral. Lorsque ce choix se porte sur une fonction d'erreur $f(X/\Delta) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf}(X/(2\Delta))$, cela revient en pratique à approcher le profil de concentration par un profil diffusif. La définition de la diffusivité apparente, D_{app}/D , est donc automatique :

$$D_{app}/D = \Delta^2/\tau. \quad (2.38)$$

On peut donc réécrire la solution (2.36) en terme de diffusivité apparente :

$$\frac{D_{app}}{D} = 1 + \frac{S^2}{4\pi\tau} \ln \left(1 + \frac{4\pi\tau}{S^2} \frac{D_{app}}{D} \right). \quad (2.39)$$

Comme illustré sur la figure 2.12 par le tracé de cette fonction implicite, cette relation reste cohérente avec un coefficient apparent de diffusion tendant vers D lorsque le transport convectif tend à disparaître (donc pour S tendant vers 0) et proportionnel à $S\tau^{1/2}$ (soit dimensionnellement $B^{-2}t^{-1/2}$) lorsque la convection solutale est importante. Quelques valeurs de cette fonction sont tabulées dans l'annexe 4.

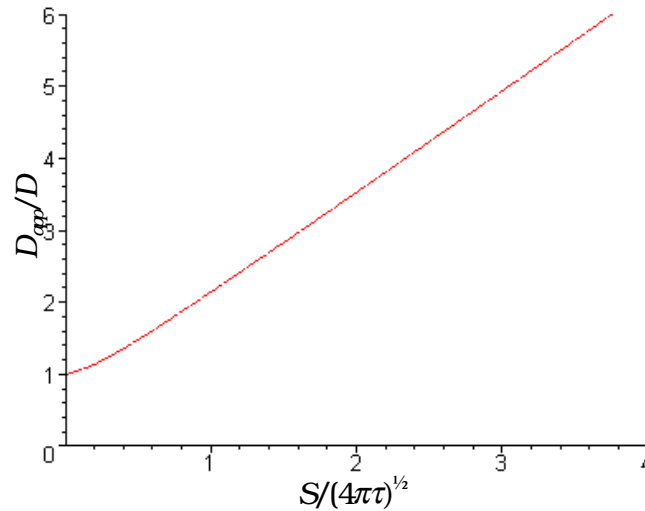


Figure 2.12 : Diffusivité apparente en fonction de $S/(4\pi\tau)^{1/2}$, dans le cas isotherme, d'après l'équation (2.39).

4. CONCLUSION.

La méthode MHD repose d'une part sur le modèle de diffusivité effective développé par Alboussière *et al* (1997), et d'autre part sur la modélisation des écoulements de convection naturelle MHD.

La recherche d'un freinage électromagnétique le plus efficace possible, malgré l'obligation d'utiliser un tube dont les parois sont isolantes, nous conduit à choisir la configuration où le tube capillaire est horizontal, et le champ magnétique vertical. Les vitesses suivent alors une loi en Ha^{-2} au lieu de Ha^{-1} dans les autres configurations. On peut imposer un profil linéaire de température de manière à créer une convection thermique bien organisée.

Les deux nombres sans dimension pertinents pour décrire le transport du soluté dans cette configuration sont :

$$S = \alpha Gr_S Sc / Ha^2 \text{ et } T = \alpha Gr_T Sc / Ha^2.$$

Ils sont analogues, l'un, S , quantifiant l'intensité du transport par la convection solutale, l'autre, T , celle du transport par la convection thermique. Dans la mesure où le temps, t , écoulé depuis le début de la diffusion est tel que $t \gg H^2/D$, le profil de concentration est décrit par l'équation de transport (2.25).

Dans le cas où la convection solutale est négligeable devant la convection thermique, il s'agit rigoureusement d'une équation de diffusion. Cela signifie que la diffusivité effective ne dépend ni de la position le long du tube capillaire, ni du temps. Le coefficient de diffusion mesuré globalement à l'aide d'un profil de concentration est alors indissociable de la diffusivité effective : $D_{app} = D_{eff} = D(1+T^2)$. La méthode de mesure de D est toujours, dans ce cas, celle proposée par Alboussière *et al* (1997). Elle consiste à effectuer des expériences à différentes valeurs de champ magnétique B pour obtenir une suite de valeurs $D_{app}(B)$. Le tracé de ces points en fonction de α/B^4 est alors une droite dont l'origine est la diffusivité vraie, D . Le seul apport effectué à ce modèle thermique pendant cette thèse est celui d'un critère sur la durée de l'expérience pour pouvoir négliger la convection solutale. Ce critère, donné par l'équation 2.32, s'écrit : $t \gg S^2/(1+T^2)^2 L^2/D$.

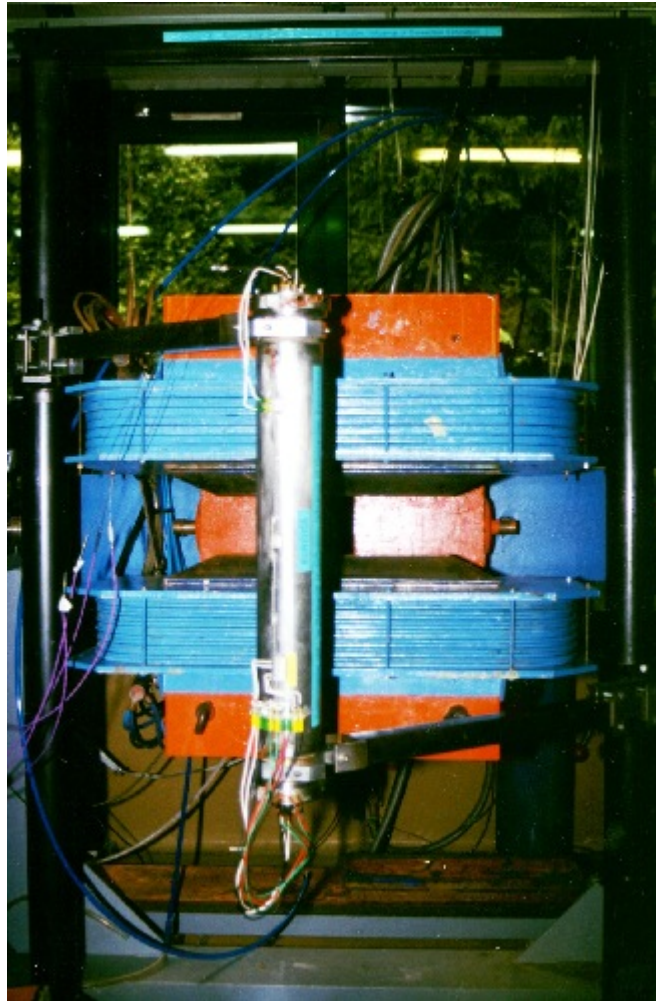
Dans le cas où le transport par convection solutale ne peut être négligé, la diffusivité effective dépend de la position le long du tube capillaire et du temps, puisqu'elle est liée au gradient de concentration lui-même. Un modèle approché a été développé pour décrire le coefficient de diffusion apparent de manière continue, que la convection solutale soit bien plus forte ou du même ordre de grandeur que les autres modes de transport. On peut ainsi décrire des expériences mesurant des coefficients de diffusion aussi proches du coefficient vrai que désiré. Ce modèle permet de retrouver avec une bonne précision les résultats numériques de Maclean (2000) et le comportement asymptotique $D_{app} \sim B^{-2} t^{-1/2}$ prévu lorsque le transport par convection solutale est dominant. Nous disposons donc d'outils théoriques permettant l'analyse d'expériences de diffusion dans lesquelles la convection naturelle est contrôlée à l'aide d'un champ magnétique. Les conditions nécessaires à la validité de ces outils sont que la durée des expériences vérifie $t \gg H^2/D$, et que le coefficient de diffusion D soit constant. Il doit donc être indépendant de B et, à l'échelle d'une expérience, de la température et de la composition.

Chapitre 3

Dispositifs expérimentaux

Ce chapitre présente les installations expérimentales utilisées durant cette thèse. En particulier, deux dispositifs de mesure de diffusivité, Euridice I et Euridice II, se sont succédés. Il sont tous deux composés d'une cellule de cisaillement, d'un four cylindrique, dans lequel la cellule prend place, et d'un électroaimant alimenté par un générateur de courant continu. La partie 1 décrit de manière extensive Euridice I, les choix techniques faits lors de sa conception, et le protocole expérimental suivi lors de son utilisation. La partie 2 peut ainsi se limiter aux spécificités d'Euridice II par rapport à son prédécesseur. La troisième partie du chapitre décrit le dispositif dédié à l'élaboration des alliages utilisés dans les deux cellules.

1. EURIDICE I.



1.1 Présentation générale

Euridice I a été conçue avant le début de cette thèse pour les premières investigations sur la diffusion d'impuretés sous champ magnétique (Lehmann *et al* (1999)). Comme l'objet de l'étude est avant tout la méthode de mesure, la gamme de températures visée se limite à des valeurs modestes, suffisantes pour étudier des alliages base étain fondant à moins de 250°C. Dans le principe, Euridice I est prévue pour réaliser l'écoulement de convection thermique MHD d'Alboussière *et al* (1993), présenté au cours du chapitre 2 (équation (2.22)). Trois éléments sont essentiels dans son cahier des charges :

- la cellule de cisaillement forme quatre capillaires dans un matériau isolant électrique,
- un gradient de température uniforme peut être établi le long des tubes capillaires,
- l'ensemble s'adapte à l'entrefer d'un électro-aimant existant au Madylam produisant un champ magnétique uniforme (de 0 à 0.75 T).

Plus que pour les autres dispositifs de ce type en Europe, Euridice I a été conçue dans l'optique de contrôler la convection naturelle lors de l'expérience de diffusion. On peut remarquer que Lehmann *et al* (1999) n'avaient alors pas pris conscience que le problème de convection dans les expériences de diffusion binaire est intrinsèquement solutal, au moins en configuration horizontale. L'hypothèse d'alliage dilué, héritée de la croissance cristalline, laissait supposer que la convection solutale pourrait être négligée devant la convection thermique. Cela supposait donc une excellente maîtrise de la carte thermique dans le four, ce qui a été la principale préoccupation lors de la conception de cette expérience. La précision de la mécanique constitue l'autre défi du dispositif : l'idée de constituer un tube capillaire par l'alignement d'une trentaine de trous mobiles les uns par rapport aux autres ne vaut que si cet alignement est excellent.

Il a été choisi⁴ de privilégier la simplicité en concevant une cellule autour d'un arbre central, entraînant les disques en rotation jusqu'à la position désirée, avec des butées fixes sur le four.

Enfin notons que ce dispositif, après avoir servi aux premières expériences visant à tester la méthode de diffusion sous champ magnétique, est resté inutilisé plusieurs mois avant une remise en service au début de cette thèse. Ce fait, qui peut sembler anecdotique, doit être gardé à l'esprit lors de la comparaison de résultats obtenus par deux expérimentateurs différents à plusieurs mois d'intervalle. Les dispersions expérimentales en matière de mesure de diffusion sont habituellement telles, même pour un seul utilisateur, que cela constitue déjà un test de reproductibilité intéressant.

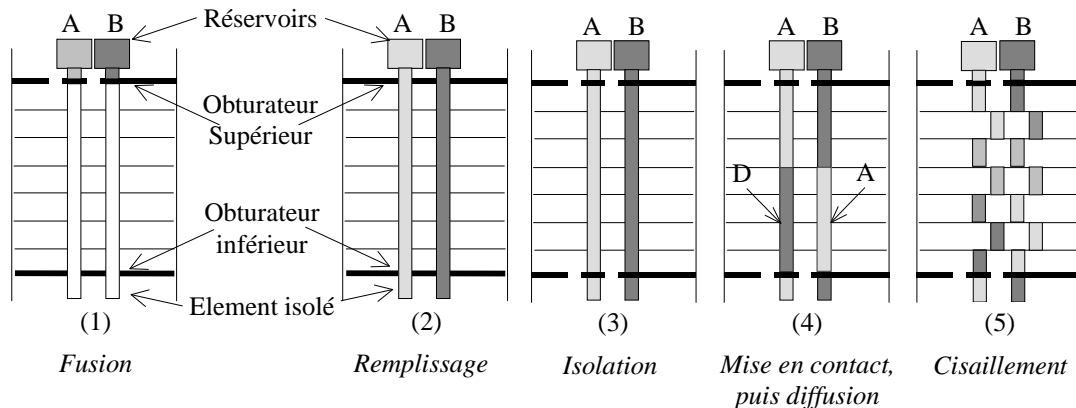


Figure 3.1 : Les 5 étapes d'une expérience de diffusion sur Euridice. Deux des 4 canaux (A,B,C,D) sont représentés.

⁴ L'autre option étant d'entraîner les disques en rotation par leur diamètre extérieur uniquement, l'arbre central ne sert alors qu'à les guider.

1.2 Un mécanisme de précision.

Un système de commande unique par rotation de l'axe central de la cellule de cisaillement permet de réaliser les 5 étapes du protocole expérimental décrit par la figure 3.1. Cette axe est muni de pions en graphite disposés tous les 12 mm et venant buter dans des évidements des 35 disques de céramique formant la cellule. Un de ces disques est représenté sur la figure 3.2, il en existe 5 sortes, différenciables par la taille des évidements intérieurs et extérieurs, qui permettent de définir l'angle des rotations qu'ils subiront. Deux pions sont représentés dans des positions arbitraires, le pion situé à l'extérieur du disque est fixé sur l'intérieur du four. Chaque disque est donc entraîné en rotation par l'axe central ou par adhérence avec ses voisins jusqu'à ce que l'évidement extérieur vienne en butée sur un des 35 pions fixés sur l'intérieur du four.

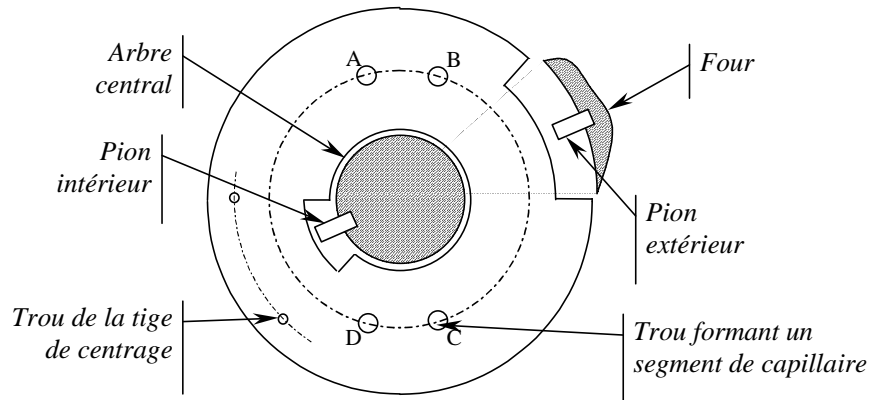


Figure 3.2 : Schéma d'un disque typique d'Euridice I ou II.

Les 4 trous de diamètre $\phi 2$ mm forment les 4 tubes capillaires par empilement des disques. Les trous $\phi 1.5$ mm situés sur un diamètre légèrement plus grand permettent d'enfiler une tige de centrage ($\phi 1.45$ mm) de manière à vérifier après chaque étape du protocole (figure 3.1) le positionnement rigoureux des disques. Cette astuce est une des innovations d'Euridice I par rapport aux cellules à cisaillement l'ayant précédée. Cette technique et le fait de définir précisément la position des disques à l'étape (4) par une butée fixe sur leur diamètre extérieur assurent un alignement irréprochable des trous constituant les 4 capillaires.

Pour une cellule fonctionnant sous champ magnétique, comme Euridice, les capillaires doivent impérativement être isolants pour éviter que des courants d'origine thermoélectrique ne se bouclent dans la paroi et créent une source de convection (voir annexe 2). Une céramique usinable (C902 de chez CotronicsTM), pour fabriquer les disques-mêmes de la cellule. Son utilisation dans des applications au delà de 500°C nécessite de lui faire subir un recuit avant réusinage. Par contre, son coefficient de dilatation thermique est proche de celui du graphite ce qui laisse imaginer des mécanismes couplant ses matériaux et pouvant travailler dans une large gamme de températures.

Un des points délicats des cellules de cisaillement, et en particulier d'Euridice, est d'établir l'étanchéité des tubes capillaires formés par l'empilement de disques de céramique. L'étain mouille en effet mieux la céramique utilisée dans Euridice que le graphite; ce métal est donc particulièrement enclin à «s'échapper» entre deux disques, où l'étanchéité est réalisée par simple contact. Ceci nécessite un très bon état de surface et une compression suffisante de l'empilement des disques, réalisée à l'aide de ressorts. La céramique utilisée a un coefficient de frottement tel qu'il est indispensable de lubrifier la zone de contact des disques sous peine de bloquer le mécanisme. Le lubrifiant utilisé est du graphite en bombe (produit Graphoil chez AchesonTM), que l'on pulvérise sur les faces des disques de manière à en déposer une fine couche d'épaisseur homogène. On prend bien entendu soin d'éviter l'introduction de graphite dans les trous constituant les tubes capillaires.

Protocole expérimental.

L'utilisation de réservoirs de gros diamètre où le métal est fondu avant l'expérience permet une homogénéisation efficace des échantillons en quelques minutes; la précaution a été prise de respecter largement ce temps avant chaque expérience. Le remplissage (étape (1)) se fait par gravité, la cellule étant placée verticalement dans l'entrefer de l'aimant décrit dans la section suivante. Avant l'ouverture des réservoirs pour cette étape, un vide sommaire est fait dans l'ensemble du dispositif; après ouverture, deux à cinq minutes s'écoulent avant qu'une pression d'argon soit imposée pour assurer un remplissage efficace des tubes capillaires (étape (2)). L'isolement de la veine liquide et des réservoirs est ensuite effectué; de la même manière, un disque spécialement placé à l'autre extrémité de chaque capillaire permet d'isoler une parcelle de fluide (étape (3)). Cet isolement a plusieurs intérêts :

- les contenus du réservoir et du dernier disque étant isolés de la veine, leur composition moyenne est inchangée au cours de l'expérience et nous procure donc les concentrations initiales de l'expérience; c'est également un bon test de l'homogénéité du mélange initial,
- les conditions aux limites pour le transport de soluté sont ainsi fixées de manière rigoureuse : si l'expérience est suffisamment courte pour que le profil de concentration s'étende sur une portion limitée des tubes capillaires, on considérera que la diffusion a eu lieu dans un milieu infini. Toutefois il peut arriver que le profil «touche les bouts du capillaire», on a alors une condition d'imperméabilité à une position définie de manière précise.
- les disques permettant l'isolement en question sont en céramique et assurent aussi l'isolement électrique de la veine liquide et des réservoirs en graphite.

Une fois cette étape de remplissage effectuée, l'ensemble aimant-cellule est mis à l'horizontale (positionné au niveau à bulle de précision), le champ magnétique est imposé pendant plusieurs minutes de manière à «calmer» les mouvements convectifs existant dans les tubes puis la mise en contact (étape 4) a lieu : une rotation de 45°C d'une moitié de la cellule permet de constituer 4 capillaires dans lesquels la composition varie selon un profil «en marche d'escalier». Ce profil et l'heure de la mise en contact seront considérés comme conditions initiales lors du dépouillement des données. Après plusieurs heures de diffusion, la dernière étape du protocole consiste à cisailier la veine liquide en 34 petits morceaux isolés les uns des autres (étape (5)). On peut alors couper le champ magnétique et le chauffage du four. Chaque petite parcelle de fluide se solidifie ainsi isolément, conservant donc sa concentration moyenne dans la mesure ou il n'y a pas de réaction chimique avec la céramique.

Les échantillons solides ainsi obtenus constituent donc une discrétisation du profil de concentration au moment du cisaillement. Ils sont ensuite démoulés puis envoyés au Centre d'Analyse Élémentaire du CNRS, à Solaize, où leur composition est mesurée par ICP (voir chapitre 4). En général, sur les quatre capillaires issus de l'expérience, seuls deux sont analysés, les deux autres étant stockés au laboratoire. L'analyse exceptionnelle de quatre capillaires permet de vérifier la faible dispersion des quatre coefficients mesurés (voir chapitre 5).

Revenons maintenant sur l'étape de mise en contact. On remarque, en s'aidant éventuellement de la figure 3.1, que la position relative du demi capillaire riche en soluté est alternativement du côté chaud (côté du réservoir) ou du côté froid. Ceci est une conséquence de la solution technique choisie pour remplir les capillaires : ils se remplissent ainsi tous par le même côté, ce qui est un gage de simplicité pour l'étape (3). Le gradient de composition est par conséquent dirigé pour deux capillaires dans le même sens que le gradient thermique, et en sens opposé pour les deux autres; les deux types de convection se renforcent donc dans un cas alors qu'ils s'opposent dans l'autre.

1.3 Un contrôle rigoureux de la température

La méthode de Lehmann *et al* (1999) est basée sur l'imposition d'un écoulement de convection thermique. Il est donc fondamental de maîtriser aussi précisément que possible le champ de température dans les tubes capillaires de la cellule.

Le four est un cylindre constitué de plusieurs enveloppes concentriques (voir figure 3.3), ses dimensions maximales, $\phi 120 \times 450$ mm², ont été imposées par l'espace disponible dans l'entrefer

de l'aimant existant. Dans la mesure du possible une symétrie de révolution a été respectée de manière à homogénéiser les pertes radiales de chaleur et à favoriser un flux thermique longitudinal. Des simulations numériques ont permis de choisir la géométrie et de combiner efficacement les matériaux pour obtenir une température la plus linéaire possible le long des tubes capillaires.

Le graphite, excellent conducteur de la température a été utilisé autant que possible. Deux matériaux différents sont utilisés pour réaliser l'isolation thermique du four : le microtherm et la monolyte. Le premier est un super-isolant se présentant sous forme d'une poudre très fine à compacter, sa conductivité est extrêmement faible ($0.02 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$). Le second est un solide poreux, moins isolant, mais pouvant s'usiner assez précisément et par lequel on peut transmettre des efforts - par exemple vers les disques de la cellule de cisaillement.

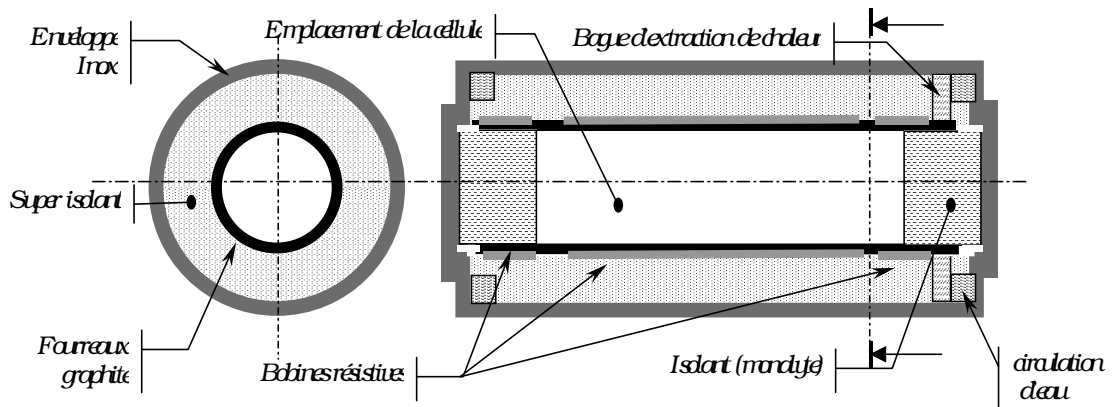


Figure 3.3 : Schéma de principe du four Euridice I.

De l'extérieur vers l'intérieur, le four est constitué de :

- L'enveloppe à proprement parler, en acier inoxydable, assure la tenue mécanique du four (rigidité, positionnement, etc.); son diamètre extérieur est de 120 mm. Elle contient une circulation d'eau qui a pour but d'homogénéiser la température à la surface extérieur du dispositif.
- Une couche de microtherm d'épaisseur 7 mm permet de limiter les pertes radiales au minimum,
- L'enveloppe ou fourreau graphite, sur laquelle sont bobinées 3 résistances chauffantes décrites ci-dessous, est rainurée pour permettre le passage de plusieurs thermocouples ,
- La cellule elle-même est constituée de l'empilement de 35 disques de céramique ($\phi 30\text{mm}$), le long d'un axe en inox; de part et d'autre de cet empilement se situent le réservoir en graphite et un réservoir fictif de même longueur en vue d'établir une certaine symétrie.

L'extraction de la chaleur est facilitée à l'une des extrémités (que l'on appellera côté froid) à l'aide d'une pièce en acier inoxydable réalisant un pont thermique entre le fourreau graphite et l'extérieur. Les pertes axiales aux deux extrémités sont limitées par deux cylindres de monolyte. Deux circulations d'eau situées à l'extérieur de ces entretoises de monolyte maintiennent une température acceptable par les joints d'étanchéité.

L'apport de chaleur est réalisé grâce à trois bobinages résistifs, connectés à trois alimentations régulées indépendamment les unes des autres. Un de ces bobinages couvre la partie centrale du fourreau graphite, il apporte la majeure partie de la puissance. Les deux autres, situés aux extrémités du fourreau compensent les pertes axiales. En jouant sur les trois consignes de température, on peut ainsi à loisir établir une isotherme le long de la cellule ou encore un gradient longitudinal de température, qui sera uniformisé par conduction thermique dans le fourreau graphite.

Le champ de température dans le four est mesuré à l'aide de thermocouples de type K de diamètre 1mm, leur soudure froide est déportée dans une boîte froide dont la température est

régulée par circulation d'eau. Huit accès sont possibles au niveaux du fourreau en graphite sur une même circonférence; un accès est possible au cœur même de la cellule par le trou de la tige de centrage. On peut ainsi contrôler les variations longitudinales de la température, son invariance par rotation et son uniformité radiale.

Trois de ces thermocouples sont positionnés de manière permanente et servent de mesure pour la régulation des trois sources de chaleur; ils sont donc connectés à des régulateurs PID. Leur signal est de plus enregistré durant toute l'expérience par un enregistreur ChesselTM de manière à vérifier la constance de la thermique au cours de l'expérience. Chaque trou permettant de glisser un thermocouple est bien entendu rendu étanche au gaz par un presse étoupe.

Ainsi 5 régulateurs PID sont utilisés pour contrôler l'apport de courant dans les trois bobinages résistifs, la température de l'eau refroidissant les extrémités du four et la boîte froide. Ces régulateurs et la boîte froide sont eux-mêmes placés dans une enceinte maintenue à température constante par une circulation d'eau, dont la température est régulée par un sixième PID. Ceci évite toute dérive de l'électronique due aux variations de température ambiante. Un schéma synoptique de ce système de régulation est présenté sur la figure 3.4. Les unités de régulation sont des unités bi-boucles, HP903 de chez EurothermTM.

Notons que ce système de régulation est en de nombreux points comparable à celui de l'expérience MASCOT de Davoust (1996) sur la convection naturelle MHD en cavité horizontale; une différence importante étant qu'ici la circulation d'eau est ouverte alors qu'elle était fermée dans son cas, de manière à améliorer encore la stabilité en température de l'eau. L'implantation d'Euridice I dans la salle «Mercure» du laboratoire, dont la température est climatisée pour des raisons de sécurité est aussi un facteur favorable à une bonne régulation en température (les expériences de diffusion pouvant durer jusqu'à 36 heures, les variations de températures dans une pièce non climatisée peuvent être importantes). On a pu vérifier que les fluctuations des températures indiquées par les PID autour de la valeur consigne ont toujours une amplitude inférieure à deux ou trois centièmes de degrés.

L'établissement d'un profil linéaire de température le long de la cellule se fait de manière progressive. On détermine tout d'abord par dichotomie les consignes à donner au régulateur pour obtenir une isotherme la plus parfaite possible autour de la valeur désirée (en général 250°C ou 275°C pour les expériences présentées dans cette thèse). A chaque modification d'une ou plusieurs consigne, on mesure à l'aide d'un même thermocouple la température en différentes «abscisses» le long de la cellule. Ce thermocouple mobile est en général glissé par le trou de la tige de centrage et peut coulisser le long de la cellule, dans la céramique, il s'agit donc d'une très bonne estimation de la température le long des tubes capillaires mêmes. L'inconvénient de cet accès est qu'il est unilatéral, c'est à dire que l'entrée du thermocouple se fait du côté chaud; on observe que la conduction thermique le long de la gaine du thermocouple est telle qu'elle perturbe la mesure tant que le thermocouple ne pénètre pas d'une longueur d'à peu près 7 cm. Ceci a pu être vérifié en mesurant la température en un même point du fourreau graphite en y accédant d'un côté puis de l'autre. Les deux conclusions que l'on tire de cet enseignement sont que, d'une part, on ne tiendra pas compte des mesures trop près du bord et on supposera que le profil de température a la même allure que un peu plus loin, et que, d'autre part, les thermocouples fixes de régulation seront insérés par le côté opposé de l'endroit où ils mesurent la température - le chemin le plus long étant le meilleur.

Une fois un profil isotherme bien établi, on décale de manière symétrique les consignes de température pour les deux bobinages résistifs situés aux extrémités du four, augmentant l'une (côté chaud) et diminuant l'autre (côté froid). Après quelques retouches et quelques tracés de profils de température, on arrive à établir un gradient thermique constant pouvant atteindre des valeurs de 200°C/m avec une précision en température supérieure au dixième de degré et une excellente reproductibilité.

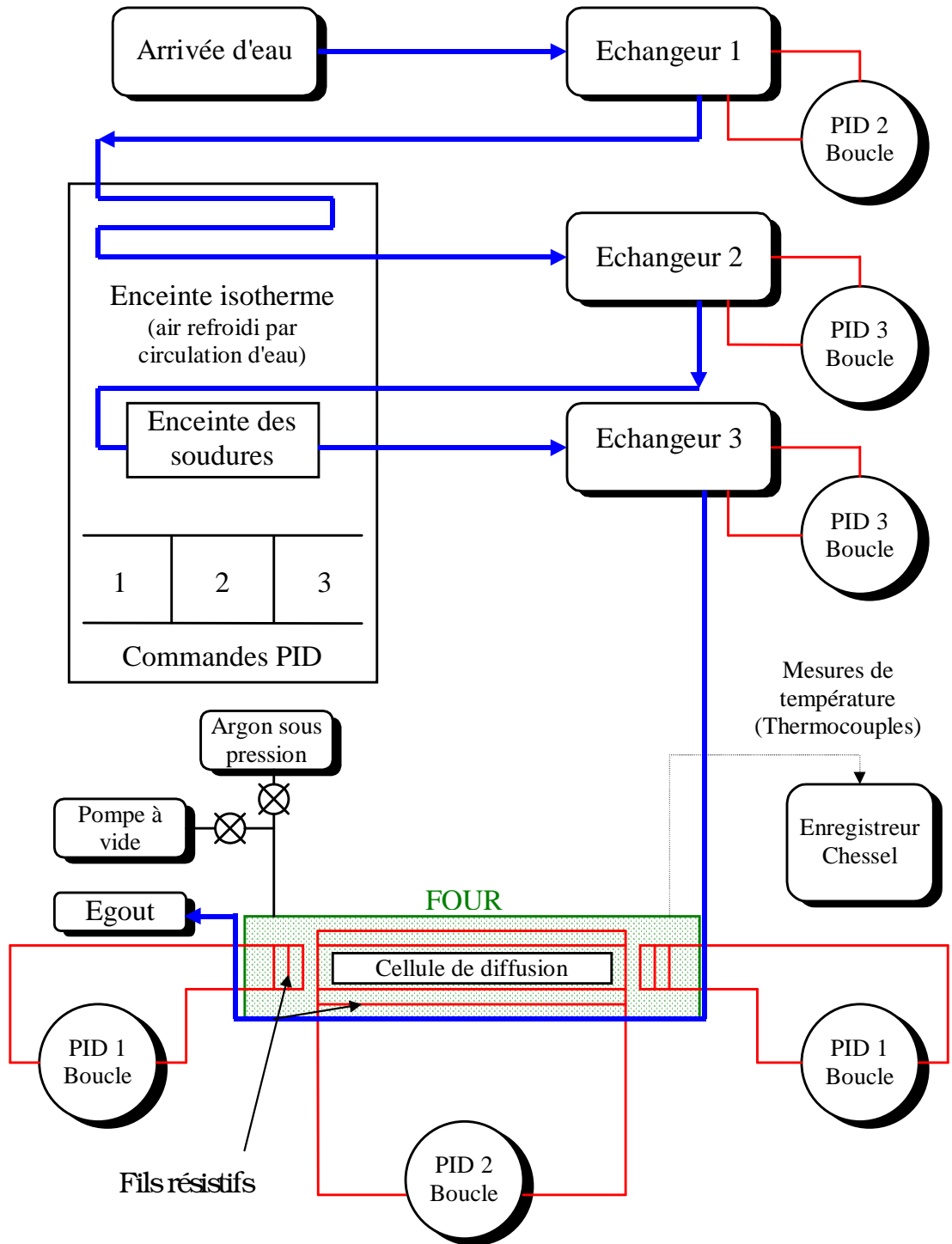


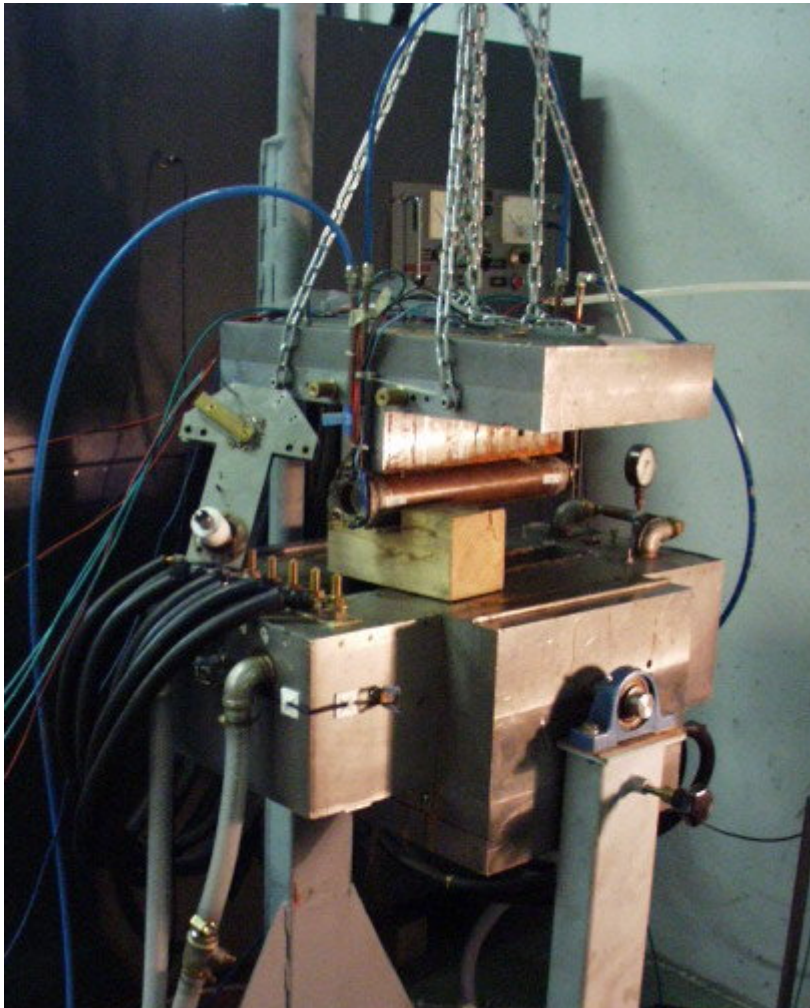
Figure 3.4 : Synoptique présentant le système de régulation de la température dans Euridice I (issu de Leroux (1997)).

1.4 Un champ magnétique homogène

Le champ magnétique utilisé pour les expériences Euridice I est produit par un électroaimant existant depuis longtemps au Madylam. Il est constitué de deux bobinages classiques reliés par un circuit ferromagnétique coupé d'un entrefer de 18 cm. Son bâti est muni de deux axes de rotation, on peut ainsi le positionner de la manière désirée. L'ensemble four/cellule est suspendu à des bras articulés fixés au bâti. Des *silent-blocks* protègent cet ensemble des vibrations; il est positionné dans l'entrefer à l'aide de cales d'épaisseur pour s'assurer de l'orthogonalité du champ magnétique et de la cellule.

Le champ magnétique obtenu varie de 0 à 0.75T. Il a été étalonné récemment à deux reprises (Davoust (1996) et Leroux (1997)). Leroux (1997) indique une uniformité meilleure que 0.7% le long d'un tube capillaire, et 0.55% entre deux capillaires distants de 22 mm. A l'échelle de la section d'un capillaire de diamètre 2mm, elle peut donc être estimée à 0.05%. L'intensité fournie par le générateur de courant continu est réglée à $\pm 1\text{mA}$ près et l'on connaît donc le champ à $\pm 0.4 \cdot 10^{-4}\text{T}$ près. Comme remarqué par Davoust (1996) la stabilité dans le temps est irréprochable. A chaque expérience, l'horizontalité de l'aimant, et donc la verticalité du champ, est vérifiée à l'aide d'un niveau à bulle de précision.

2. EURIDICE II



2.1 Présentation générale

Euridice II est un dispositif de deuxième génération, développé après un an de thèse environ. Cette partie ne décrit par conséquent que les différences majeures du dispositif par rapport à son prédécesseur, Euridice I. Alors qu'Euridice I vise à étudier l'effet d'une convection thermique imposée sur le transport de soluté, Euridice II s'intéresse au contraire à la convection d'origine solutale inhérente aux expériences de diffusion en capillaire horizontal; on y travaille dans des conditions isothermes. Bien que ces conditions soient faciles à établir dans Euridice I, la construction d'un nouveau dispositif a été nécessaire pour effectuer des expériences sous plus fort champ magnétique. L'objectif étant d'approcher 2.5T, il était impératif de réduire l'encombrement de l'ensemble au minimum, et de l'insérer dans l'entrefer d'un aimant construit sur mesure. La recherche d'un compromis entre précision mécanique et qualité de la thermique d'une part et encombrement d'autre part s'est donc imposée.

Un deuxième objectif a en même temps été fixé : avoir accès à une plus grande gamme de températures. D'une part l'exploration de la dépendance du coefficient de diffusion avec la température pour les matériaux déjà utilisés (fondant à moins de 250°C) serait alors accessible. D'autre part, la possibilité de démontrer la méthode sur des alliages à connotation plus industrielle, tels que les Aluminium-Nickel étudiés lors de la mission FOTON 12 (Garandet *et al* (2001)), serait offerte.

L'ensemble four/cellule et l'aimant ont donc été dessinés puis fabriqués simultanément. Le coût de cet ensemble a été réduit autant que possible, de manière à consacrer la majeure partie du budget aux expériences elles-mêmes. Un vieux générateur de courant continu pouvant fournir 4000 ampères sous 20 volts étant disponible au laboratoire, l'électroaimant a été dimensionné en fonction de ce dernier.

2.2 Un champ magnétique élevé et homogène.

Le cahier des charges de cet électroaimant est clair : obtenir un champ uniforme proche de 2.5T dans un entrefer de 7 cm et un volume magnétisé de l'ordre de $7 \times 7 \times 40 \text{ cm}^3$, avec au plus 100 kW de puissance électrique. La difficulté de remplir ce cahier des charges est, elle aussi, très claire : le fer, permettant de canaliser le flux des électroaimants dans leur circuit ferromagnétique sature aux alentours de 2 T (à 1.8 T, la perméabilité du fer pur est d'à peu près 100 U.S.I., contre 4000 à 0.75 T). La moindre augmentation de champ lorsqu'on atteint ces valeurs devient très coûteuse en terme de puissance électrique; de forts courants sont alors nécessaires et l'extraction de la chaleur dégagée par effet Joule nuit à la compacité du bobinage. De plus, puisque le flux magnétique est moins bien canalisé par le circuit ferromagnétique il est plus difficile de créer un champ homogène. Notons aussi que l'utilisation d'un solénoïde supraconducteur présente un coût élevé (à l'achat et à l'utilisation), la nécessité d'une installation cryogénique et des inconvénients en matière d'homogénéité du champ. La possibilité d'effectuer des expériences dans des aimants du Laboratoire de Champs Magnétiques Intense, à Grenoble, a aussi été écartée car il est difficile d'obtenir des « fenêtres » de champs dépassant 24 heures sans interruption.

La technique utilisée pour réaliser notre aimant est de type bobine de Bitter (non supraconducteur). Le bobinage est réalisé par des plaques en cuivre d'épaisseur 2mm, largeur 20cm (voir figure 3.5). Ces plaques en cuivre, au nombre de 68, sont brasées à l'étain bord à bord et empilées les unes sur les autres pour créer une sorte de solénoïde. Leur forme est rectangulaire pour offrir un entrefer compatible avec la mise en place de la cellule et de son four. Entre chaque plaque une feuille d'isolant de 100µm d'épaisseur évite le contact électrique. Avec un générateur 20V, 4000 A, on réalise ainsi 280 000 Ampère-Tour. L'ensemble des plaques, percé de 140 trous ($\phi 2\text{mm}$) autorisant la circulation d'eau, est implanté dans une boîte étanche pour assurer le refroidissement de l'ensemble; lorsqu'on crée l'empilement, ces trous forment des canaux le traversant de part en part.

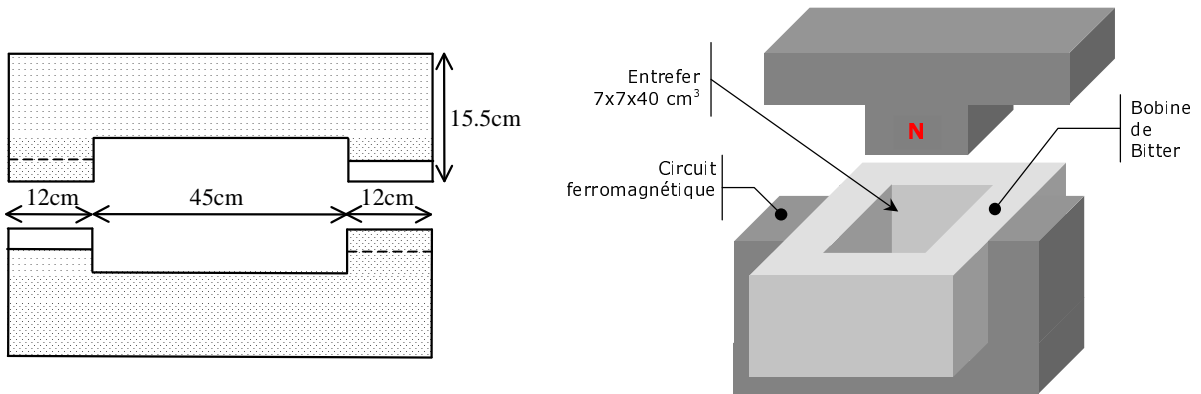


Figure 3.5 : A gauche : deux plaques de cuivre seront soudées sur une extrémité pour constituer une spire. A droite : vue globale de l'électroaimant, circuit ferromagnétique ouvert.

Le flux magnétique est canalisé autour des deux grands côtés de la boîte grâce à un double circuit ferromagnétique en fer doux (voir figure 3.5). Deux pièces polaires concentrent ce flux vers l'entrefer de 7 cm, au centre de la bobine. Ceci est une différence par rapport à l'ancien électroaimant où le circuit ferromagnétique ne se referme que sur un grand côté du bobinage, laissant l'accès à l'entrefer par l'autre côté; ceci permet, à flux fixé, de diviser par deux les valeurs d'induction magnétique dans le fer. L'inconvénient de cette solution technique est que l'accès à l'entrefer est presque entièrement obstrué par le circuit ferromagnétique. Tant que le fer n'a pas atteint la saturation (1.5 T), une puissance de quelques kilowatts suffit à créer le champ magnétique nécessaire (pour un champ de 0.75 T, 2kW sont nécessaires contre 30kW dans l'aimant précédant). Lorsque l'induction dans l'entrefer atteint des valeurs plus élevées, les pièces polaires du circuit ferromagnétique saturent et perdent leur perméabilité. La majeure partie du circuit ferromagnétique reste pourtant très efficace car l'induction y vaut la moitié de l'induction aux pôles.

La géométrie du bobinage a été optimisée à l'aide de simulations numériques 3D sur flux-expertTM, alors que l'ensemble bobinage/circuit ferromagnétique a été optimisé par des simulations numériques 2D sur MagSolve⁵.

Ainsi le concept de cet aimant est à la fois classique et original. Il est classique dans la mesure où la technique des plaques Bitter circulaires est utilisée dans tous les champs magnétiques intenses (la partie supraconductrice n'apporte qu'un champ d'appoint). La géométrie rectangulaire est par contre originale ainsi que la jonction électrique par brasage : traditionnellement le contact électrique se fait par simple pression, ce qui induit des résistances de contact nettement supérieures et vieillit certainement moins bien. Enfin, le circuit en fer doux n'est pas utilisé dans les bobines de Bitter 'traditionnelles'. Il nous apporte une importante économie d'énergie, un fort gain en homogénéité et a le mérite de lisser les fluctuations de haute fréquence présentes dans le courant électrique d'alimentation (produit par hachage).

L'ensemble, pesant près d'une tonne, est fixé sur un bâti par deux paliers de manière à autoriser toutes les inclinaisons de champ magnétique possible. Une potence munie d'un treuil permet de soulever la partie supérieure du circuit ferromagnétique, sur laquelle le four est fixé, ouvrant ainsi accès à l'entrefer. Lorsque le circuit est fermé le seul accès à l'entrefer se fait par deux jours de 5x7cm², de part et d'autre de la pièce polaire.

⁵ logiciel gratuit d'élément-finis, développé et téléchargeable à l'université Irlandaise *University College Dublin*.

La figure 3.6 montre les mesures d'induction effectuées dans l'aimant, pour deux valeurs moyennes de champ magnétique. L'induction à l'emplacement d'un tube capillaire est légèrement plus élevée que celle au centre de l'entrefer, car le flux magnétique se concentre à l'approche des pôles. L'homogénéité le long d'un tube (long de 18 cm), pour une induction élevée (2.15 T) est de 3% ; pour des inductions plus faibles elle devient sensiblement meilleure. En valeur de pointe, des inductions de 2.3T ont été atteintes avec 3800A. Il est, toutefois, dans l'état actuel des choses, impossible de maintenir ces valeurs pendant plus de quelques secondes car le refroidissement nécessite des pressions supérieures aux pressions acceptables par le système d'étanchéité.

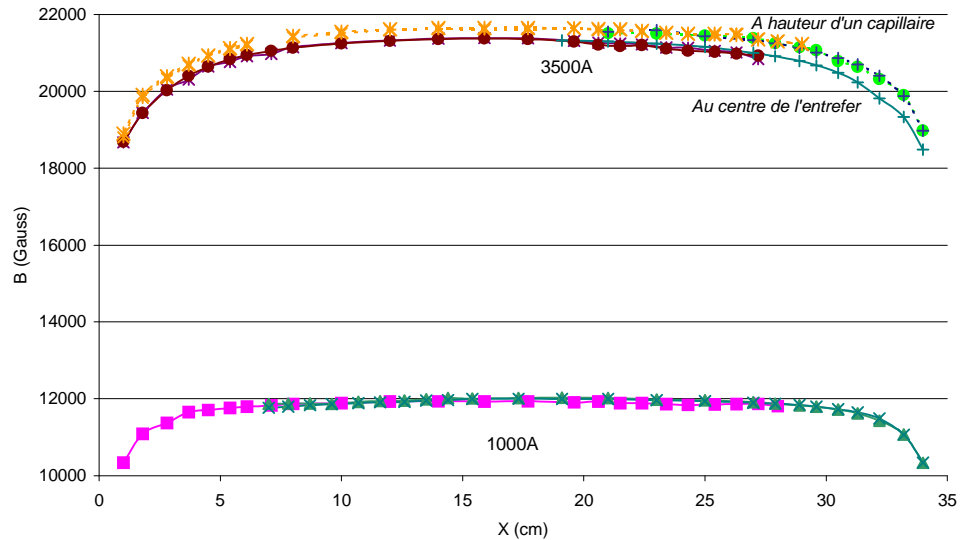


Figure 3.6 : Composante verticale du champ magnétique mesurée dans l'électroaimant.

Remarquons enfin que plusieurs modifications mineures permettraient d'améliorer de manière notable les performances de cet aimant. D'une part, l'établissement d'une meilleure étanchéité s'impose pour améliorer le refroidissement et donc d'admettre les valeurs de courants importants dont on dispose. D'autre part, le matériau utilisé actuellement dans le circuit ferromagnétique est du fer pur ARMCO™; remplacer les parties les plus saturées par un alliage Fer-Cobalt présentant de meilleures propriétés de saturation permettrait un gain significatif (0.1 ou 0.2T) en induction maximale et en homogénéité du champ.

2.3 Particularités d' Euridice II

Les différences entre Euridice II et Euridice I sont liées à la compacité d'Euridice II et à son confinement dans l'entrefer d'un aimant auquel l'accès est difficile. Avec un diamètre extérieur de 65 mm et une longueur de 450 mm contre ϕ 120mmx800mm pour Euridice I, on peut considérer que le gain en volume est de 83%. Au lieu d'être suspendu par des bras fixés au portique, le four se visse directement sur le circuit ferromagnétique. La mise en rotation des disques de la cellule se fait toujours par un axe central, mais sa commande est déportée à l'extérieur de l'entrefer par une courroie crantée; les diamètres des poulies utilisées sont dans un rapport deux, d'où un positionnement angulaire précis.

Lorsque le four et la cellule sont descendus dans l'aimant, l'accès latéral ne permet pas le passage d'une tige de centrage. On ne l'utilise donc que lors de l'insertion de la cellule dans le four pour s'assurer de l'alignement initial des capillaires. Elle est retirée après que le four ait été fermé et fixé sur le fer de l'électro-aimant. L'indexation précise de la poulie permet d'éviter une rotation malencontreuse de l'arbre dans les opérations qui suivent. La précision du mécanisme a bien entendu été testée hors de l'électroaimant, en passant la tige de centrage de part en part de la cellule à chaque étape du protocole.

La commande d'ouverture/fermeture des réservoirs est séparée de celle des disques de la cellule; un tube qui dépasse de l'entrefer sert à la fois de levier pour réaliser ces opérations et

d'amenée de gaz pour le four (pompage et injection d'Argon). Ce système est situé à l'autre extrémité du dispositif que la commande par poulie.

Dans Euridice II la diffusion s'effectue dans deux capillaires seulement, le côté riche en soluté étant le même dans chacun des deux. Ils sont constitués d'un empilement de 30 disques de 6mm d'épaisseur (soit 18 cm de longueur). Deux diamètres de base sont utilisés dans les expériences relatées ici : $\phi 2\text{mm}$ et $\phi 1.5\text{mm}$. Ces deux canaux sont positionnés sur un plan vertical au milieu de l'entrefer. Il s'agit de la zone où le champ est purement vertical. Le champ magnétique y étant le plus homogène et leur position étant symétrique, on est ainsi assuré que les deux capillaires «voient» le même champ magnétique.

Suite à la rupture d'un pion d'indexation sur le fourreau graphite, l'isolement d'une parcelle de métal liquide en début d'expérience est impossible; la réparation est délicate et ne paraît pas nécessaire car quatre demi-capillaires ne sont pas utilisés dans l'étape de diffusion et constituent donc une excellente mémoire de la composition initiale.

Du point de vue thermique, l'enveloppe extérieure du four est ici en cuivre : bien que moins rigide que l'inox, ce matériau présente l'intérêt d'homogénéiser le champ de température à la surface du four et donc les pertes radiales; il est ainsi plus facile d'obtenir une isotherme au centre du four. Contrairement à Euridice I, cette enveloppe n'est parcourue par aucun système de refroidissement, pour des raisons d'encombrement.

Le problème de conduction le long des thermocouples a été réduit en implantant des thermocouples de diamètre 0.5 mm. A la différence d'Euridice I, leur soudure froide n'est pas déportée dans une boîte froide, mais compensée de manière interne par les PID. De plus l'implantation du dispositif n'est plus dans la «salle mercure» mais dans le hall technique du laboratoire. Bien que les variations de température ambiante ne soient pas inquiétantes, l'environnement électromagnétique est riche en moyennes et hautes fréquences du fait de l'activité «induction» du laboratoire. Le blindage des chaînes de mesure a donc été soigné et un transformateur d'isolement protège l'enregistreur Chessel et les régulateurs PID des parasites présents sur le réseau 220V.

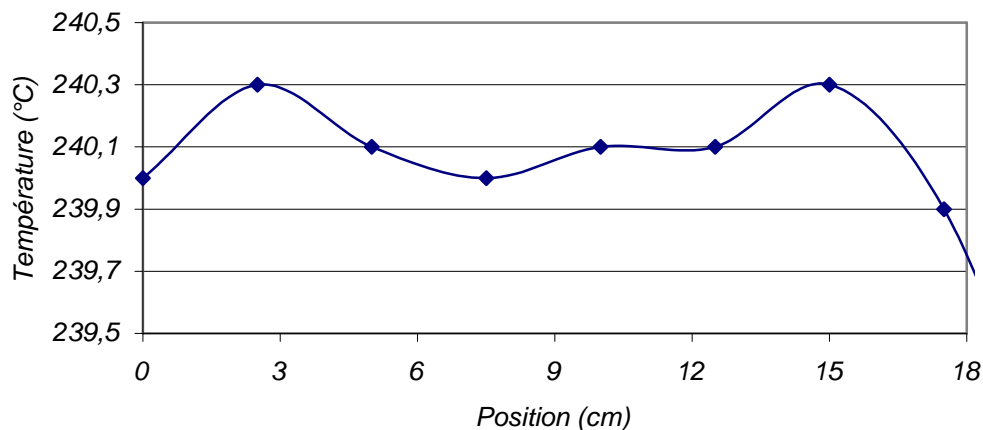


Figure 3.7: Profil typique de température dans Euridice II.

Le fait que le four soit plus court que celui d'Euridice I se répercute sur la thermique : l'établissement d'une température isotherme sur la longueur (18 cm) des capillaires y est plus délicat. La nécessité de rejoindre la température ambiante en quelques centimètres crée en effet un fort gradient de température que l'on commence à sentir près des extrémités des capillaires. Les écarts de températures le long d'un tube restent toutefois inférieurs à 5 dixièmes de degrés. Un profil typique de température est tracé sur la figure 3.7. Un peu moins performante que pour Euridice I, la thermique de ce four pourrait, si le besoin s'en faisait sentir, être améliorée en augmentant la température de l'eau refroidissant les extrémités de la cellule et en refroidissant l'enveloppe extérieure. La puissance nécessaire au maintien d'une isotherme à 275°C dans le four est d'environ 75W.

3. ELABORATION DES CHARGES

Lors d'une expérience de diffusion, le profil de concentration initial est sensé suivre une marche d'escalier, l'homogénéité de l'alliage de départ est une donnée importante quant à la précision de l'expérience. Ceci est d'autant plus vrai quand la convection solutale est un mécanisme important : toute hétérogénéité de composition crée localement un transport convectif indésirable. La reproductibilité de la composition des charges de départ est aussi très importante, puisque les vitesses dans le fluide au cours de l'expérience lui sont directement proportionnelles. Notons que les premières expériences sur le couple Sn/SnBi (0.5%at) effectuées sur Euridice I avant cette thèse ont souffert de problèmes dus à la mauvaise homogénéité de la charge initiale. Depuis, comme signalé plus haut, une fois le métal fondu, une période d'homogénéisation est respectée avant chaque expérience. En outre, un soin particulier est porté à l'élaboration des charges solides.

L'étain utilisé comme base de l'alliage a une pureté de 5N, soit une composition garantie d'au moins 99.999% d'étain. L'élaboration d'une assez grande quantité d'alliage en une seule fois (autour de 300g) permet un dosage précis des constituants, dont la fraction massique est ici de l'ordre de 1%. De plus la possibilité de faire plusieurs expériences à partir d'une même coulée assure d'avoir sensiblement la même composition d'une expérience à l'autre. Un dispositif spécifique a été réalisé pour élaborer des charges cylindriques longues de 1 m et de diamètre 7mm. Ce dispositif est représenté sur la figure 3.8. Il s'agit d'une enceinte en verre dans laquelle un tube de quartz peut être glissé verticalement, l'ensemble étant étanche. Un creuset en quartz contient les métaux initiaux, préalablement nettoyés à l'alcool. Ils sont fondus par induction dans une atmosphère neutre (argon). Plusieurs minutes sont attendues après la fusion des métaux pour laisser le mélange s'homogénéiser sous l'effet du brassage électromagnétique et de la convection naturelle. Le vide est ensuite fait dans l'enceinte et dans le tube de quartz. On descend alors le tube de manière à ce que son extrémité inférieure baigne dans le métal liquide. Lorsqu'une légère pression d'Argon est imposée dans l'enceinte, le métal liquide monte dans le tube qu'il remplit en une ou deux secondes. Une boîte à eau couissant sur ce tube de quartz permet aussitôt de tremper l'alliage. L'analyse par ICP (voir chapitre 5) de plusieurs morceaux prélevés le long d'une charge ainsi obtenue révèle une homogénéité à 4% près, alors que ces mesures ont un intervalle de tolérance de 3%. Ce dispositif est donc particulièrement efficace aussi bien en matière de temps (on peut réaliser plusieurs charges dans la même journée) qu'en terme de composition.

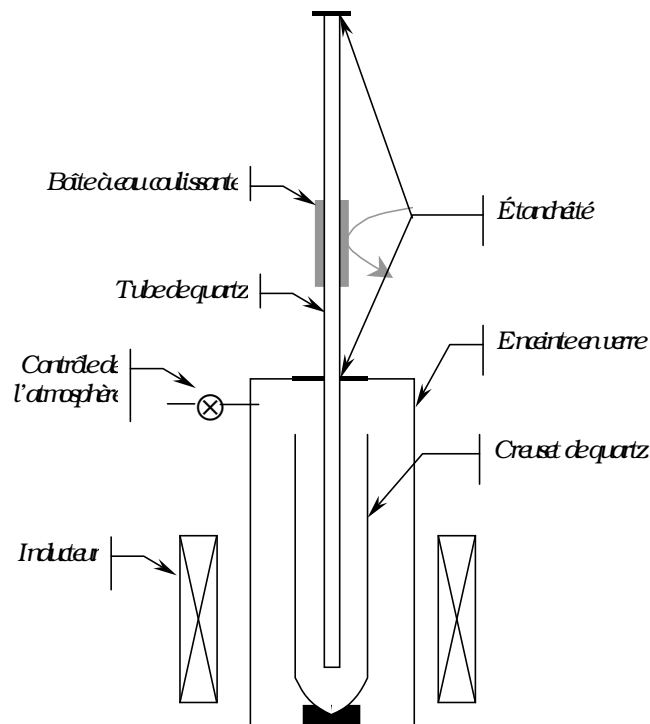


Figure 3.8 : Dispositif d'élaboration des charges métalliques pour Euridice.

4. CONCLUSION

Chacun des deux dispositifs Euridice I et II, sur lesquels s'appuie l'étude expérimentale présentée dans ce mémoire, est doté d'une grande précision mécanique. L'utilisation d'une tige de centrage pour s'assurer de l'alignement des disques formant les capillaires est une innovation dans ce domaine.

Le four d'Euridice I, développé avant cette thèse, présente une thermique performante, qui permet d'établir un gradient axial de température uniforme le long des tubes capillaires. La valeur du champ magnétique utilisé avec ce dispositif est limitée à 0.75T (pour ce qui est du matériel disponible au Madylam); pour des capillaires de 2mm, le nombre de Hartmann maximal est donc limité à 55. Euridice II se démarque principalement par ses bonnes performances en terme d'uniformité de champ magnétique à des valeurs assez élevées ($2T \Rightarrow Ha \sim 150$); son four est conçu pour établir une température uniforme à l'échelle des capillaires, plutôt qu'un gradient de température.

Une autre particularité de ces dispositifs est l'usage d'une céramique usinable électriquement isolante pour réaliser les tubes capillaires contenant le métal liquide. A l'heure actuelle, ce matériau n'a été utilisé que dans les deux cellules du Madylam (Euridice I et II); l'intérêt suscité par notre programme au niveau Européen, a eu pour conséquence la planification d'expériences spatiales dans des cellules en C902. Ces expériences prévues pour 2002 lors de la mission FOTON 13 permettront de vérifier que l'utilisation de graphite ou de C902 est indifférente en l'absence de champ magnétique.

Le troisième dispositif présenté dans ce chapitre est destiné à l'élaboration des charges utilisées dans Euridice I et II. Le contrôle de la composition des charges de départ est une des clefs pour la réussite d'une expérience de diffusion. Ce dispositif permet d'élaborer rapidement des charges de composition homogène et reproductible.

Chapitre 4

Le dépouillement d'un profil de diffusion et ses incertitudes.

Les résultats expérimentaux des expériences en cellule de cisaillement se présentent tout d'abord sous la forme d'échantillons métalliques issus de la cellule de cisaillement. Ces échantillons sont ensuite analysés pour déterminer leur teneur moyenne en soluté. Le passage des valeurs obtenues par cette analyse chimique (au nombre d'une trentaine par tube capillaire pour Euridice I et II) à une valeur de diffusivité vraie, D , et à son incertitude est présenté dans ce chapitre. Ce problème n'est pas particulier à la méthode MHD, mais concerne aussi les méthodes classiques, au sol ou dans l'espace. Il est donc traité de manière générale, des extensions concernant notre cas étant faites quand cela est possible.

1. POSITION DU PROBLEME.

Pour obtenir une mesure de diffusivité vraie à partir d'une série d'expériences de diffusion sous champ magnétique, deux approches sont possibles, toutes deux basées sur le modèle de diffusivité effective présenté au chapitre 2. La première consiste à analyser chaque profil expérimental de concentration séparément et d'en tirer un coefficient apparent de diffusion $D_{app}(B,t)$ par capillaire et par expérience. On analyse ensuite l'ensemble des coefficients $D_{app}(B,t)$, et on en déduit une mesure, D , de la diffusivité vraie, correspondant concrètement à la limite des $D_{app}(B,t)$ quand B tend vers l'infini. La seconde consiste à analyser d'un coup tous les profils de concentration pour un même alliage en incluant les paramètres B et t pour en tirer la mesure de diffusivité vraie, sans passer par la définition de coefficients apparents.

En ce qui concerne le cas d'une convection solutale, la différence des deux approches est évidente car l'introduction de D_{app} dans le modèle nécessite de faire une approximation quand à la forme du profil (chapitre 2) : on suppose abusivement qu'il suit une fonction d'erreur. Dans le cas d'une convection thermique prépondérante, cette différence est moins claire car on n'introduit pas de nouveaux paramètres dans le modèle, puisque le profil y est réellement censé suivre une fonction d'erreur. Il s'agit alors uniquement d'une différence de procédure.

La méthode utilisant l'intermédiaire de D_{app} a l'avantage de permettre une représentation aisée des résultats, elle a donc été privilégiée dans le présent travail, visant avant tout à comprendre et à tester les phénomènes liés au freinage électromagnétique. Comme présenté au chapitre 2, elle permet notamment, dans le cas thermique, de faire apparaître clairement une limitation du modèle: en présence de convection solutale résiduelle, ce qui est inévitable expérimentalement, on obtient deux droites $D_{app} = f(B^4)$ au lieu d'une seule. Elle offre de plus à l'expérimentateur la possibilité de vérifier *de visu* que la loi $D_{app}(B)$ est qualitativement bien vérifiée par ses points expérimentaux. L'autre méthode offre quant à elle un accès plus direct à D et à son incertitude. Analyser d'un bloc un grand nombre de points expérimentaux permet d'asseoir une approche statistique.

Ce chapitre a pour but de présenter brièvement les méthodes utilisées pour l'extraction des coefficients $D_{app}(B,t)$ et D ainsi que leur incertitude. On aura ainsi à la fois une justification des barres d'erreurs accompagnant les résultats expérimentaux du chapitre suivant mais surtout une évaluation de la méthode de mesure développée durant cette thèse. Les considérations que nous allons faire sur la mesure des coefficients intermédiaires $D_{app}(B,t)$ sont directement applicables aux procédés classiques de mesure de diffusion et concernent donc de nombreux résultats expérimentaux, en microgravité ou au sol. C'est pourquoi ce point est d'abord abordé sous une forme suffisamment générale pour être transposable à d'autres dispositifs qu'Euridice I et II. Un exemple concret d'intervalle de tolérance est ensuite donné par l'application aux points expérimentaux obtenus sur Euridice. Cette quantification justifie selon nous d'anticiper un peu

sur l'exposé des résultats expérimentaux, dans le chapitre suivant. Le seul pré-requis nécessaire à une bonne compréhension de ce chapitre est que deux alliages différents ont été utilisés :

- l'alliage SnIn (1%W) permet de se placer, sur Euridice I, dans le cas d'une convection thermique dominante par rapport à la convection solutale,
- l'alliage SnBi (1%W) permet au contraire de se placer dans le cas d'une forte convection solutale ; ces expériences ont été faites sans gradient de température.

Les causes d'incertitude, pour Euridice comme pour tout dispositif expérimental, sont multiples. Pour les expériences Euridice, la teneur moyenne en impureté de chaque échantillon est obtenue par ICP (*Inductively Coupled Plasma*), cette méthode est donc présentée dans la partie 3.1. Son incertitude en ce qui concerne l'analyse de nos échantillons y est estimée. Il s'agit là d'une donnée importante de la mesure de diffusivité : c'est la principale source d'erreur et elle donne une limite inférieure à la précision que l'on peut obtenir sur le coefficient de diffusion apparent, D_{app} . La répercussion de cette erreur de mesure de concentration sur la mesure du coefficient de diffusion est assez complexe : il s'agit de passer d'une trentaine de points dont l'incertitude est plus ou moins bien connue à l'incertitude sur un paramètre, D_{app} , déterminé par un ajustement avec une fonction non linéaire (*erf*). Un décalage éventuel entre l'origine du profil de concentration et le milieu du tube capillaire est considéré comme une erreur systématique, on en tient compte dans le programme d'extraction de D_{app} décrit ci-dessous.

D'autres causes d'erreur sont possibles:

- L'erreur sur la valeur du champ magnétique est négligée lors du passage d'une série $D_{app}(B)$ au coefficient D . Les électro-aimants utilisés ici ont en effet été étalonnés (voir chapitre 3).
- L'erreur de condition initiale a deux origines difficiles à dissocier en pratique. La première est le transport par convection dû au cisaillement initial qui fait l'objet d'articles récents (Arnold and Mathiessen (1995), Mathiessen *et al* (1999), Griesche *et al* (1998), Griesche *et al* (2000)). La deuxième, dans le cas de notre méthode basée sur le modèle de diffusivité effective, est l'écart entre le transport réel avant que le modèle soit valide et celui qu'on prend en compte par ce modèle. *A priori* ces deux erreurs mènent à une surestimation systématique du coefficient de diffusion, que l'on minimise en effectuant des expériences les plus longues possibles. S'il est clair que la première devient négligeable pour les expériences dont la durée t vérifie $t \gg H^2/D$, la seconde nécessiterait une étude plus approfondie.
- Les hétérogénéités du profil initial peuvent induire des erreurs sur le coefficient de diffusion. Les gradients de concentration à l'échelle globale peuvent en principe être décelés par le test de Boltzmann-Matano décrit dans la partie 2.2. et être pris en compte lors de l'ajustement du profil de concentration avec une solution de l'équation de diffusion. Dans les expériences présentées dans cette thèse, les hétérogénéités de concentration sont inférieures à l'incertitude d'analyse chimique, grâce au dispositif d'élaboration des charges présenté au chapitre 3 et au temps laissé au fluide pour s'homogénéiser avant le remplissage des capillaires.
- La courbure du profil en fonction d'erreur crée une erreur systématique lorsque l'on mesure la concentration moyenne d'une section de capillaire. On suppose que la valeur obtenue est la concentration au centre de ce segment: cela serait juste si le profil était purement linéaire. Müller-Vogt et Köbler (1998) calculent l'erreur introduite par cet effet de courbure sur la mesure de concentration. Puisqu'ici elle reste inférieure à l'incertitude d'analyse chimique cette correction n'a pas été faite, ce qui évite un alourdissement certain de la procédure d'analyse des profils de concentration.
- La température nominale de l'expérience est bien entendue connue avec une certaine incertitude; une erreur systématique comprise entre 5°C et 10°C est possible lorsqu'on utilise un thermocouple sans l'avoir calibré au préalable. Ainsi, même si l'on mesurait exactement un coefficient de diffusion, une erreur serait

commise dès que l'on utiliserait ce coefficient affecté à la température nominale de l'expérience. Prenons l'exemple d'une diffusivité valant $2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ à 300°C . Suivant une loi en $k\theta^2$, une erreur de 10°C sur la température nominale équivaut alors à une erreur de 3.5% sur la valeur mesurée. Il convient donc d'étalonner avec précision le moyen de mesure de la température nominale, et de s'assurer que le point auquel on mesure cette température est le plus proche possible du capillaire contenant le métal liquide. Il est ainsi possible de rendre ce type d'erreur bien inférieur à l'erreur liée à l'incertitude d'analyse chimique.

- La procédure d'ajustement du profil de concentration expérimental et de la solution de l'équation de diffusion est fait numériquement. Les erreurs d'arrondi et de tabulation de la fonction lors de cette procédure ne sont donc, en principe, pas à exclure. Ces erreurs sont toutefois très petites devant les erreurs considérées dans ce chapitre. Il a été vérifié que, pour un profil de diffusion donné, plusieurs équipes Européennes (la nôtre et celles des professeurs Frohberg et Müller-Vogt en Allemagne) obtenaient le même coefficient de diffusion, bien que chacune utilise un programme différent.

Finalement, seule la répercussion de l'incertitude d'analyse chimique sur la mesure de D sera étudiée ici. Des expériences à des durées de l'ordre de H^2/D sont par ailleurs prévues pour mieux quantifier le problème de l'écart de condition initiale.

Les notions de barres d'erreur et d'incertitude sont bien souvent mal définies et des ambiguïtés peuvent apparaître lorsqu'on compare les résultats de différents auteurs. Une mesure peut être perçue comme une réalisation d'une variable aléatoire M que l'on décrit par sa moyenne, m_M et son écart type, σ_M . La convention choisie dans ce mémoire est de toujours considérer des intervalle à $\pm 2\sigma_M$. L'incertitude sera notée $\delta_M = 2\sigma_M$, et la mesure sera m_M . Dans le cas où la variable aléatoire est gaussienne, le risque d'obtenir une mesure en dehors de cet intervalle de tolérance est inférieur à 5%. Rappelons que dans le cas d'un intervalle à $\pm\sigma$, il atteint presque 32 %.

2. PROGRAMME D'EXTRACTION DE D_{APP} .

2.1 Ajustement d'un profil expérimental et d'un profil théorique.

Lors d'une expérience de diffusion sur Euridice I et II, chaque canal de la cellule fournit un profil de concentration comptant une trentaine de points $C_{exp}^i = C_{exp}(x_i)$. On en tire le coefficient apparent de diffusion à l'aide d'un programme écrit sous Matlab. Il utilise la méthode de minimisation du khi2, où l'écart entre points expérimentaux et profil théorique $C_{th}^i = C_{th}(x_i)$ est mesuré par :

$$\chi^2 = \sum \left(\frac{C_{exp}^i - C_{th}^i}{\sigma_i} \right)^2 \quad \text{avec ici } \forall i, \sigma_i = 1. \quad (4.1)$$

Dans cette somme, la pondération par σ_i permet de tenir compte de l'incertitude sur C_{exp}^i : on accorde une moindre importance aux points sur lesquels porte une incertitude plus grande. En théorie, σ_i^2 doit être égal à la variance de la variable aléatoire C_{exp}^i ; en pratique, on utilise pour σ_i^2 une estimation de cette variance. Dans le programme décrit ici, les σ_i ont été choisis tous égaux à 1, ce qui revient à faire l'hypothèse d'une incertitude constante sur les C_{exp}^i . On verra au paragraphe 3.4 que l'hypothèse d'une incertitude absolue décrit en effet assez bien les mesures par ICP obtenues sur Euridice.

Le modèle utilisé pour décrire les profils de concentration comporte 3 paramètres : la diffusivité apparente D_{app} , la concentration initiale de l'alliage C_{max} , et le décalage des abscisses⁶, x_0 . Pour chaque profil, un premier ajustement des paramètres est effectué pour minimiser χ^2 dans le cas d'une fonction d'erreur :

⁶ Ce dernier paramètre était absent du programme jusqu'à ce qu'au cours de la deuxième année de cette thèse, suite à une concertation entre les équipes de Grenoble, Karlsruhe et Berlin les procédures d'analyse

$$C_{th}(x, t) = \frac{C_{max}}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{x - x_0}{2\sqrt{D_{app}t}} \right) \right). \quad (4.2.)$$

Rappelons que les hypothèses menant à ce profil sont que sa forme initiale est un échelon entre 0 et C_{max} et que la diffusion a lieu dans un milieu infini. Dans le cas d'expériences où le profil s'étale jusqu'au extrémités de la cavité (en pratique $\sqrt{D(t)}^{1/2} \sim L$, la solution de diffusion dans un milieu confiné (Crank (1956)) peut alors être utilisée, réduite à un nombre suffisant n de termes :

$$C_{th}(x, t) = \frac{C_{max}}{2} \sum_{k=-n}^{+n} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{(x - x_0) - 2kL}{2\sqrt{D_{app}t}} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{(x - x_0) - (2k + 1)L}{2\sqrt{D_{app}t}} \right) \right]. \quad (4.3)$$

Le coefficient D_{app} obtenu est alors différent de celui obtenu avec la forme d'une simple fonction d'erreur et l'on vérifie que la valeur minimisée χ^2 est plus faible.

La minimisation de χ^2 a été faite à l'aide de la fonction *fmins* de Matlab (utilisant un algorithme de Nelder-Mead). Il a été vérifié que varier ses critères de convergence influait de manière négligeable sur le résultat. Deux résultats typiques sont représentés sur les figures 4.1 et 4.2, le premier a été obtenu sur un alliage SnIn (1% wt) en présence de convection thermique, le second sur un SnBi (1% wt) dans des conditions isothermes (la convection y est donc solutale).

2.2 Test de Boltzmann-Matano

Le test de Boltzmann-Matano (voir Crank (1956)), permet de calculer le coefficient de diffusion de manière locale le long du profil. Il a systématiquement été effectué. On l'obtient à partir de la réciproque du profil de concentration, $x(C)$, la diffusivité à l'endroit du profil où la concentration est C est donnée par :

$$D(C) = -\frac{1}{2t} \frac{\partial x}{\partial C} \int_0^C x(C') dC'. \quad (4.4)$$

La dérivée est ici estimée par un schéma au deuxième ordre et l'intégrale est calculée par la méthode des trapèzes. L'utilisation de ce test n'est que qualitative car la pente du profil tendant vers zéro aux bords du profil, le calcul de $\partial x / \partial C$ est fortement influencé par les petits écarts d'analyse chimique. La zone «utile» du profil de Boltzmann-Matano se réduit donc à sa partie centrale, sur une distance mal définie. Il permet toutefois de distinguer les cas où le coefficient de diffusion est constant le long du profil de ceux où il est variable, on peut alors annoncer avec certitude que la forme du profil n'est pas rigoureusement une fonction d'erreur.

La figure 4.1 permet de comparer qualitativement le résultat de ce test lorsqu'il est appliqué d'une part à un profil expérimental sur SnIn et d'autre part à une fonction d'erreur sur laquelle on a simulé des erreurs aléatoires de mesures de concentrations⁷. Les deux résultats sont similaires; on vérifie ainsi que lorsque la convection thermique est dominante, le profil de concentration suit bien une fonction d'erreur. Dans le cas où le profil de concentration suit la fonction de Maclean et Alboussière, le test de Boltzmann-Matano donne une parabole, dont le calcul est détaillé en annexe. La figure 4.2 permet de comparer cette parabole (en bas) au résultat du test appliqué à un profil expérimental SnBi (au milieu). Cette courbure du test de Boltzmann-Matano est la trace d'une convection solutale dominant le transport. Ces deux exemples illustrent le fait que le test de Boltzmann-Matano apporte une réelle information qualitative, tout en étant difficilement exploitable d'un point de vue quantitatif.

des profils soient homogénéisées. Par conséquent, les données publiées dans l'article Bottom et al (2001) sont légèrement différentes de celles présentées ici, recalculées en incluant x_0 . Son origine physique est discutée en annexe 8.

⁷ La méthode selon laquelle sont simulées ces erreurs est présentée dans la partie 3.2.

3. CAS OU LE PROFIL DE CONCENTRATION EST UNE FONCTION D'ERREUR.

Quand la diffusivité effective lors d'une expérience est constante le long du tube capillaire, et que la condition initiale est un échelon de concentration, le profil de concentration suit une fonction d'erreur. Ce modèle est donc pertinent dans les expériences où la convection est soit nulle, soit indépendante de la position le long du tube capillaire. Leur durée t doit de plus être suffisamment longue pour que d'éventuels écarts de condition initiale soient lissés, et suffisamment courte pour que l'hypothèse du milieu infini soit valide, soit $H^2/D \ll t < L^2/D$. On s'intéresse sous ces hypothèses à la propagation de l'incertitude de mesure des concentrations d'un ensemble de profils vers la mesure du coefficient de diffusion. Dans le cas d'expériences spatiales ou au sol en configuration verticale, on se limitera à l'incertitude sur le coefficient D_{app} issu de l'analyse d'un profil de concentration, en supposant qu'il n'y a pas eu de convection pendant l'expérience. Dans le cas d'expériences sous champ magnétique avec convection thermique on fera de plus une régression linéaire $D_{app}=f(B^{-4})$ en supposant que la convection solutale était négligeable lors de l'expérience. Nous verrons que cette dernière hypothèse peut être soutenue par une étude des valeurs de χ^2 obtenues après minimisation.

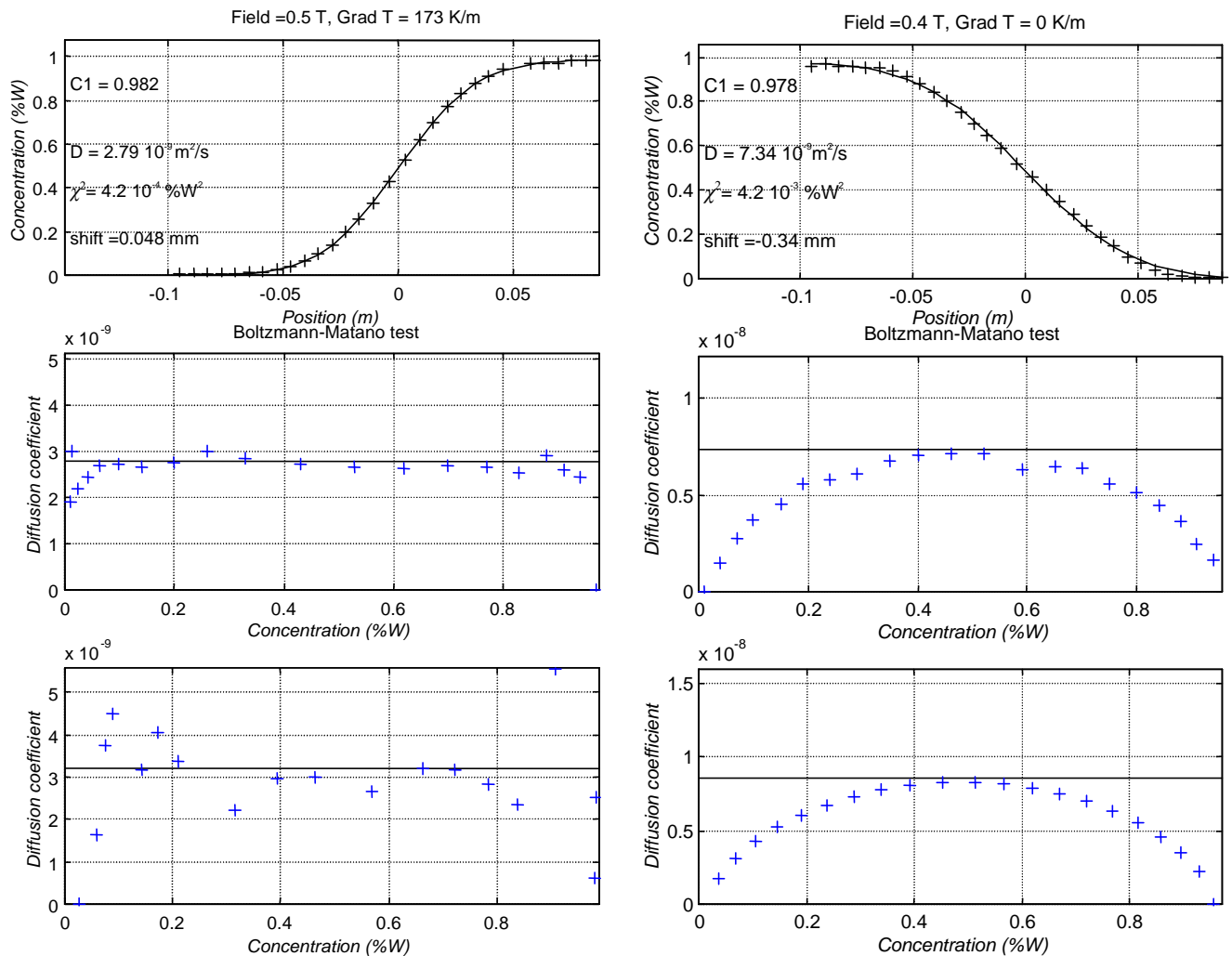


Figure 4.1 et 4.2 : Exemples de profils analysés dans le cas d'expériences sur SnIn (à gauche, figure 4.1) et SnBi (à droite, figure 4.2). De haut en bas, on trouve :

- un profil expérimental (+) et le profil théorique après ajustement,
- le test de Boltzmann-Matano appliqué à ce profil,
- le test de Boltzmann-Matano appliqué à une *erf* bruitée (à gauche) et à la fonction de Maclean et Alboussière (à droite).

3.1 Incertitude de mesure chimique.

Le travail présenté dans ce chapitre a pour but premier d'aider les expérimentateurs à se faire une idée de la précision qu'ils peuvent attendre d'une expérience future, et à en prévoir au mieux les paramètres. On peut toutefois utiliser ses résultats *a posteriori* pour estimer l'incertitude sur les valeurs de diffusivités données au chapitre 5.

Le point de départ d'une telle approche est d'estimer l'incertitude d'analyse chimique. La totalité des expériences effectuées pendant cette thèse a été analysée par ICP au Service Central d'Analyse du CNRS, à Vernaison (69), et par le même expérimentateur (M. Duteil, qui en est vivement remercié !). L'échantillon est d'abord pesé et dissout dans une solution acide, puis brûlé dans une torche à plasma. L'analyse du spectre ainsi obtenu permet de mesurer la composition de l'échantillon avec précision. La limite de détection est de 50 ppm pour les expériences sur Euridice I et 20 ppm pour celle d'Euridice II.

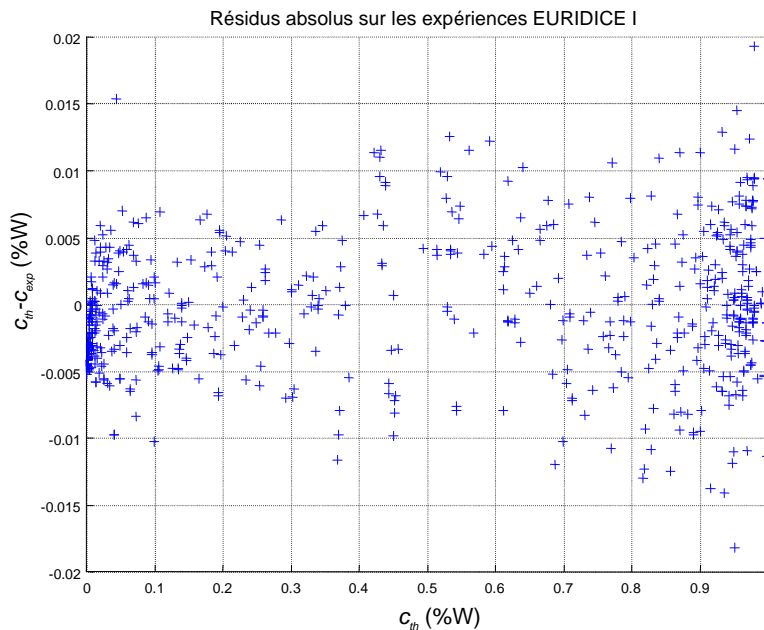


Figure 4.3 : Dispersion des mesures de teneur en indium autour des valeurs théoriques pour les expériences sur Euridice I.

Pour les expériences sur Euridice I, un total de 651 valeurs de teneur en indium ont été mesurées par cette méthode. Si l'on suppose que le profil de concentration suivait bien la fonction d'erreur obtenue après ajustement des paramètres selon la méthode de la section 3.1, on peut estimer l'allure de l'erreur d'analyse chimique à partir de la dispersion observée sur ces points. La figure 4.3 représente les résidus $C_{exp}^i - C_{th}^i$ pour toutes les expériences réussies⁸ sur SnIn pendant cette thèse. Bien que la dispersion expérimentale ne soit pas rigoureusement indépendante de C_{th} , on peut estimer *de visu* que l'erreur d'analyse chimique sera assez bien représentée par une incertitude absolue de 10^{-2} %W sur les concentrations. Ceci est confirmé par l'écart type des résidus, toutes concentrations confondues : il est de $0.51 \cdot 10^{-2}$ %W. On sait de plus que le χ^2 donné par l'équation (4.1) doit suivre, après minimisation, une loi du khi-deux à $(n - n_p)$ degrés de liberté, où n est le nombre de points analysés et n_p le nombre de paramètres dans l'ajustement. Ceci permet de tester à la fois la validité du modèle (ici la fonction d'erreur) et l'estimation des σ_i . Il ne s'agit évidemment pas d'une preuve absolue que les choix effectués sont les bons, mais d'une vérification de leur cohérence.

⁸ seul un profil a été écarté, n'ayant résolument pas la forme d'une fonction *erf*.

La figure 4.4 montre que cette cohérence est bonne pour les 20 expériences considérées ici, en estimant les σ_i par : $\forall i, \sigma_i = 0.5 \cdot 10^{-2}$. La densité de probabilité du khi-deux à 28 (*ie* 31-3) degrés de liberté est en effet tracée en trait continu; sa moyenne est $(n-n_p)=28$ et son écart type $[2(n-n_p)]^{1/2}=7,5$. Les valeurs expérimentales sont tracées sous forme d'un histogramme à 5 barres. Bien que le nombre d'expériences soit à peine suffisant pour ce type de comparaison, l'accord est bon. Par exemple, si l'on prenait $\forall i, \sigma_i = 0.8 \cdot 10^{-2}$, le maximum de l'histogramme se situerait à une abscisse de 10, à une ordonnée d'à peu près 0.17, comme illustré sur la figure 4.5. Ceci indique donc que les profils de concentration sont bien décrits par le modèle en *erf*, et que la modélisation de l'erreur d'analyse chimique par une incertitude absolue de $10^{-2} \%W$ est pertinente.

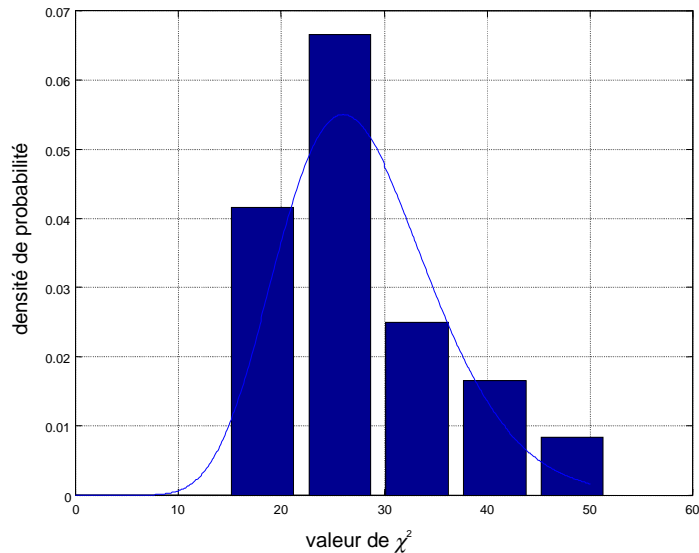


Figure 4.4 : Comparaison entre les valeurs de χ^2 obtenues pour les expériences SnIn sur Euridice I et la distribution du khi-deux à 28 degrés de liberté. On suppose ici que les concentrations sont mesurées à $\pm 0.01 \%W$ près.

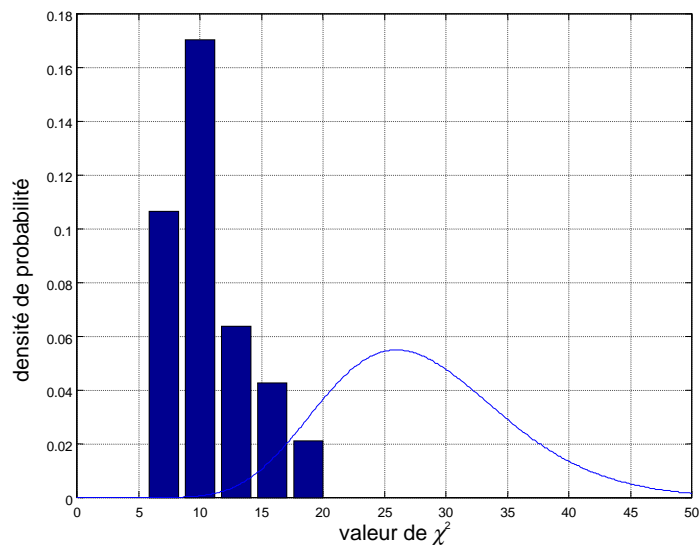


Figure 4.5 : Comparaison entre les valeurs de χ^2 obtenues pour les expériences SnIn sur Euridice I et la distribution du khi-deux à 28 degrés de liberté. On suppose ici que les concentrations sont mesurées à $\pm 0.016 \%W$ près.

3.2 Investigation numérique de l'incertitude sur D_{app} .

L'utilisation de méthodes numériques de type Monte-Carlo permet une étude paramétrique de l'incertitude dans des problèmes d'estimation de paramètres. Elle nécessite en contrepartie des efforts de modélisation et des hypothèses simplificatrices, notamment en ce qui concerne la description de l'incertitude des mesures de départ (ici celles des concentrations).

Nous l'utilisons ici pour estimer l'influence de l'incertitude de mesure de concentration sur la valeur estimée de diffusivité dans une expérience en cellule de cisaillement. La procédure utilisée est la suivante :

- un profil discrétisé suivant parfaitement une fonction d'erreur (aux erreurs de codage près) est généré,
- un « bruit d'analyse » lui est superposé,
- ce profil « expérimental » est analysé à l'aide du même programme que celui utilisé pour les vraies expériences, on obtient une valeur de D_{app} mesurée,
- les trois étapes ci-dessus sont répétées un grand nombre de fois (ici 1000) de manière à conforter une approche statistique.

Si le nombre d'itérations est suffisamment important, on vérifie que les mesures de D_{app} sont distribuées selon une loi normale. Sa moyenne correspond à la valeur de D_{app} utilisée pour générer le profil idéal, son écart type donne une estimation de l'erreur sur D_{app} .

Notons que cette méthode a déjà été utilisée par Mathiak (1997) et par Griesche (1995) durant leur thèse respectives. Leurs résultats sont orientés sur leur configuration propre et, en outre, rapportés en Allemand. Il s'en suit une certaine difficulté d'extrapolation à d'autres dispositifs expérimentaux, tels que les nôtres. Cette situation a motivé une présentation assez détaillée des simulations effectuées pendant la présente thèse, ainsi qu'une collaboration sur le sujet avec G. Mathiak et J-P Garandet. Le but en est de présenter des résultats réutilisables par d'autres expérimentateurs aussi bien dans ce mémoire de thèse que dans un article en langue anglaise.

Dans l'étude décrite ici, le profil idéal est donné par l'équation 4.2, où x_0 a été fixé à 0. L'incertitude d'analyse chimique est modélisée par un bruit gaussien d'amplitude indépendante de la concentration mesurée (erreur absolue), par exemple $2\% \times C_{max}$, χ^2 étant calculé avec $\forall i, \sigma_i=1$. Le cas d'une incertitude relative est étudié en annexe.

Les variations de l'incertitude sur le coefficient mesuré ont été testées en faisant varier les paramètres suivants :

- la valeur de la diffusivité à mesurer prend les valeurs $3 \cdot 10^{-9}$ ou $9 \cdot 10^{-9}$ m²/s,
- la durée t de l'expérience varie de 10^3 à $4 \cdot 10^5$ s,
- la hauteur C_{max} de la marche de concentration prend les valeurs 1, 3.5, ou 10 ,
- l'amplitude du « bruit » d'analyse chimique vaut 1% ou 2% de C_{max} (il est gaussien),
- la discrétisation correspond soit au cas d'une cellule du four AGAT (Garandet *et al* (2001)), c'est à dire 20 points espacés de $l=3$ mm, soit à une cellule type Euridice : 30 points espacés de $l=6$ mm.

Lors de la superposition du bruit d'analyse chimique sur un profil idéal, il arrive qu'un certain nombre de concentrations passe en dessous de zéro ; ces concentrations sont arbitrairement fixées à 0.

L'histogramme de la figure 4.6 a été obtenu lors de l'une de ces simulations. La courbe continue est la gaussienne de moyenne $3,003 \cdot 10^{-9}$ m²/s, et d'écart type $\sigma = 3,94 \cdot 10^{-11}$ m²/s. Comme signalé plus haut, on considérera, dans ce cas, que l'incertitude de la mesure est 2σ , c'est à dire qu'elle peut être donnée sous la forme $3.10^{-9} \pm 0.08$ pour ce cas particulier.

Les résultats des simulations sont tracés sur la figure 4.7, sous la forme de l'incertitude réduite $\delta D_{app} / D_{app} \times C_{max} / \delta C_{max}$ en fonction d'une longueur adimensionnelle du profil, $\kappa = (4\pi D_{app} t)^{1/2} / l$, où l est l'épaisseur d'un disque de la cellule. Le nombre κ est en fait une estimation du nombre de points effectivement utilisés pour décrire les variations de concentration, puisqu'il est donné en divisant l'étendue typique du profil, $(\# D_{app} t)^{1/2}$, par la distance, l , séparant deux points de mesure.

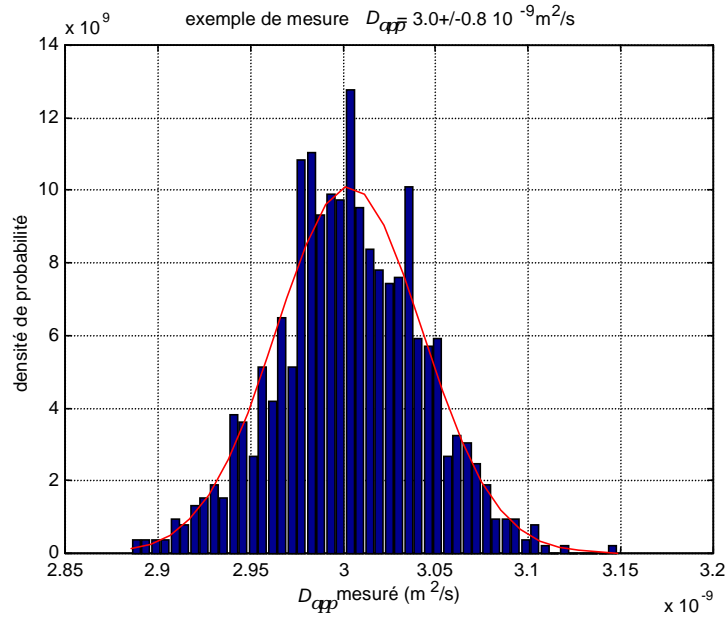


Figure 4.6 : Résultat typique d'une simulation Monte-Carlo.

L'ensemble des points se superposent et montrent clairement une tendance proche de $\delta D_{app}/D_{app} \sim \kappa^{1/2} \delta C_{max}/C_{max}$, pour des valeurs modérées de κ . Les points relatifs à des simulations de type AGAT (étoiles) atteignent un minimum pour une valeur de κ un peu inférieure à 20 points, ce qui correspond à la longueur de la cellule. Pour une cellule de type Euridice (losanges, plus longue et comptant un plus grand nombre de valeurs de concentrations (30), ce minimum est légèrement au dessus de 30 points.

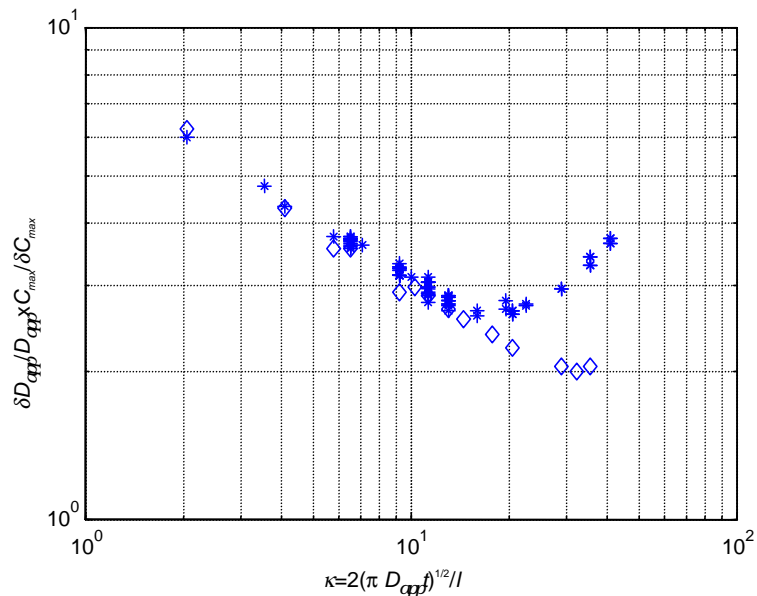


Figure 4.7 : Récapitulatif des simulations Monte-Carlo pour une incertitude absolue.

Etoiles pour une cellule type AGAT, losanges pour une cellule type Euridice

Cette étude nous apporte plusieurs renseignements, suivant le niveau d'approfondissement désiré. En première approximation, elle montre que *l'incertitude sur la diffusivité est de l'ordre de 3 fois celle de l'analyse chimique* ; ceci est en accord avec les études menées par A. Griesche (1995) et par G. Mathiak (1997). On dispose, de plus, d'un modèle décrivant les variations de cette incertitude avec la longueur du profil de diffusion, dans la mesure où ce

dernier s'étend sur plusieurs disques de la cellule sans en atteindre les extrémités. Ce modèle s'applique bien dans le cas où l'erreur sur la concentration est raisonnablement décrite par une valeur constante (incertitude absolue). Une explication en est donnée au paragraphe suivant et le cas d'autres types d'incertitudes est traité en annexe. Avoir une idée plus précise et plus fiable de l'incertitude dans une expérience réelle nécessiterait la simulation d'une incertitude réaliste, incluant notamment la limite de détection. Une réduction modeste de l'intervalle de tolérance sur D serait alors envisageable.

3.3 Estimation de l'incertitude sur D_{app} induite par les erreurs d'analyse chimique.

Le principe de la cellule de cisaillement est de discrétiser le profil de concentration par des mesures de concentration régulièrement espacées. Suivant les expériences, les variations de concentration s'étendent sur une longueur plus ou moins importante que l'on peut estimer par $(4\pi D_{app}t)^{1/2}$. Le nombre de points, $\kappa = (4\pi D_{app}t)^{1/2}/l$, utilisé efficacement pour décrire le profil est donc plus ou moins important.

Pour estimer l'incertitude causée par les erreurs d'analyse chimique sur une mesure de diffusion, on peut se ramener au cas simple d'un profil linéaire par morceaux, comme illustré sur la figure 4.8 : les variations de concentration sont simulées par une droite qui s'incline au cours du temps. Ce profil est discrétisé par un nombre entier $N \approx \kappa$ de mesures. L'abscisse et la concentration au $i^{\text{ième}}$ point sont données par :

$$\forall i = 1 \dots N, \quad x_i = l i, \quad y_i = C_{max}/N i. \quad (4.5)$$

Chaque mesure de concentration y_i a une incertitude $\delta y_i = 2\sigma_i$, alors que les positions sont supposées connues de manière exacte, de même que la hauteur du profil, C_{max} .

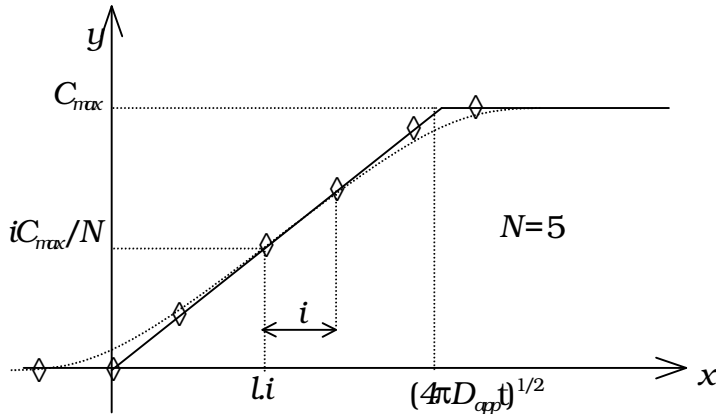


Figure 4.8 : Modèle de profil discrétisé par 7 points expérimentaux, donc 5 seulement sont efficaces.

Analyser ce profil revient à estimer sa pente grâce aux i mesures disponibles, puisque son équation est $y = ax$ avec $a = C_{max}/(4\pi D_{app}t)^{1/2}$. Le coefficient de diffusion et son incertitude seront alors donnés par :

$$D_{app} = C_{max}^2/(4\pi t a^2) \quad \text{et} \quad \delta D_{app}/D_{app} = 2\delta a/a. \quad (4.6)$$

Pour estimer a et son incertitude, $\delta a = 2\sigma_a$, on peut calculer la moyenne des (y_i/x_i) , pondérée par leur variance. Puisque $x = l i$, cette variance vaut: $\sigma_{y/x,i}^2 = \sigma_i^2/(l^2 i^2)$.

D'après Protassov (1999) on a alors

$$a = \frac{1}{\sigma_a^2} \sum_{i=1}^N \frac{y_i/x_i}{\sigma_{y/x,i}^2} \quad \text{et} \quad \sigma_a^2 = \left[\sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_{y/x,i}^2} \right]^{-1} = \left[\sum_{i=1}^N \frac{l^2 i^2}{\sigma_i^2} \right]^{-1}. \quad (4.7)$$

Deux cas particuliers peuvent être dégagés :

- Si l'incertitude de concentration est indépendante de la valeur mesurée (incertitude absolue), on peut noter $\forall i = 1 \dots N, \sigma_i = \sigma_i$. En utilisant l'approximation $\sum i^2 = N(N+1)(2N+1)/6 \sim N^3$, on obtient dans ce cas $\sigma_a^2 \sim \sigma_i^2 / (l^2 N^3)$.
- Si l'incertitude de concentration est proportionnelle à la valeur mesurée (incertitude relative), on notera $\forall i = 1 \dots N, \sigma_i = \alpha y_i = \alpha (C_{max}/N)$. La variance de a s'écrit alors $\sigma_a^2 \sim \alpha^2 C_{max}^2 / (l^2 N^3)$.

En substituant ces valeurs dans l'équation (4.6) où a peut être remplacé par $C_{max}/(l\kappa)$, on obtient une expression de l'incertitude sur D_{app} . Pour comparer le cas d'une erreur absolue et celui d'une erreur relative, on choisit comme référence l'incertitude sur la valeur maximale de concentration dans le profil, $\delta C_{max}/C_{max}$. Les deux cas mènent alors à une expression correspondant aux simulations de la section précédente :

$$\frac{\delta D_{app}}{D_{app}} \approx 2k\kappa^{-1/2} \frac{\delta C_{max}}{C_{max}}. \quad (4.8)$$

Le coefficient k a été introduit pour tenir compte des approximations faites dans ce modèle, sa valeur peut être estimée numériquement comme dans la partie précédente. Pour une même cellule de cisaillement, la tendance en $(D_{app}t)^{-1/4}$ laisse présumer que l'incertitude $\delta D_{app}/D_{app}$ varie peu d'une expérience à l'autre. Ceci est bien entendu à relier à un cas plus général : lorsqu'on fait une moyenne sur N points expérimentaux, on ne diminue l'incertitude que d'un facteur $N^{1/2}$.

Ce modèle n'est valide que pour des profils de concentration s'étendant sur un certain nombre de disques, et n'ayant pas 'atteint' les extrémités de la cellule ; au delà de cette limite, la pente continue à diminuer en $(D_{app}t)^{-1/2}$ mais le nombre de points utilisés reste constant. Dans le cas d'un profil en *erf* diffusant dans un milieu infini, mais que l'on ne décrit qu'à l'aide d'un nombre fini de points sur une portion limitée du domaine, tout se passe comme si l'on perdait de l'information. On s'attend donc à une augmentation de l'incertitude avec κ , ce qui explique l'existence d'un optimum entre ces deux phases, lorsque κ est de l'ordre du nombre de disques constituant la cellule. C'est ce qui est observé dans les simulations de la section précédente. Tant que κ n'est pas trop grand devant le nombre de disques, le modèle d'un segment de droite qui s'incline au cours du temps reste valable, même si le profil n'est plus une fonction *erf* (équation 4.2) mais une somme d'*erf* (équation 4.3). Pour de grandes valeurs de κ les concentrations aux extrémités du profil varient elles aussi et le modèle n'est plus valable.

3.4 Incertitude après régression linéaire $D_{app} = f(B^{-4})$

Les parties 3.1 et 3.2 traitent, pour une incertitude d'analyse chimique donnée, de l'incertitude sur la diffusivité à l'issue d'une expérience en cellule de cisaillement. Dans notre méthode, cette diffusivité est un coefficient intermédiaire $D_{app}(B,t)$. L'incertitude pertinente pour notre problème est celle que l'on obtient sur la vraie diffusivité, à la suite d'une interpolation linéaire de plusieurs $D_{app}(B,t)$. Ce type d'interpolation classique se fait par la méthode des moindres carrés et est présentée dans de nombreux ouvrages de tous niveaux. Connaissant l'incertitude sur chaque point de la droite expérimentale, on peut calculer analytiquement l'incertitude sur l'origine D de celle-ci (Protassov (1999) pp.92-99).

La bonne procédure expérimentale pour effectuer une mesure par cette méthode est d'effectuer des expériences de même durée, seule l'intensité du champ magnétique variant. D'après les 2 parties précédentes, on peut alors estimer que l'incertitude sur D_{app} varie le long de la droite expérimentale comme $D^{-1/4} \sim (B^{-4})^{1/4} \sim B$. Deux tendances s'opposent donc : augmenter le champ permet de se rapprocher de la diffusivité vraie à mesurer, mais avec une erreur grandissante. Notons qu'à cet effet s'ajoute un autre facteur défavorable à l'augmentation du champ si l'on considère l'incertitude sur l'abscisse du tracé, B^{-4} .

Pour rendre ces considérations plus concrètes, on peut anticiper sur les résultats expérimentaux présentés au chapitre suivant : on peut s'appuyer sur les parties précédentes pour estimer l'erreur sur les coefficients D_{app} mesurés lors des expériences sur Euridice I. Prenons l'exemple

des points obtenus à 275°C avec un gradient thermique de 173 °C/m ; il sont représentés sur la figure 5.1 du chapitre 5. Le nombre efficace de points κ varie dans ces expériences entre 10 et 15. D'après la figure 4.7, on peut estimer $\delta D_{app}/D_{app} \approx 3\delta C_{max}/C_{max}$ pour la zone considérée, soit $\delta D_{app}/D_{app} \approx 3\%$. L'application directe des formules de la régression linéaire aux deux droites expérimentales donne alors les deux valeurs $D = (2.58 \pm 0.08) 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ et $D = (2.51 \pm 0.07) 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$; l'incertitude estimée *ad fine* est donc de 2.5% à 3%.

Cette valeur d'incertitude est un bon indicateur de la précision optimale que l'on peut espérer de la méthode MHD, si l'on n'utilise pas une analyse chimique plus précise. Elle ne tient compte que des répercussions des erreurs d'analyse chimique, les autres sources d'incertitudes ont été négligées, il ne paraît donc pas superflu d'augmenter la barre d'erreur relative à 5%.

4. CAS OU LE PROFIL CONCENTRATION S'ECARTE D'UNE FONCTION D'ERREUR.

Comme montré au chapitre 2, en présence de convection solutale, ou de manière plus générale dès que le profil de vitesse varie le long du tube capillaire, la diffusivité effective subit elle aussi des variations locales. Le profil de concentration n'est alors plus une fonction d'erreur et son dépouillement peut devenir problématique. Maclean et Alboussière (2001) proposent certes une forme analytique de profil dans le cas où la convection solutale est suffisamment forte pour que l'on néglige la diffusion dans le sens longitudinal. Mais la méthode que nous présentons étant basée sur le freinage électromagnétique de l'écoulement, les valeurs de diffusivités effectives sont souvent du même ordre de grandeur que la diffusivité vraie, et l'hypothèse de Maclean et Alboussière ne peut être maintenue. Si l'on considère que le profil de concentration vérifie l'équation complète de transport moyen présenté au chapitre 2 (équation 2.25), trois possibilités se présentent :

- s'appuyer sur le modèle approché de diffusivité apparente qui donne une expression de la longueur de diffusion $\delta(B,t)$ en supposant que le profil a une forme analytique explicite,
- s'appuyer sur une solution numérique de l'équation de transport, que l'on peut ajuster aux profils expérimentaux,
- s'appuyer sur le test de Boltzmann-Matano, qui donne pour un profil donné, une valeur locale de diffusivité.

La dernière de ces solutions a été écartée, car, comme expliqué au début de ce chapitre, le calcul numérique de ce test n'est précis que dans une zone limitée du profil. Les deux premières solutions vont être abordées ci-dessous, sachant que la première a été développée préférentiellement pendant cette thèse. Cette approche permet en effet une meilleure compréhension du transport dans nos expériences à travers deux aspects : d'une part la forte analogie avec l'approche développée sur le modèle avec convection thermique, d'autre part la possibilité de représentation « classique » en terme de diffusivité apparente d'une expérience.

4.1 Utilisation du modèle de diffusivité apparente.

Rappelons d'abord que le modèle semi-intégral présenté au chapitre 2 permet, en supposant que le profil a une forme du type $f(x/\delta(t))$ avec f une fonction arbitraire, de calculer la longueur de diffusion, $\delta(t)$. Par analogie avec un transport diffusif, on peut alors définir un coefficient apparent de diffusion D_{app} proportionnel à δ^2/t . Si la fonction choisie est :

$$f(x/\delta(t)) = C_{max}/2 \{1 + \text{erf}[(x-x_0)/(2\delta)]\},$$

alors l'analogie avec le transport diffusif est complète en prenant $D_{app} = \delta^2/t$.

Du point de vue expérimental, on peut donc faire un ajustement en utilisant le même profil que précédemment (équation 4.2), et à l'aide du même programme. On n'introduit alors pas d'autre approximation que celle faite dans le modèle semi-intégral. Dans la mesure où l'on ne dispose pas, dans l'état actuel des choses, d'un modèle décrivant l'écart entre la solution exacte de l'équation de transport et sa solution approchée par ce modèle, les σ_i sont tous pris égaux à 1 dans le calcul de χ^2 . La suite de coefficients $D_{app}(B,t)$ obtenue ainsi après plusieurs expériences peut à son tour être ajustée au modèle théorique, comme c'était fait dans le cas d'une convection thermique. Bien que l'on ne puisse plus se ramener à une droite, un ajustement à

deux paramètres est toujours possible. La formulation choisie est la suivante : l'équation 2.39 issue du modèle semi-intégral peut s'écrire :

$$\begin{aligned} D_{app} &= D \left[1 + \frac{S^2}{4\pi\tau} \ln \left(1 + \frac{4\pi}{S^2} \frac{D_{app}\tau}{D} \right) \right] \\ &= D \left[1 + \frac{S^2}{4\pi} \frac{L^2}{Dt} \ln \left(1 + \frac{4\pi}{S^2} \frac{D_{app}t}{L^2} \right) \right]. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Le groupement $S^2L^2/(4\pi Dt)$ est estimé à l'aide des paramètres de l'expérience et des caractéristiques du fluide. Il joue un rôle analogue à la pente de la droite dans le modèle thermique. Vu le nombre de grandeurs intervenant dans son estimation, celle-ci peut être entachée d'erreur ; on multiplie donc ce groupement par un coefficient qui sert de paramètre, en plus de D , à l'ajustement. On vérifie qu'après ajustement ce coefficient est proche de 1.

On s'est assuré que cette procédure, appliquée à une solution numérique de l'équation de transport⁹ (équation 2.25), permettait bien de retrouver la valeur de la diffusivité vraie à partir d'une série d'expériences.

4.2 Utilisation d'une solution numérique.

L'inconvénient de la méthode précédente est de s'appuyer sur une solution approchée de l'équation de transport. Son avantage est de permettre une représentation claire et aisée des résultats expérimentaux et une validation *de visu* du modèle $D_{app}(B)$. On peut toutefois s'appuyer sur une solution numérique de l'équation de transport dans sa forme complète (2.39). Maclean (2001) a montré qu'elle pouvait se mettre sous une forme « universelle » par un changement de variables approprié. Ceci permet en principe la tabulation de la solution numérique de l'équation réduite, puis un ajustement aux profils expérimentaux par la méthode de minimisation du χ^2 . Les paramètres de l'ajustement seraient alors ceux du changement d'échelles. La procédure présentée dans la partie 1 lui a été préférée, après avoir vérifié numériquement qu'elle donnait le bon résultat, sur un cas particulier très proche de nos expériences.

4.3 Méthode choisie pour estimer l'incertitude des expériences avec convection solutale.

Estimer l'incertitude de mesure dans ce cas est plus difficile que si les profils théoriques de concentration étaient connus de manière explicite. Les valeurs de χ^2 obtenues expérimentalement lors de l'analyse des profils SnBi sont d'un ordre de grandeur supérieures à celles obtenues sur SnIn. Ce résultat a été retrouvé numériquement en analysant un profil de concentration issu de la simulation numérique 1D de l'équation de transport (2.25), discrétisé en trente points auxquels on a superposé une erreur aléatoire pour simuler l'incertitude d'analyse chimique. Cette augmentation du χ^2 traduit donc l'écart de modèle (entre une fonction *erf* et le profil réel), et non une dispersion plus grande des mesures de concentration. La même constatation peut être faite en observant les résidus des expériences sur l'alliage SnBi, représentés sur la figure 4.9: sans cet écart de modèle, le nuage de points serait centré sur l'axe $c_{th}-c_{exp}=0$ au lieu d'onduler autour de cette valeur.

Le test numérique effectué ci-dessus pourrait bien entendu être effectué en boucle un grand nombre de fois selon la même méthode Monte-Carlo que sur les profils en fonction d'erreur. La nécessité de résoudre numériquement l'équation de transport rend toutefois cette procédure lourde et coûteuse en temps.

On peut toutefois se faire une idée de l'incertitude sur les coefficients D_{app} dans les expériences SnBi en majorant la dispersion expérimentale des mesures de concentrations pour inclure l'écart de modèle: d'après la figure 4.9, on peut considérer qu'un intervalle de tolérance à $\pm 0.02\%$ suffit à tenir compte des résidus expérimentaux. Cette intervalle est deux fois plus large que celui obtenu sur SnIn, avec une convection solutale résiduelle. En appliquant la

⁹ Le programme, en FORTRAN, utilisait un schéma au 1^{er} ordre, centré, explicite en temps. Le pas de temps a été optimisé de manière à rendre négligeable la diffusion numérique.

même approche que pour les expériences sur SnIn on peut donc prétendre que l'incertitude $\delta D_{app}/D_{app}$ vaut approximativement 6%. Cette approche est évidemment très empirique, puisque l'on prend en compte un biais (systématique) comme s'il s'agissait d'une erreur aléatoire de mesure.

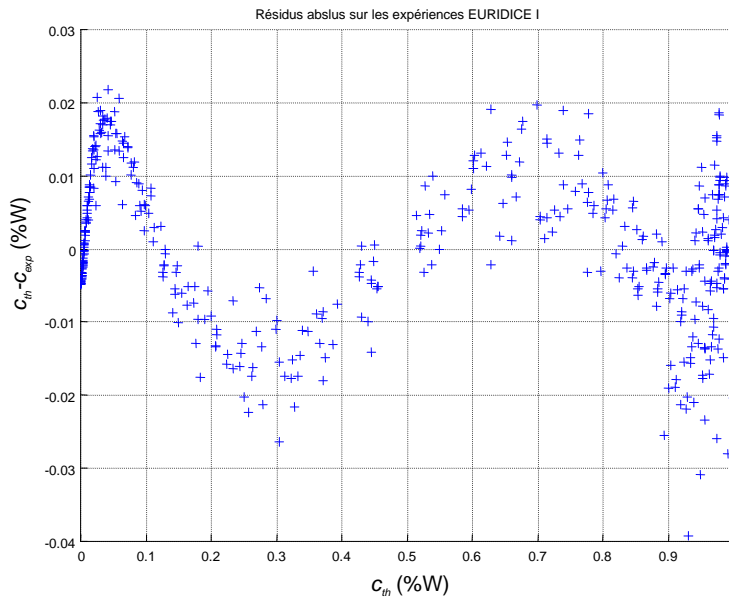


Figure 4.9 : Dispersion des mesures de teneur en bismuth autour des valeurs théoriques pour les expériences sur Euridice I. (à comparer avec la figure 4.3)

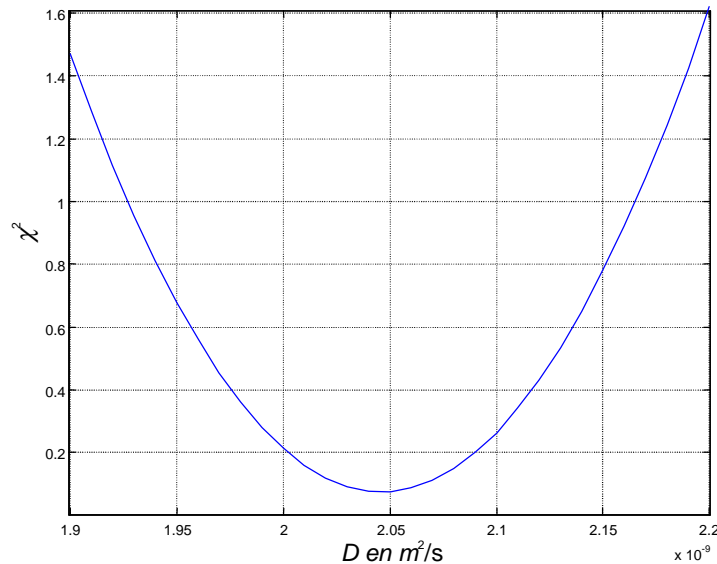


Figure 4.10 : Variations de χ^2 en fonction du D mesuré à l'aide des points expérimentaux SnBi.

Pour estimer l'incertitude de notre mesure, une autre méthode a été choisie, basée sur les variations du χ^2 . La valeur de χ^2 est tracée sur la figure 4.10 en fonction de la valeur estimée de D . Le modèle utilisé est l'expression (4.9) et les points expérimentaux¹⁰, obtenus sur SnBi, sont au nombre de 20. Le minimum, $D=2,04 \cdot 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ correspond bien entendu à notre mesure,

¹⁰ Ils sont présentés au chapitre suivant (figure 4.2 et 4.3) ; il s'agit de 10 couples de valeurs issues de 10 expériences. Trois couples de valeurs aberrantes ont été écartés de ce calcul.

la barre d'erreur est estimée arbitrairement aux valeurs pour lesquelles χ^2 est multiplié par 10, ce qui donne $\delta D = 0,1 \cdot 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$, soit environ 5% de la valeur mesurée. On retrouve une incertitude proche de celle obtenue sur SnIn dans la partie précédent, mais en utilisant 20 points de mesure au lieu de 6. Cela ne paraît intuitivement pas en désaccord avec l'estimation $\delta D_{app}/D_{app} \approx 6\%$.

5. CONCLUSION.

Une fois présentée la procédure permettant d'extraire le coefficient apparent de diffusion d'un profil de concentration, ce chapitre nous a permis d'étudier les erreurs associées à cette procédure.

Cette étude a été faite de manière extensive dans le cas où le profil suit bien une fonction d'erreur. Cela correspond aux expériences classiques de diffusion et, en ce qui concerne la méthode MHD, aux cas où la convection solutale est faible. L'exposé a été concentré sur la situation où l'incertitude sur les valeurs de concentration est de type absolu. Cela représente bien le cas des expériences sur Euridice, où l'analyse chimique est effectuée par ICP, et où les concentrations sont inférieures à 1% W. L'utilisation d'une méthode numérique de type Monte-Carlo nous permet de donner les variations de l'incertitude avec les conditions expérimentales (nombre de disques de la cellule de cisaillement, largeur l de ces disques, longueur de diffusion). Cette étude a été menée en collaboration avec G. Mathiak (DLR) et J-P. Garandet (CEA Grenoble). Les résultats de Mathiak et les nôtres sont cohérents, bien qu'obtenus sur deux logiciels différents. Une approche analytique permet d'expliquer qualitativement la loi en $(Dt)^{-1/4} l^{1/2}$ ainsi obtenue pour l'incertitude relative $\delta D_{app}/D_{app}$. D'un point de vue quantitatif, on peut dire que cette incertitude relative est de l'ordre de trois fois l'incertitude d'analyse chimique $\delta C_{max}/C_{max}$. Ce résultat est valable pour les expériences classiques de diffusion.

Dans le cas où le profil n'est pas une fonction d'erreur du fait de la présence de convection solutale, le même type d'étude peut être menée. On estime ici l'incertitude de la mesure de manière moins rigoureuse, mais permettant la prise en compte de l'écart de modèle en ce qui concerne la forme du profil de concentration.

Que l'on considère une convection thermique ou solutale, nous avons montré que la méthode MHD permet de mesurer des diffusivité avec une incertitude relative inférieure à 5%. Ce résultat est comparable à celui des méthodes classiques. La méthode MHD présente l'avantage supplémentaire de prendre en compte la convection, alors que l'on ne peut affirmer qu'une expérience classique de diffusion, même reproductible, n'a pas été polluée par un transport convectif significatif.

Chapitre 5

Résultats expérimentaux.

Ce nouveau chapitre rend compte des résultats expérimentaux obtenus pendant la thèse. Les expériences préliminaires de Lehmann *et al* (1999) ne sont pas présentées en détail. La comparaison de leurs résultats et des nôtres permet toutefois de s'assurer de la reproductibilité des mesures.

Les expériences effectuées ici sont destinées à évaluer les modèles développés et la faisabilité de la méthode, plus qu'à mesurer des diffusivités en tant que telles. Le choix des alliages utilisés a bien entendu été fait dans cette optique ; ses raisons sont présentées dans la première partie du chapitre. Les deuxième et troisième parties concernent respectivement la validation du modèle thermique et du modèle solutal.

Un certain nombre de problèmes expérimentaux, pour la plupart liés à des pannes du générateur de puissance fournissant le courant continu à l'électroaimant, ont fortement affecté le programme expérimental prévu sur Euridice II. L'électroaimant a été endommagé en cours de campagne sans que la date exacte de sa dégradation puisse être connue *a posteriori*. Les expériences concernées et les événements les ayant entourées sont donc reportées chronologiquement et de manière détaillée, pour rendre possible l'utilisation critique de leurs résultats.

Les trois premiers chapitres montrent que les mesures de diffusivités effectuées pendant cette thèse sont en bon accord avec les résultats de la mission spatiale FOTON 12. Pour le couple Sn/SnBi(1%W), l'accord avec les mesures obtenues dans le dispositif spatial Mephisto est en revanche moins bon. La quatrième partie du chapitre est dédiée spécifiquement à ce problème. Il s'agit d'évaluer l'accord entre nos résultats obtenus sur l'alliage SnBi et ceux issus de l'expérience Mephisto.

1. CHOIX DES ALLIAGES ETUDIÉS

Les couples de diffusion choisis pour mener cette étude sont les couples Sn/SnBi(1%W) et Sn/SnIn (1%W). Constitués en majeure partie d'étain, leur point de fusion est assez bas (232 °C) et ces alliages sont faciles à mettre en œuvre. Les alliages base étain sont de ce fait une cible privilégiée de recherche académique. On dispose de valeurs de diffusivité du bismuth et de l'indium dans l'étain mesurés lors des missions spatiales D2 (Frohberg *et al* (1995)) et FOTON 12 (Garandet *et al* (2001)). D'autres expériences spatiales, comme celles effectuées lors de la mission D1 (Frohberg *et al* (1989)), ont été faites sur des alliages SnIn, mais pour des compositions eutectiques; comme nous nous intéressons ici à des expériences où le soluté est présent à l'état d'impureté nous ne rapporterons pas les valeurs mesurées avec des concentrations en soluté supérieures à quelques pourcents.

La solidification d'un alliage SnBi a fait l'objet d'expériences spatiales lors du programme Mephisto (Favier *et al* (1996)). Lors de ces expériences en configuration Bridgman, plusieurs propriétés physiques de cet alliage ont été mesurées, dont la diffusivité. C'est pour cela que ce couple a été choisi pour les premières expériences Euridice. La volonté de se ramener à un cas simple, où la convection solutale est de second ordre, sinon négligeable, a motivé les expériences sur SnIn. En effet, l'étain et l'indium ont des densités exceptionnellement proches l'une de l'autre : l'écart est de l'ordre de un pour mille.

Les principales caractéristiques physiques de ces alliages utilisées ici sont rappelées dans le tableau 5.1. La conductivité électrique, la densité et la viscosité cinématique sont supposées identiques à celle de l'étain pur.

	σ ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$)	ν (m^2s^{-1})	ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	β_c ($\%\text{W}^{-1}$)	β_T ($^\circ\text{C}^{-1}$)
SnIn (1%)	$2.15 \cdot 10^6$	$2.3 \cdot 10^{-7}$	$6.9 \cdot 10^3$	$2.2 \cdot 10^{-2}$	$1.03 \cdot 10^{-4}$
SnBi (1%)	$2.15 \cdot 10^6$	$2.3 \cdot 10^{-7}$	$6.9 \cdot 10^3$	0.31	$9.5 \cdot 10^{-5}$
Référence	Smithells (1992)	Lucas (1984)	Berthou et Tougas (1970)		

Tableau 5.1 : Principales caractéristiques des alliages utilisés ici.

Le tracé de τ_0 en fonction de Ha pour chaque couple permet d'illustrer l'importante différence de comportement entre ces deux alliages. Cette date de transition du régime solutal au régime de diffusivité effective constante est représentée sous forme dimensionnelle sur la figure 5.1, qui peut-être comparée à la figure 2.8. Rappelons que pour des tubes capillaires de 2 mm, un nombre de Ha de 150 est obtenu pour un champ magnétique légèrement supérieur à 2T. On voit que la phase de diffusivité effective constante est atteinte après quelques heures d'expérience sur SnIn, quel que soit le champ magnétique utilisé. Par contre il faut des champs magnétique assez importants (proches de 2T ou plus) pour obtenir le même résultat sur SnBi.

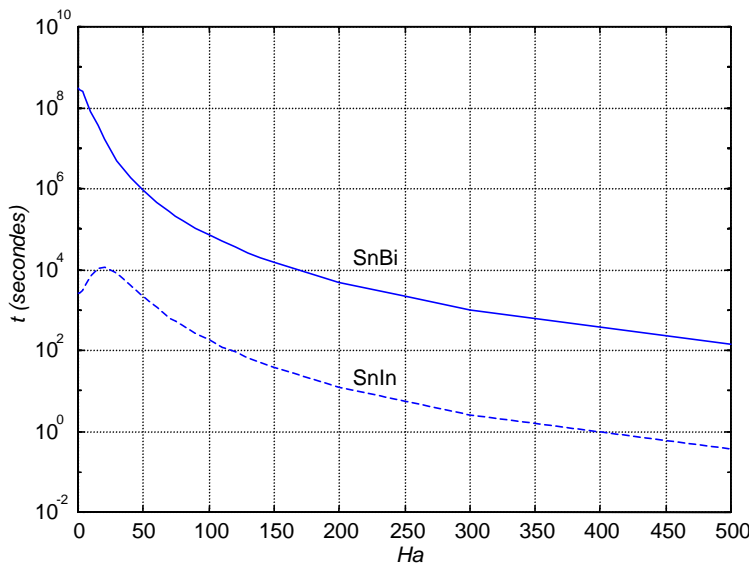


Figure 5.1 : Tracé de la date de transition entre les deux régimes du modèle (équation 2.32) dans le cas des alliages SnIn (1%W) et SnBi (1%W) dans des tube de 2mm de diamètre. Pour SnIn, le calcul est fait en supposant un gradient de température de 173 $^\circ\text{C}/\text{m}$; pour SnBi, aucun gradient thermique n'est supposé.

Ainsi, les expériences sur SnIn (1%W) doivent bien permettre d'observer le régime de diffusivité effective constante. Un gradient thermique est donc appliqué pour tracer expérimentalement la courbe $D_{app} = D(1+T^2)$. Les expériences sur SnBi(1%W) doivent par contre être en régime solutal pur ; aucun gradient thermique n'est appliqué et les expériences sous les champs les plus importants (près de 2T, soit Ha proche de 150) doivent permettre d'approcher la diffusivité vraie à quelques pourcents.

2. EXPERIENCES DE VALIDATION DU MODELE THERMIQUE : SNIN (1%)

Nos expériences de diffusion de l'indium dans l'étain sont avant tout destinées à la validation du modèle de diffusion effective présenté au chapitre 1. Elles prolongent les expériences de Lehmann *et al* (1999) qui avaient mis en évidence une influence significative de la convection solutale résiduelle. Trois options ont été prises pour les expériences sur SnIn (1%W) réalisées au début de la présente thèse :

- la durée des expériences est toujours la même, soit 36 heures, de manière à s'affranchir du caractère non-stationnaire lié à la présence de convection solutale ;
- après trois expériences tests avec le même gradient de température que Lehmann *et al* (1999), soit $\Delta\theta/L = 68^\circ\text{C}/\text{m}$, on passe à un gradient plus élevé. La pente de la droite $D_{app} = f(\alpha/B^4)$ prévue est ainsi plus grande, ce qui assure une meilleure discrimination des

points expérimentaux et permet de tester la dépendance en Gr_T^2 . Le diamètre des tubes capillaires utilisés est de 2mm; le nombre de Grashof thermique passe donc de 23 à 60, valeurs à comparer à celle du nombre de Grashof solutal : $Gr_s \approx 6.5$.

- Pour rester au dessus du point de solidification de l'étain, même à l'extrémité froide de la cellule, la température moyenne passe de 250°C chez Lehmann *et al* (1999) à 275°C.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau 5.2. Comme expliqué au chapitre précédent, le dépouillement de chaque expérience consiste à ajuster une fonction d'erreur au profil expérimental de concentration le long d'un capillaire. Les paramètres de l'ajustement sont le coefficient de diffusion apparent, D_{app} , la hauteur, C_{max} , de la marche de concentration initiale, et un décalage éventuel x_0 entre le zéro du profil de concentration et le milieu de la cellule de cisaillement. Pour chaque expérience, D_{app} , C_{max} et x_0 sont donc estimés à partir du profil expérimental, à l'aide d'une procédure décrite en détail au chapitre 4. La dispersion des points expérimentaux, $C_{exp}(x_i)$, autour du profil théorique $C_{th}(x)$ est ensuite estimée par :

$$\chi^2 = \sum [C_{exp}(x_i) - C_{th}(x_i)]^2.$$

Puisqu' icC_{max} vaut approximativement 1%W, une valeur $\chi^2 = 10^{-4} \%W^2$ peut aussi être perçue comme une dispersion moyenne de 1% de C_{max} ; une valeur $\chi^2 = 10^{-3} \%W^2$ correspond à une dispersion de 3,2% de C_{max} .

Champ (T)	$\Delta\theta/L$ (°C/m)	Durée (s)	D_{app} (m ² /s)	C_{max} (%W)	x_0 (m)	χ^2 (%W ²)
0,229	68	129902	$3,18 \cdot 10^{-9}$	1,00	$-8,6 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$
0,229	68	129902	$3,76 \cdot 10^{-9}$	0,96	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$
0,229	68	130000	$3,62 \cdot 10^{-9}$	0,96	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$
0,229	68	129902	$2,83 \cdot 10^{-9}$	1,00	$-1,3 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$
0,27	68	129900	$3,28 \cdot 10^{-9}$	0,98	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$
0,27	68	129900	$2,79 \cdot 10^{-9}$	0,98	$-3,8 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$
0,343	68	129926	$2,95 \cdot 10^{-9}$	0,97	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-4}$
0,343	68	129926	$2,68 \cdot 10^{-9}$	0,98	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$
0,3 ¹¹	173	130000	$4,88 \cdot 10^{-9}$	0,95	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
0,3	173	129898	$4,20 \cdot 10^{-9}$	0,98	$-1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
0,35	173	129907	$4,28 \cdot 10^{-9}$	0,97	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$
0,35	173	129907	$3,57 \cdot 10^{-9}$	0,97	$-2,4 \cdot 10^{-4}$	$8,9 \cdot 10^{-4}$
0,4	173	129859	$3,63 \cdot 10^{-9}$	0,95	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$
0,4	173	129859	$3,24 \cdot 10^{-9}$	0,96	$-4,3 \cdot 10^{-4}$	$8,1 \cdot 10^{-4}$
0,4	173	129859	$3,71 \cdot 10^{-9}$	0,96	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$
0,4	173	129859	$3,34 \cdot 10^{-9}$	0,92	$-2,7 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$
0,5	173	129900	$3,18 \cdot 10^{-9}$	0,97	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$
0,5	173	129900	$2,79 \cdot 10^{-9}$	0,98	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$
0,75	173	129875	$2,62 \cdot 10^{-9}$	0,98	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$
0,75	173	129875	$2,70 \cdot 10^{-9}$	0,98	$-1,1 \cdot 10^{-4}$	$9,7 \cdot 10^{-4}$
Variable ¹²	0	77640	$2,54 \cdot 10^{-9}$	0,97	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$8,4 \cdot 10^{-4}$
de 2 à 1.5	0	77640	$2,41 \cdot 10^{-9}$	0,95	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$

Tableau 5.2 : Récapitulatif des expériences sur SnIn (1%) à 275°C de température moyenne.

¹¹ Seul point écarté à la vue du profil de concentration.

¹² Seule expérience SnIn (1%) sur Euridice II ; suite à une panne de générateur de puissance, le champ magnétique a subi de brusques variations pendant l'expérience, baissant de 2T en début d'expérience à environ 1.7T en fin d'expérience. La durée de l'expérience a été écourtée.

Un écart inférieur à 3% existe entre les valeurs du tableau 5.2 et celles publiées par Botton *et al* (2001) pour lesquelles le décalage x_0 n'est pas pris en compte. Ce dernier a été introduit plus récemment dans le dépouillement des données dans le cadre d'une concertation entre les équipes allemandes des Professeurs Froberg et Müller-Vogt, celle du CEA-Grenoble (J-P. Garandet) et la nôtre. Lorsqu'on introduit ce paramètre, on observe une amélioration de l'ajustement, qui se traduit par une diminution des valeurs de χ^2 après minimisation. Il est toutefois légitime de se questionner sur la pertinence et les causes d'un tel décalage. Cette question est discutée dans l'annexe 8.

Les coefficients apparents mesurés à l'aide d'Euridice I sont tracés sur la figure 5.2 en fonction de $\alpha(Ha)/B^4$. Le coefficient $\alpha(Ha)$ est issu des simulations numériques 2D de Maclean et Alboussière (2001). Pour chaque gradient de température, deux groupes de points se distinguent. En effet, à chaque expérience, les contenus d'au moins deux tubes capillaires sont analysés; deux situations sont possibles : soit le soluté est initialement disposé du côté chaud du capillaire, comme il est ici plus léger que le solvant, la convection solutale s'ajoute alors à la convection thermique, soit au contraire il est situé du côté froid et le gradient de composition s'oppose à l'écoulement de convection thermique. Dans le premier cas, le transport est augmenté et l'on mesure des diffusivités apparentes plus élevées que dans le deuxième cas, où il est diminué. La droite théorique calculée à l'aide de l'équation 2.31 est tracée en traits mixtes, rappelons que ce calcul ne prend pas en compte la convection solutale.

Chaque groupe de points est bien décrit par une droite située de part et d'autre de la droite théorique. Celui du bas, qui correspond au cas où forces solutales et thermiques s'opposent, est nettement plus proche de la droite théorique que celui du haut. Cette dissymétrie est en contradiction avec les simulations numériques 1D de l'équation de transport (2.25), montrant deux droites presque symétriques par rapport à celle prévue par le modèle thermique (Botton *et al* (2001)). Elle peut être quantifiée par l'écart entre la pente de la droite théorique tracée sur la figure 5.2 et la moyenne des deux pentes expérimentales. Dans le cas d'un gradient de température de 173°C/m, cet écart est d'environ 20% ; il est de 30% dans le cas 68 °C/m.

L'origine de cette sous-estimation de la pente théorique n'est pas claire. Il est difficile de déterminer s'il s'agit d'un effet non pris en compte par le modèle, lié par exemple à la modélisation du champ de vitesse thermosolutal, d'une erreur systématique sur la valeur de $\alpha(Ha)$, ou d'une erreur sur les grandeurs intervenant dans le calcul des nombres adimensionnels (il y en a 8, et leur exposant est 2 ou 4 !). Notons que le diamètre du canal intervient à la puissance 4 (hormis son influence sur la valeur de $\alpha(Ha)$) ; la valeur utilisée ici est 2mm, malgré la conicité des segments formant le tube capillaire. Un diamètre de 2.1mm donnerait une pente de 20% plus élevée. Il n'est bien entendu pas exclu que plusieurs effets se cumulent. Une simulation numérique 3D de l'écoulement et du transport de soluté permettrait assurément de faire un diagnostic plus clair en précisant la valeur de $\alpha(Ha)$.

		<i>Haut</i>	<i>Bas</i>	<i>Moyenne</i>	<i>Théorie</i>
68 °C/m	Pente (USI)	0.71 10 ⁻⁹	0.30 10 ⁻⁹	0.50 10 ⁻⁹	0.36 10 ⁻⁹
	Origine (m ² /s)	2.60 10 ⁻⁹	2.52 10 ⁻⁹	2.56 10 ⁻⁹	2.56 10 ⁻⁹
173°C/m	Pente (USI)	3.6 10 ⁻⁹	2.3 10 ⁻⁹	2.95 10 ⁻⁹	2.37 10 ⁻⁹
	Origine (m ² /s)	2.58 10 ⁻⁹	2.51 10 ⁻⁹	2.54 10 ⁻⁹	2.54 10 ⁻⁹

Tableau 5.3 : Pentés et origines des droites tracées sur la figure 5.2.

Un autre point à prendre en considération est que la pente prévue par la théorie est proportionnelle à Gr_T^2 . Dans le cas présent, la différence entre les deux nombres de Grashof utilisés est uniquement due au changement de gradient de température; leur rapport vaut : $173/68 = 2,55$. La valeur obtenue à l'aide de la moyenne des deux pentes expérimentales pour

chaque graphique, est $5.42^{1/2} = 2.32$; l'écart est donc de 5%. Ainsi nos résultats montrent bien une dépendance en Gr_T^{-2} . Ils sont donc cohérents avec l'introduction dans la modélisation d'un coefficient $\alpha(Ha)$ indépendant du nombre de Grashof.

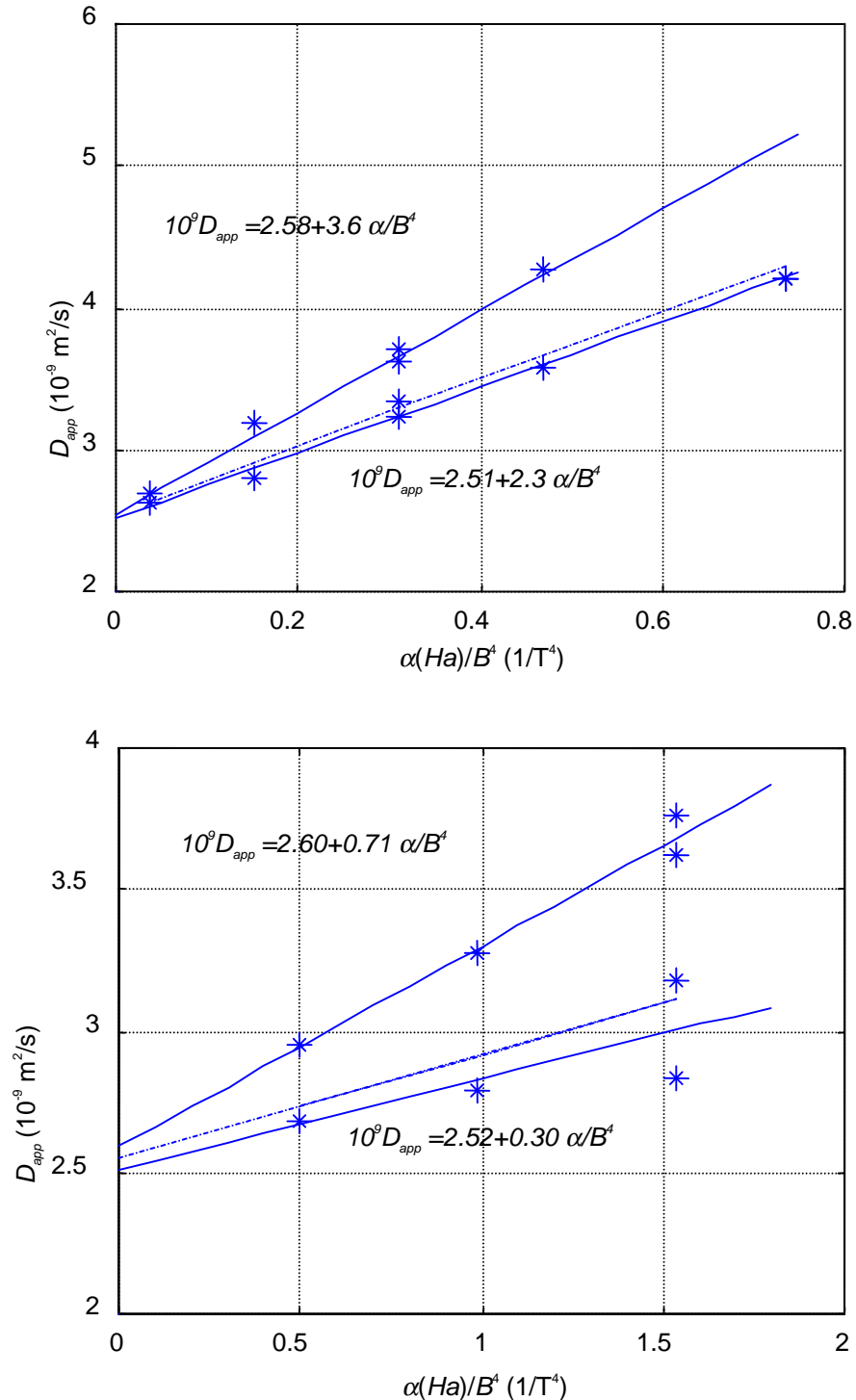


Figure 5.2 : Résultats expérimentaux sur SnIn (1%), la température moyenne est de 275°C.

En haut, le gradient de température est de 173 °C/m, en bas il est de 68 °C/m. Les lignes pleines sont obtenues par régression linéaire, leur équation est indiquée sur le graphique ; celles en traits mixtes sont calculées à l'aide du modèle thermique (équation 2.31). Dans chacun des deux graphiques, la séparation des points expérimentaux en deux droites distinctes est due à la présence de convection solutale.

Pour deux expériences, 4 capillaires au lieu de 2 ont été analysés. Les deux points d'un même groupe sont séparés de moins de 3% dans le cas où $\Delta\theta/L = 173^\circ\text{C/m}$, sous 0.4 Tesla, et de 4% et 11% pour $\Delta\theta/L = 68^\circ\text{C/m}$ et $B = 0.23$ Tesla.

Les résultats des trois expériences effectuées avec un gradient de 68°C/m étaient à l'origine destinés à être comparés aux points de Lehmann *et al* (1999). Le but était de vérifier que, malgré le changement d'utilisateur et la remise en route d'Euridice après une longue période de non-utilisation, on retrouvait le même résultat. L'origine de chaque droite donne une mesure de la diffusivité vraie, D , ici¹³ $(2.6 \pm 0.17) 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ et $(2.52 \pm 0.15) 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ dont la moyenne est $2.56 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Les points de Lehmann *et al* (1999), réévalués en prenant en compte le coefficient $\alpha(Ha)$, donnent comme valeurs $2.3 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ et $2.33 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, soit une moyenne inférieure de 10% avec les résultats présents. Les variations du coefficient de diffusion avec la température suffisent à expliquer cet écart : les expériences de Lehmann *et al* étaient à une température moyenne de 250°C alors qu'ici la température moyenne est 275°C . En choisissant comme modèle de variations de D une loi en $k\theta^2$ (chapitre 1), on estime par exemple qu'une augmentation de 25 degrés ferait passer D de 2.3 à $2.6 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, ce qui est tout à fait en accord avec l'écart observé ici.

Les 5 expériences réalisées avec un gradient de température de 173°C/m , couvrent une gamme de champs magnétiques plus élevés que les précédents : de 0.4T à 0.75T au lieu de 0.23 à 0.343T . Les origines des 2 droites sont : $(2.58 \pm 0.1) 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ et $(2.51 \pm 0.09) 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, soit une moyenne de $2.54 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. L'accord entre les deux séries d'expériences sur Euridice I (à 275°C) est donc très bon.

Enfin, une expérience sous un champ plus élevé que dans les cas précédents a été effectuée sur Euridice II. Malheureusement, le générateur de puissance a subi une avarie en cours d'expérience. La valeur du courant alimentant l'aimant a été maintenue à 2800A pendant environ $8\text{h}30$ puis a chuté, pour atteindre 1900 à 2000A après une période de brusques variations de 10 minutes environ. On peut donc supposer que le champ magnétique est passé de 2T à 1.7T – ce qui n'est vrai que si la bobine de bitter n'a pas été endommagée pendant l'incident. Pour SnIn (1%), à ces valeurs de champ magnétique, la différence entre le coefficient apparent de diffusion et la diffusivité « vraie » est négligeable. L'expérience a été stoppée après une durée de 22 heures. Les profils de concentration obtenus ne montrent pas d'anomalie et les deux valeurs mesurées sont $2.54 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ et $2.41 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Alors que la première valeur correspond exactement aux mesures effectuées sur Euridice I, la seconde est un peu plus faible ; l'écart est de 5% , ce qui est très acceptable pour deux dispositifs différents.

En conclusion sur les expériences SnIn (1%), trois remarques doivent être faites.

a- Tout d'abord, le modèle thermique d'Alboussière *et al* (1997) décrit bien les résultats expérimentaux. Cela suppose bien sûr que l'on y introduit la valeur de $\alpha(Ha)$ adéquate et que la convection solutale demeure faible. L'écart de pente entre théorie et expérience reste par contre à éclaircir. Toutefois, le bon accord entre prévision et expérience indique que dans la gamme de champ utilisée (0 à 2T), le coefficient de diffusion n'est pas modifié par la présence d'un champ magnétique.

b- Ensuite, la méthode de mesure proposée par Lehmann *et al* (1999) fonctionne. La valeur du coefficient mesuré à $\pm 5\%$ près est de $2.5 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$; elle est comparable aux valeurs mesurées en microgravité par Frohberg *et al* (1995) puis Garandet *et al* (2001), soit respectivement $5.18 \pm 0.18 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ à 350°C et $2.8 \pm 0.3 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ à 300°C . En première approximation, l'influence de la température peut être estimée par une loi en $k\theta^2$, ce qui ramène ces valeurs¹⁴ à : $3.23 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, et $2.6 \pm 0.3 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

¹³ ces valeurs et leur intervalle de tolérance sont obtenus par régression linéaire (voir chapitre 4).

¹⁴ Notons que Frohberg *et al* proposent une dépendance en $AT^2 + B$ pour décrire leurs données expérimentales, et évoquent la possibilité que l'offset B , soit causé par une pollution de leur expérience par de la convection Marangoni. La valeur prévue par cette loi à 275°C est $3,5 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

Les points expérimentaux obtenus sur Euridice I montrent une bonne reproductibilité, et les variations de D avec la température sont clairement mesurables.

c- Cette méthode est applicable à des alliages à faible valeur de Grashof solutal ; le critère donné par l'équation (2.32) doit en effet être vérifié sur toute la gamme de champs magnétiques utilisés (pour une durée donnée). Elle est notamment applicable à l'aide de champs magnétiques modérés à la mesure de coefficients d'autodiffusion, les densités de deux isotopes d'un même métal étant en général peu différentes. D'autres bons candidats sont les coefficients de diffusion dans les alliages semi-conducteurs liquides. En effet, ils présentent souvent de faibles coefficients d'expansion solutale ($\beta_c < 10^{-1}\%W^{-1}$). De plus les diffusivités y sont en général plus élevées que dans les métaux liquides ; le produit $Gr_s Sc$ est donc favorable à l'utilisation de la méthode de Lehmann *et al* (1999), comme indiqué par le critère $\tau \gg S^2$.

3. EXPERIENCES EN PRESENCE DE CONVECTION SOLUTALE : ALLIAGES SnBi (1%) ET SnIn (1%)Bi (2.5%)

Dans le cas de l'alliage SnBi (1%W), les forces solutales sont bien plus importantes que pour SnIn (1%W). Le nombre de Grashof solutal est alors de 92 pour un tube de 2mm de diamètre, soit 14 fois celui de l'alliage SnIn. Pour plus de simplicité, les expériences ont été effectuées avec une température aussi uniforme que possible. Une série de 7 expériences a d'abord été effectuée sur Euridice I. Le transport par convection solutale étant intrinsèquement instationnaire, 5 d'entre elles sont de même durée (26 heures), ce qui permet d'isoler l'influence du champ magnétique, et deux ont des durées plus courtes (13h et 20h), de manière à observer la décroissance temporelle de D_{app} . Des expériences sont ensuite réalisées sur Euridice II ; elles sont, elles aussi, en configuration isotherme, et d'une durée de 26heures (93600 secondes), à l'exception de l'expérience de validation de ce dispositif, dont la durée est de 13 heures, sous 0.5 Tesla. Cette expérience de validation a pour principe de mesurer un coefficient apparent de diffusion pour des conditions similaires à celles d'une des mesures sur Euridice I. Les coefficients D_{app} obtenus sont : $7.10 \cdot 10^{-9} m^2/s$ et $7.21 \cdot 10^{-9} m^2/s$ sur Euridice I contre $7.12 \cdot 10^{-9} m^2/s$ et $7.39 \cdot 10^{-9} m^2/s$. L'écart est de 4% entre les deux valeurs extrêmes et de 1.5% entre les moyennes obtenues sur chaque dispositif; l'accord entre les deux dispositifs est donc satisfaisant.

Chronique de quelques avatars expérimentaux.

Le tableau 5.4 récapitule l'ensemble des résultats dans l'ordre chronologique ; des indications relatent les modifications subies en cours de campagne par le dispositif expérimental. Toutes les expériences SnBi sur Euridice I sont reportées. En ce qui concerne les expériences sur Euridice II, divers avatars ont perturbé le déroulement de la campagne de mesure. Le générateur de courant alimentant l'électroaimant ne supportait en effet pas les perturbations hautes fréquences présentes sur le réseau électrique. Les expériences n'ayant pas fonctionné correctement pour une raison bien identifiée, comme une panne de générateur de puissance pendant leur déroulement, ne sont pas reportées dans ce tableau. D'autres sont reportées alors que le courant fourni à l'aimant n'était pas enregistré au long de l'expérience (l'enregistreur était mobilisé par d'autres expériences du laboratoire), ce qui laisse un sérieux doute sur la validité des expériences en question. Il est en effet impossible de certifier dans ce cas la constance du champ magnétique.

Face aux problèmes récurrents du générateur, un second générateur de puissance a été assemblé avec des éléments présents au laboratoire ; le moment à partir duquel il a été utilisé est indiqué dans le tableau. Lors des tests de ce générateur, les relevés de tensions aux bornes de l'aimant montrent, sans que cela n'ait été remarqué alors, une baisse de 10% de la résistance de la bobine de Bitter. Après plusieurs expériences à l'aide de ce générateur, une avarie (déjà reportée dans la section précédente) l'a définitivement mis hors service. Nous avons été amenés à restaurer la régulation de l'ancien générateur, et à la rendre plus robuste aux perturbations du réseaux. Après d'autres expériences de diffusion, le champ magnétique a été ré-étalonné ; on s'est alors aperçu que la bobine de Bitter avait été endommagée, sans pouvoir dire de manière sûre que cela c'est passé lors de l'incident ayant endommagé le générateur. Il

est aussi possible que la baisse de résistance de la bobine mesurée quelque temps avant l'incident soit déjà une indication d'une certaine dégradation.

<i>remarque</i>	<i>B (T)</i>	<i>θ (° C)</i>	<i>C_{max} (%W)</i>	<i>D_{app} (m²/s)</i>	<i>x₀ (m)</i>	<i>χ² (%W²)</i>
Euridice I	0,4	275	0,98	7,34 10 ⁻⁹	-3,4 10 ⁻⁴	4,2 10 ⁻³
	0,4	275	1,01	7,34 10 ⁻⁹	-1,1 10 ⁻³	3,9 10 ⁻³
	0,45	275	1,01	6,39 10 ⁻⁹	-6,9 10 ⁻⁴	3,6 10 ⁻³
	0,45	275	0,98	6,25 10 ⁻⁹	-8,9 10 ⁻⁵	3,7 10 ⁻³
	0,5	275	0,96	5,38 10 ⁻⁹	-1,3 10 ⁻⁴	2,3 10 ⁻³
	0,5	275	0,95	5,52 10 ⁻⁹	3,4 10 ⁻⁵	3,1 10 ⁻³
	0,6	275	0,99	4,54 10 ⁻⁹	4,7 10 ⁻⁵	2,1 10 ⁻³
	0,6	275	0,98	4,40 10 ⁻⁹	-6,6 10 ⁻⁴	2,4 10 ⁻³
	0,75	275	0,99	3,60 10 ⁻⁹	-5,5 10 ⁻⁴	1,2 10 ⁻³
	0,75	275	0,98	3,52 10 ⁻⁹	1,1 10 ⁻⁴	1,3 10 ⁻³
durée= 46800 s	0,5	275	0,99	7,10 10 ⁻⁹	9,1 10 ⁻⁵	3,1 10 ⁻³
durée= 46800 s	0,5	275	1,02	7,21 10 ⁻⁹	-5,3 10 ⁻⁴	4,0 10 ⁻³
durée= 71491 s	0,5	275	0,98	6,25 10 ⁻⁹	-1,8 10 ⁻⁴	3,5 10 ⁻³
durée= 71491 s	0,5	275	0,98	6,07 10 ⁻⁹	-7,2 10 ⁻⁴	3,0 10 ⁻³
Passage de Euridice I à Euridice II.						
pas d'enregistreur	0,5	275	0,87	8,77 10 ⁻⁹	-1,6 10 ⁻⁵	2,8 10 ⁻³
pas d'enregistreur	0,5	275	0,90	8,51 10 ⁻⁹	7,8 10 ⁻⁴	2,2 10 ⁻³
durée= 46800 s	0,5	275	0,87	7,39 10 ⁻⁹	1,1 10 ⁻³	2,7 10 ⁻³
durée= 46800 s	0,5	275	0,86	7,12 10 ⁻⁹	1,2 10 ⁻³	2,8 10 ⁻³
	1	275	0,82	2,58 10 ⁻⁹	1,9 10 ⁻³	8,4 10 ⁻⁴
	1	275	0,85	2,71 10 ⁻⁹	1,6 10 ⁻³	1,0 10 ⁻³
	2	275	0,88	2,21 10 ⁻⁹	4,1 10 ⁻⁴	6,6 10 ⁻⁴
	2	275	0,87	2,15 10 ⁻⁹	7,8 10 ⁻⁴	3,7 10 ⁻⁴
	1,5	275	0,85	2,30 10 ⁻⁹	1,3 10 ⁻³	1,1 10 ⁻³
	1,5	275	0,86	2,40 10 ⁻⁹	1,1 10 ⁻³	9,4 10 ⁻⁴
pas d'enregistreur	0,5	275	0,91	6,83 10 ⁻⁹	2,7 10 ⁻⁴	2,8 10 ⁻³
pas d'enregistreur	0,5	275	0,98	7,81 10 ⁻⁹	-1,7 10 ⁻³	4,7 10 ⁻³
Assemblage d'un nouveau générateur ; la résistance de la bobine a semble-t-il perdu 10%.						
Stabilité du générateur ~ 5%	0,5	275	0,91	6,48 10 ⁻⁹	-1,3 10 ⁻⁵	2,4 10 ⁻³
	0,5	275	0,91	6,33 10 ⁻⁹	6,8 10 ⁻⁵	2,1 10 ⁻³
T _{fusion} +3à4° C	1,5	Tf+3à4° C	0,91	2,15 10 ⁻⁹	2,7 10 ⁻⁴	5,5 10 ⁻⁴
T _{fusion} +3à4° C	1,5	Tf+3à4° C	0,91	2,17 10 ⁻⁹	3,0 10 ⁻⁴	4,9 10 ⁻⁴
T _{fusion} +1° C	1,5	Tf+1° C	0,95	2,25 10 ⁻⁹	3,0 10 ⁻⁴	1,9 10 ⁻³
Réutilisation de l'ancien générateur, après réfection de sa carte de régulation.						
SnInBi, mesure de Bi	1,26	275	3,02	2,83 10 ⁻⁸	-1,9 10 ⁻²	8,9 10 ⁻³
SnInBi, mesure de Bi	1,26	275	2,85	2,43 10 ⁻⁸	-1,2 10 ⁻²	1,6 10 ⁻²
SnInBi, mesure de In	1,26	275	1,11	2,52 10 ⁻⁸	-1,5 10 ⁻²	2,0 10 ⁻³
SnInBi, mesure de In	1,26	275	1,00	2,04 10 ⁻⁸	-6,2 10 ⁻³	3,1 10 ⁻³
Ré-étalonnage du champ magnétique ; il a perdu 20% autour de 1 T mais reste homogène.						
diamètre 1,5mm	1	275	0,97	3,24 10 ⁻⁹	9,4 10 ⁻⁴	9,4 10 ⁻⁴
diamètre 1,5mm	1	275	0,99	3,86 10 ⁻⁹	-1,3 10 ⁻⁴	1,5 10 ⁻³
diamètre 1,5mm	1,5	275	0,99	4,39 10 ⁻⁹	2,0 10 ⁻³	1,1 10 ⁻²
diamètre 1,5mm	1,5	275	0,99	3,99 10 ⁻⁹	1,7 10 ⁻³	4,9 10 ⁻³
Ré-étalonnage de la thermique; pour les mêmes consignes de régulation, elle a fortement évolué, présence de gradients longitudinaux de température de l'ordre de 50° C/m. Homogénéité radiale ?						

Tableau 5.4 : Résultats expérimentaux SnBi.

L'uniformité du champ magnétique reste très bonne, mais pour le même courant (qui est la valeur prescrite et mesurée pour chaque expérience), le champ magnétique est moins élevé que précédemment : 0.76T au lieu de 1T, par exemple. En résumé, la période durant laquelle les valeurs de champs délivrées par l'aimant sont incertaines est délimitée dans le tableau 5.4 par deux double-traités noirs. Il est possible que les champs magnétiques utilisés durant cette période soient inférieurs de 10% à 20% à la valeur indiquée.

Comparaison au modèle intégral.

La figure 5.2 compare les points expérimentaux obtenus sur les deux dispositifs, pour une durée d'expérience de 26 heures, à une température nominale de 275°C. La ligne en traits pleins correspond à la prévision du modèle présenté au chapitre 2 (équation 2.39), pour un coefficient de diffusion D valant $2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

L'accord entre la théorie et la plupart des points expérimentaux des deux dispositifs est très satisfaisant, hormis 4 expériences pour lesquelles nous fournissons une explication ci-dessous. La mesure de la diffusivité du bismuth dans l'étain effectuée ici est de $2.04 \pm 0.1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, pour une température de 275°C. Cette valeur est en bon accord avec la mesure effectuée durant la mission spatiale FOTON 12, soit $2.3 \pm 0.3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ à 300°C, ce qui, ramené à 275°C par une loi en $k\theta^2$ donne pour comparaison $2.1 \pm 0.3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

La dépendance temporelle de D_{app} a été testée sur Euridice I en effectuant des expériences à 0.5T, dont la durée est de 13, 20 et 26 heures ; leurs résultats sont représentés sur la figure 5.3. Rappelons que l'expérience de 13 heures a été doublée par l'expérience de validation d'Euridice II. On observe une dépendance en $t^{-0.4}$ au lieu de $t^{-0.5}$ prévue par l'étude des ordres de grandeur du chapitre 2. Rappelons que cet exposant 0.5 est obtenu dans le cas asymptotique où la diffusion moléculaire est négligée dans le sens longitudinal. Le bon accord avec le modèle théorique (équation 2.39), notamment au niveau de la pente confirme que la différence d'exposant est due à la diffusion moléculaire qui ne peut être négligée. Cela met en évidence la pertinence et l'efficacité du modèle intégral développé au chapitre 2.

Les résultats de 3 expériences à 0.5T, sur Euridice II, sont nettement plus éloignés de la courbe théorique que les autres. Le couple de point le plus haut sur le graphique correspond à la première expérience sur Euridice II ; l'intensité du courant alimentant l'aimant n'a pas été enregistrée pendant cette expérience. Vue la fréquence des pannes de générateur dans les expériences directement consécutives à celle-ci, il est très possible que le champ magnétique ait été interrompu pendant quelques minutes durant cette expérience; cette supposition n'est pas vérifiable à l'heure actuelle. Les deux points situés juste en dessous ont été obtenus dans la même situation (sans enregistreur). Ces deux mesures obtenues pendant la même expérience présentent un écart important (13%). Ce dernier s'explique en partie seulement par la différence de composition initiale, de 8%, à laquelle le nombre de Grashof solutal, et donc la différence $D_{app}-D$, sont proportionnels. Enfin, sur ces trois expériences, seul le couple de points situé autour de $6.4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ a été effectué avec un enregistreur. Le courant électrique fourni à l'aimant a subi des variations fréquentes mais inférieures à 6%. Comme signalé plus haut, il est possible que la bobine de bitter ait été dégradée, comme semblent l'indiquer les mesures de résistances effectuées peu avant. Une rapide comparaison avec les points obtenues à 0.45T montre qu'une perte de champ de 10 ou 11% suffit à expliquer l'écart de ce point avec le reste de la courbe. Ces écarts peuvent donc être imputés à des problèmes électrotechniques.

La forte influence de faibles gradients de température.

Les résultats de deux expériences à 0.75 T sont représentés par des triangles pointant vers le haut. Elles ont été effectuées après plusieurs expériences ayant donné des résultats aberrants, en ce sens qu'ils ne suivaient pas le modèle proposé. Comme indiqué plus haut, le profil de température dans la cellule mesuré peu après ces expériences « ratées » présentait des gradients de température importants, mais insuffisants pour expliquer les résultats. Un quart des fils résistifs constituant l'élément chauffant central était inactif suite à la rupture d'une soudure de connexion électrique. L'explication pressentie est qu'une rupture de symétrie du champ de

température peut avoir une forte influence sur le profil de vitesse dans le tube capillaire. Ces deux expériences à 0.75T permettent de renforcer cette hypothèse.

remarque	B (T)	θ (°C)	C_{max} (%W)	D_{app} (m ² /s)	x_0 (m)	χ^2 (%W ²)
Avec panne	0,75	275	1,04	$6,28 \cdot 10^{-9}$	$-3,4 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Avec panne	0,75	275	1,04	$6,02 \cdot 10^{-9}$	$-1,1 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$
Réparé	0,75	275	0,99	$3,77 \cdot 10^{-9}$	$-2 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
Réparé	0,75	275	1,01	$3,98 \cdot 10^{-9}$	$-5,2 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$

Tableau 5.4 : Expériences SnBi sur l'influence des gradients radiaux de température.

Un ré-étalonnage complet de l'aimant a d'abord permis de mettre hors de cause le champ magnétique. Les disques de céramiques de qualité douteuse (arêtes abîmées, etc.) ont été changés de manière à s'assurer que l'aspect mécanique était d'aussi bonne qualité que dans les expériences "réussies" sur Euridice II. La première expérience a été effectuée avant la réparation de la panne d'origine électrique décelée précédemment, l'autre après réparation de cette panne. Dans les deux cas un profil le plus isotherme possible a été établi le long du passage de la tige de centrage (voir figure 5.4). Les résultats obtenus sont décrits dans le tableau 5.5.

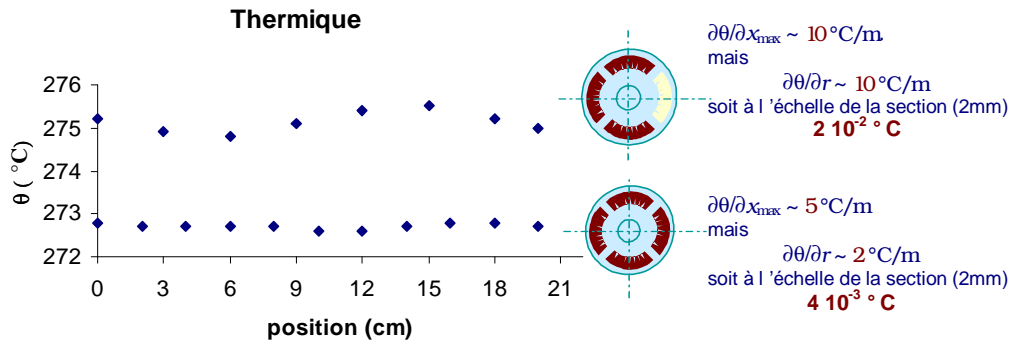


Figure 5.4 : Profils de température pour les deux expériences sur l'influence des gradients radiaux de températures.

Ces résultats parlent d'eux même : il a suffi de réparer la résistance, donc d'assurer un compensation homogène des pertes radiales de chaleur, pour retrouver des résultats en bon accord avec nos prévisions théoriques.

On peut estimer les pertes radiales à partir d'un profil longitudinal de température ; ses fluctuations sont en effet nécessairement dues à des pertes ou des apports de chaleur radiaux. Les valeurs obtenues sont indiquées sur la figure 5.4, il apparaît que les gradients de températures présents sont extrêmement faibles. Les nombres de Grashof thermiques correspondant à ces gradients, Gr_{Tr} , sont de l'ordre de l'unité. Pourtant leur présence modifie de manière significative le transport longitudinal du, rappelons le, à l'écoulement de convection solutale dont le nombre de Grashof est proche de 100. Il est possible, puisque le champ de température présente une dissymétrie dans la section droite, que les vitesses d'origine thermique soit de l'ordre de Gr_{Tr}/Ha , et non Gr_{Tr}/Ha^2 , ceux qui expliquerait qu'elles soient comparables aux vitesses d'origine solutale, en Gr_s/Ha^2 . Cette conjecture est basée sur les travaux d'Alboussièr *et al* (1996). Ce problème reste ceci dit à comprendre de manière approfondie, ce qui nécessiterait une approche numérique ou analytique. En effet, les variations de températures à l'échelle de la section du capillaire sont infimes, à la limite du mesurable ($4 \cdot 10^{-3}^\circ\text{C}$ dans le cas « symétrique » à $2 \cdot 10^{-2}^\circ\text{C}$ dans le cas « dissymétrique »), ce qui interdit *a priori* une analyse expérimentale poussée. Il n'est pas exclu que des expériences sur SnIn permettent toutefois de vérifier que le problème est intrinsèquement d'origine thermique, en minimisant les effets solutaux.

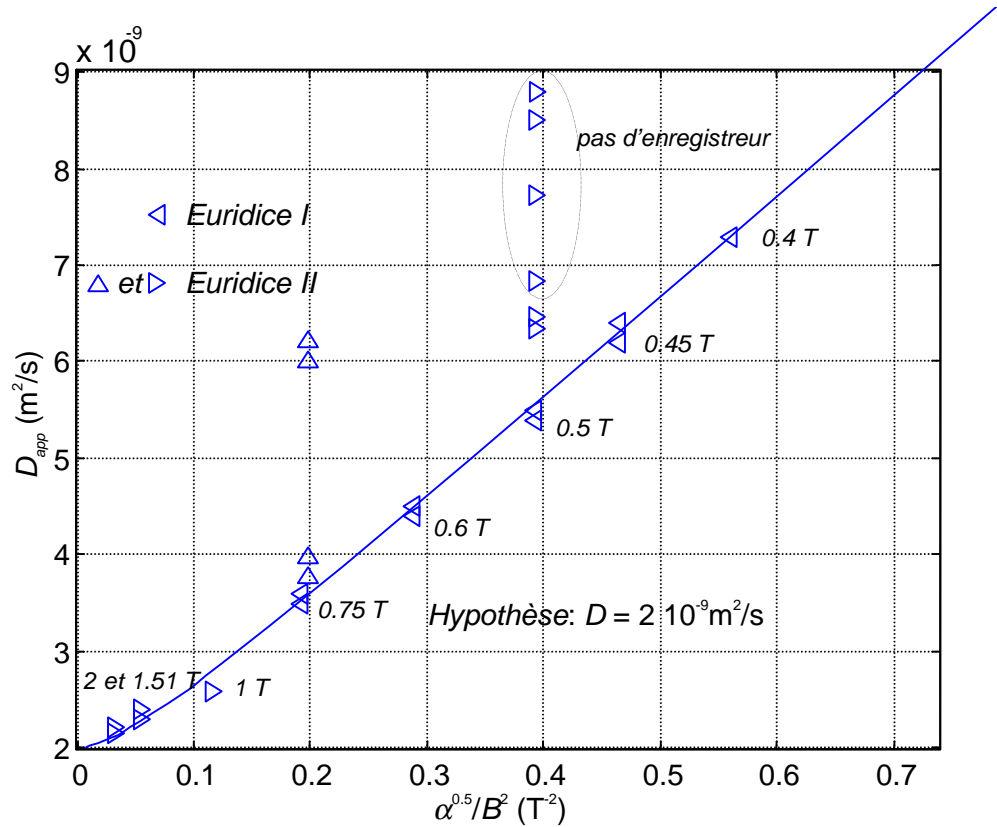


Figure 5.2 : Résultats expérimentaux sur SnBi(1%), la température moyenne est de 275°C. La ligne en trait plein correspond aux prévisions du modèle (équation (2.39)) en supposant $D=2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. La valeur du champ magnétique est indiquée près des points expérimentaux.

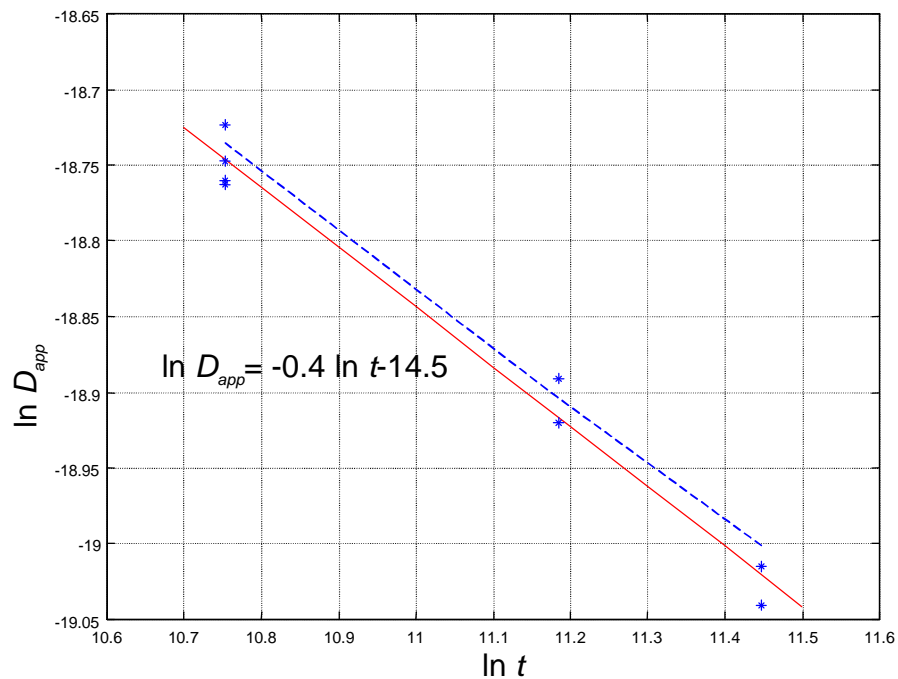


Figure 5.3 : Dépendance temporelle du coefficient de diffusion apparent, les résultats (*) ont été obtenus sous un champ de 0.5 T ($Ha \approx 37$) ; seule la durée des expériences varie. La ligne pleine est une interpolation linéaire des résultats expérimentaux, son équation est indiquée. Les pointillés sont les valeurs prédites par le modèle en supposant $D = 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

Ces expériences illustrent bien un avantage de la méthode MHD sur ses analogues ne prenant pas en compte la convection : la présence de convection indésirée dans une expérience peut être diagnostiquée, sitôt que le comportement des points expérimentaux s'écarte de celui prévu par le modèle. Ce n'est pas le cas dans les méthodes classiques où la convection peut passer totalement inaperçue.

Après cette série d'expériences, visant à tracer une courbe $D_{app} = f(B)$ et à faire une mesure de diffusivité du bismuth dans l'étain, d'autres expériences sont effectuées sur Euridice II. Trois variantes sont apportées :

- soit la température moyenne est diminuée pour approcher du point de fusion,
- soit l'alliage de départ est un SnIn (1%)Bi (2.5%), pour comparaison avec les expériences spatiales de la mission FOTON12 (Garandet *et al* (20001)).
- soit le diamètre des tubes capillaires est de 1.5mm au lieu de 2mm, de manière à modifier le nombre de Grashof solutal et à effectuer des expériences comparables à celles de l'équipe du Professeur Müller-Vogt.

La suite du programme expérimental prévoit d'effectuer une rainure dans les tubes capillaires de 1.5 mm de manière à favoriser la convection Marangoni, à l'instar de Müller *et al* (2000).

Diffusion combinée de In et Bi dans Sn.

Les mesures de diffusion d'In dans Sn et de Bi dans Sn effectuées en cellule de cisaillement lors de la mission FOTON 12 ont été faites de manière simultanée. Les proportions d'indium et de bismuth étaient respectivement 1%W et 2.5%W, soit en terme atomique environ 1%at et 1.25%at. Garandet *et al* (2001) supposent que ces proportions sont suffisamment faibles pour que les atomes d'indium et de bismuth diffusent indépendamment les uns des autres dans la matrice d'étain. Puisque nous comparons les résultats de ces expériences en microgravité aux nôtres, il semble intéressant de vérifier que l'on retrouve bien, dans notre dispositif, les mêmes diffusivités dans le cas où Bi et In diffusent simultanément dans une matrice Sn que dans le cas où chaque espèce est la seule présente dans cette matrice Sn.

Les phénomènes impliqués dans le cas d'une expérience au sol sont toutefois plus nombreux que dans une expérience en microgravité. En effet, l'analyse des expériences spatiales suppose l'absence de convection ; dans notre cas, au contraire, la présence de convection naturelle est fondamentale. Comme signalé plus haut, le cas de l'indium et de l'étain est remarquable en ce qu'ils ont presque la même densité. On peut donc considérer, dans des conditions isothermes, que la convection est due uniquement à la présence de bismuth. L'indium est alors une sorte de traceur passif transporté, en plus de sa propre diffusion, par le champ de vitesse créé par le bismuth avec lequel il coexiste. On s'attend donc à ce que les coefficients de diffusion apparents du bismuth soient les mêmes qu'en l'absence d'indium, et que ceux d'indium soient modifiés selon le mécanisme de dispersion de Taylor présenté au chapitre 2.

Si l'on revient à la perspective d'expériences classiques de diffusion, par exemple en microgravité, ce genre d'utilisation d'alliages ternaires dilués peut apporter un moyen de diagnostic quant à la pollution des expériences par de la convection. En effet, imaginons que l'on veuille mesurer la diffusivité d'une impureté B dans A, et que l'on connaisse celle de C dans A ; faire une expérience de diffusion simultanée de B et C dans A permettrait de valider la mesure en vérifiant que l'on obtient le bon coefficient de diffusion de C dans A. Dans le cas contraire, une erreur de mesure serait à craindre sur la diffusivité de B. Il faut bien sûr pour cela que les concentrations utilisées soient petites et que l'affinité chimique de C et A soit suffisamment faible pour qu'ils ne forment pas d'association. Le matériau C pourrait par exemple être un isotope de A.

L'expérience effectuée sur SnIn (1%)Bi(2.5%) a duré 26 heures, sous 1.26 T (champ estimé *a posteriori* suite au ré-étalonnage de l'aimant). Un thermocouple témoin glissé dans un des canaux prévus à cet effet dans le fourreau graphite montre des variations locales de température de l'ordre de 0.5°C. Le relevé de courant électrique alimentant la bobine de bitter ne montre pas d'anomalie. Les profils de concentration obtenus sont marqués par une forte convection et l'hypothèse de milieu infini utilisée pour établir les profils théoriques au chapitre 2 (équations

2.35 et 2.33) est loin d'être vérifiée. Ces profils sont en effet proches de droites. Il est dans ces conditions difficile de donner un coefficient de diffusion apparent qui ait réellement un sens physique : bien qu'il existe des solutions à l'équation de diffusion dans un milieu fini (voir chapitre 4), puisque notre transport n'est pas réellement diffusif, une approche basée sur ce type de solutions n'est pas valable lorsque le profil de concentration a « largement atteint les bords de la cavité ». On se contentera de dire, pour la discussion, que les coefficients mesurés sont, aussi bien pour l'indium que le bismuth, supérieurs à $10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$. Cette valeur est bien supérieure (au moins trois fois) à la valeur attendue. Par exemple pour le cas du bismuth, un regard à la figure 5.2 permet de dire que pour SnBi (1%W), $D_{app} \approx 2.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$; une multiplication du nombre de Grashof solutal par 2.5, comme c'est le cas ici amènerait ce coefficient à $3.25 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

Nous considérons que ces mesures sont erronées, suite à la panne de résistance décrite précédemment.

Expériences avec un diamètre de 1.5 mm.

Dans le but de tester la dépendance de D_{app} en fonction du Grashof solutal, et de réaliser des expériences comparables à celles de Müller *et al* (2000), une cellule dotée de capillaires de 1.5 mm de diamètre a été fabriquée. Malheureusement, suite à un défaut du tour à commande numérique de l'entreprise chez qui l'usinage a été sous-traité, des défauts de coaxialité et de réctilignité de l'ordre du dixième de millimètre sont probables dans les tubes capillaires ainsi que les autres trous des disques de céramique. Ce défaut a été diagnostiqué après l'usinage du jeu de disques, au complet, un autre jeu a donc été commandé. Les expériences effectuées tout de même n'échappent pas au problème des gradients de températures radiaux décrits ci-dessus ; aucune n'a été effectuée après réparation du four. Les résultats reportés dans le tableau 5.4 ne seront donc pas discutés outre mesure.

4. COMMENT D VARIE-T-IL AU VOISINAGE DU POINT DE FUSION ?

Les mesures de diffusivité du bismuth dans l'étain obtenues sur Euridice et lors de la mission FOTON 12 sont en bon accord et s'appuient mutuellement. Par contre, l'expérience Mephisto de solidification en microgravité a permis à deux reprises (Favier *et al* (1996) lors de la mission USMP1 et Boutet (1999) lors de USMP3) de mesurer ce coefficient au voisinage du point de fusion. Les valeurs mesurées sont respectivement $1.3 \pm 0.2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ et $1.3 \pm 0.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (la valeur mesurée initialement par Boutet (1999) est $1.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$; elle a été corrigée pour obtenir l'accord avec celle de USMP1). On peut les comparer à une extrapolation de notre mesure à la température du point de fusion, suivant un modèle $D \approx k\theta^2$ une telle extrapolation donne : $D_f = 1.7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$; la même opération sur la mesure de FOTON 12 donne : $D_f = 1.8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

Ce désaccord avec les données obtenues sur Mephisto suscite une question : vient-il d'un biais dans deux des 4 expériences comparées ici, ou est-ce que D subit des variations plus fortes qu'attendues près du point de fusion. On peut de plus remarquer qu'une valeur de D_f augmentée de 10 à 30% reconcilierait la valeur de vitesse critique observée dans Mephisto et celle prévue par la théorie de déstabilisation morphologique de l'interface en croissance front plan (Lehmann (1996), Boutet (1999)) ; ce retard à la déstabilisation est une des questions laissées en suspens après les missions USMP1 et USMP3.

Devant cette interrogation, deux directions d'investigation ont été suivies :

- d'une part deux expériences dans Euridice II, près du point de fusion et sous champ relativement élevé ont été réalisées,
- d'autre part, certaines données issues de Mephisto lors des missions USMP1 et USMP3 ont été réétudiées en vue de vérifier la robustesse des barres d'erreurs sur les coefficients annoncés.

Pour se placer près du point de fusion, un thermocouple de type K, de diamètre 0.5mm a été étalonné par rapport au point de fusion de l'étain. Il était pour cela plongé dans un bain d'étain en fusion, solidifié puis refondu à plusieurs reprises. Lors de la solidification du bain, le plateau de température suivant la phase de surfusion a servi de référence. L'indication du

thermocouple variait alors de 235,9°C à 236,4°C, au lieu de 231,4°C (les essais ont été faits sur deux jours consécutifs). Ce thermocouple a ensuite été utilisé, avec la même chaîne de mesure que pour l'étalonnage, pour établir l'isotherme dans Euridice II. Les deux expériences effectuées se situaient à moins de 5°C au dessus du point de fusion.

Ces expériences de 26 heures à 1.5T ont permis de mesurer 3 coefficients D_{app} au lieu de 4, car un des tubes capillaires a été mal rempli. Les trois coefficients mesurés sont $2.15 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $2.17 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ et $2.25 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. La moyenne de ces mesures est de $2.2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Pour le même champ, 1.5T, à 275°C, le coefficient mesuré est $2.35 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, soit un coefficient supérieur de 19.5% à la diffusivité vraie. En supposant que cet écart est le même pour les expériences à bas point de fusion, on estime le coefficient vrai à cette température à $1.77 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. On peut envisager le cas où la bobine de bitter aurait déjà été endommagée lorsque l'expérience a été effectuée ; le champ aurait dans ce cas été de 1.26T au lieu de 1.5T, ce qui, tous calculs faits, donnerait un coefficient vrai de $1.67 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Ces deux valeurs sont donc en accord avec une dépendance régulière en $k\theta^2$ du coefficient de diffusion en fonction de la température.

La reprise des données Mephisto a consisté dans un premier temps à refaire l'analyse des profils de couche limite de solidification obtenus après trempe de l'échantillon en cours de croissance. Le profil théorique de cette couche est donné par :

$$C(x) = C_{inf} \left[1 + (1-k)/k e^{-R/Dx} \right], \quad (5.1)$$

où C_{inf} , k et R sont respectivement la concentration de la phase liquide, le coefficient de partage de l'alliage en question et la vitesse de tirage.

Plusieurs effets susceptibles de modifier le profil de concentration dans la couche ont été pris en compte:

- la variation du coefficient de diffusion avec la température le long de la couche limite,
- la thermodiffusion, (le gradient de température, de 173°C/cm, est deux ordres de grandeurs plus fort que celui appliqué dans nos expériences sur SnIn),
- l'expansion de l'alliage à la solidification, qui a pour effet de dilater les longueurs dans le matériau, et en particulier la couche limite (Tiller *et al* (1953)),
- la diffusion à l'état solide du profil de trempe a été prise en compte de manière analytique; cette précaution a été prise car une durée de l'ordre d'un an c' est écoulée entre l'expérience et l'analyse des échantillons,
- l'incertitude sur la vitesse de tirage.

L'ajustement du profil (5.1) et des données expérimentales a été refait en variant les méthodes utilisées (ajustement direct, ajustement du logarithme, pondération ou non des points par la dispersion expérimentale, etc.). La conclusion est de confirmer les valeurs annoncées ci-dessus : $1.3 \pm 0.2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ pour USMP1 et $1.5 \pm 0.2 \text{ m}^2/\text{s}$ pour USMP3. La valeur donnée pour USMP3 est la même que celle estimée initialement par Boutet (1999) ; ce dernier a décidé suite à l'observation des profils expérimentaux de ramener cette valeur à la même moyenne que Mephisto1, en augmentant la barre d'erreur. Il est vrai que l'ajustement des profils obtenus sur Mephisto 3 suppose des valeurs de k plus élevées que les valeurs habituellement admises (0.32 à 0.34 au lieu de 0.27) ce qui montre une certaine difficulté à faire correspondre le modèle théorique et les données expérimentales. Notons qu'il est possible d'obtenir des profils théoriques décrivant de manière satisfaisante les profils de Mephisto 1, pour une valeur de D_f proche de celle mesurée sur Euridice ; mais à condition de donner à k une valeur irréaliste car supérieure ou égale à 0.32.

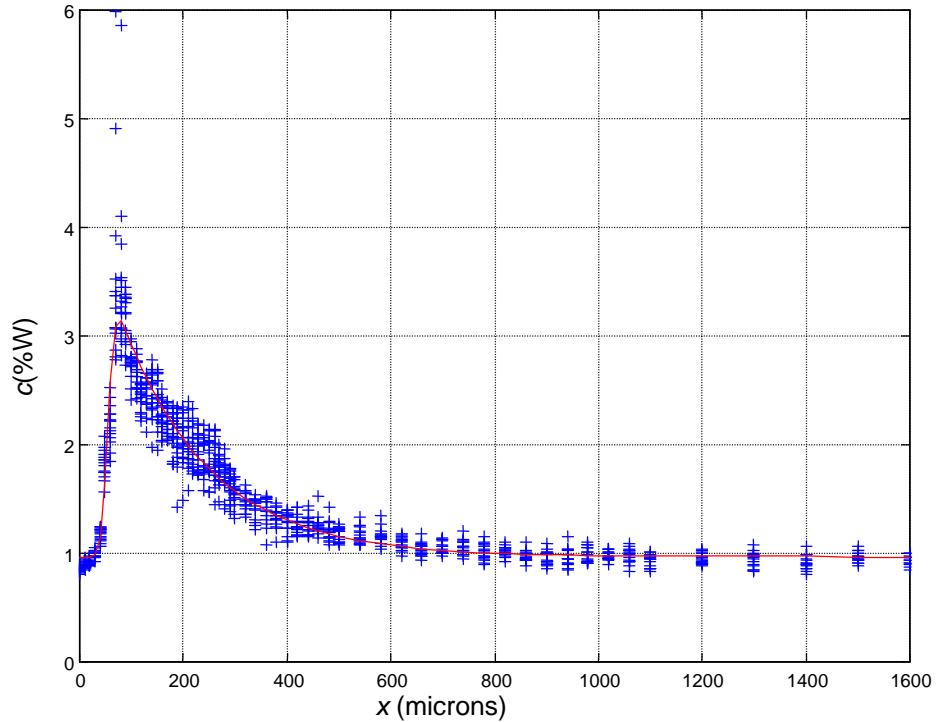


Figure 5.5 : Exemple de profil de trempe obtenu lors de la mission USMP1. Les étoiles représentent les mesures de concentration effectuées à l'aide d'une microsonde; le profil théorique a été ajusté à ces points, il tient compte de la diffusion solide.

Dans un deuxième temps, les données relatives au transitoire initial de solidification obtenues sur Mephisto ont été ré analysées. Ce transitoire correspond à la formation de la couche limite solutale devant l'interface solide/liquide. L'équation de conservation de la masse prend dans ce problème la forme suivante (Favier *et al.* (1996)):

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + R (1 - e^{-t/\tau}) \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial t} ; \quad (5.2)$$

les conditions aux limites associées à cette équation sont:

$$-D \frac{\partial c}{\partial x} = R (1 - e^{-t/\tau}) \quad \text{à l'interface,} \quad (5.3)$$

$$c = c_{inf} \quad \text{infiniment loin de l'interface.} \quad (5.4)$$

L'axe des abscisses x est bien entendu choisi normal à l'interface.

Aucune solution analytique n'existe à notre connaissance pour ce problème. L'ajustement avec les mesures expérimentales a donc été fait grâce à une résolution numérique de (5.2), (5.3) et (5.4). La méthode est identique à celle utilisée par Favier *et al.* (1996). Les paramètres de l'ajustement étaient D , c_{inf} , k et l'origine des abscisses.

Lorsque k est fixé à 0.27, le meilleur ajustement est obtenu pour $D = 1.2 \pm 0.1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, ce qui est en accord avec les conclusions de Favier *et al.* (1996). En revanche, lorsque k est laissé libre de varier, le meilleur ajustement est obtenu pour des valeurs de D comprises entre $1.8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ et $2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, k varie alors entre 0.38 et 0.35, respectivement. L'écart type obtenu alors est légèrement meilleur que lorsque k est fixé (6.8% à 7% contre 8.5% à 9.5%). La valeur de c_{inf} correspondant à ces ajustements est identique dans les deux cas : 0.52%at à 0.53%at. De même, si l'on bloque le paramètre D , on converge vers une valeur élevée de k telle que 0.34.

Les conclusions que nous tirons donc de cette étude est qu'il est difficile de faire correspondre les mesures de Mephisto d'une part et celles de FOTON 12 et Euridice d'autre part. L' accord est possible à la limite des barres d' erreurs. Bien que l'écart puisse sembler peu important, en comparaison avec les dispersions habituellement observées sur les mesures de diffusivité, cette observation reste troublante et s'ajoute au problème du seuil de déstabilisation morphologique. Cela justifierait de nouvelles expériences. L' étude des transitoires finaux de solidification mesurés par diagnostic Seebeck sur Mephisto constituerait la suite logique du travail effectué ici.

5. CONCLUSIONS SUR LA METHODE MHD

Les deux séries d'expériences sur SnIn (1%W) et SnBi(1%W) présentées ici et réalisées sur deux dispositifs expérimentaux différents montrent que la méthode MHD de mesure de diffusivité fonctionne bien. Par un contrôle rigoureux des aspects chimiques (composition des alliages de départ), thermiques, mécaniques et électromagnétiques, elle permet d'obtenir des résultats précis et reproductibles.

Les données expérimentales les plus récentes montrent toutefois que cet équilibre est fragile. Les mesures sous champ magnétique apparaissent clairement au moins aussi sensibles aux défauts de thermique que les mesures classiques au sol. Toutefois elles offrent une possibilité de déceler la présence de convection parasite *via* la comparaison avec le modèle théorique du chapitre 2. Cela leur offre un avantage certain puisque la présence de convection peut très bien ne pas être décelée dans les expériences classiques. Ces deux expériences sur l' influence des hétérogénéité du champ de température apportent une explication aux difficultés rencontrées par Banish (2000) dans ces expériences sous champs intenses. De même cela explique, à notre sens, pourquoi Banish (2000) et Mathiak and Frohberg (1999) ont eu à utiliser des champs bien plus importants que nous pour approcher d' un mélange purement diffusif, dans des configurations similaires aux nôtres. Il convient de quantifier plus précisément les mécanismes permettant à de très faibles inhomogénéités du champ de température d'avoir un impact significatif sur le transport global.

L' idée de départ du programme Euridice postule que la dispersion observée dans les données expérimentales sur les coefficients de diffusion est due à la présence fréquente de convection parasite dans les expériences. Il a été montré que le contrôle de la convection assure des données reproductibles. Le bon accord entre modèles et expériences montre, aussi bien pour le cas où le soluté est l'indium que celui où c'est le bismuth, que le coefficient de diffusion n'est pas modifié par des champs allant jusqu'à 2 Tesla, ce qui est conforme aux prévisions de Sanfeld (2000). La dépendance du coefficient de diffusion avec la température est quant à elle accessible à cette méthode, comme cela a été montré sur les deux alliages étudiés.

La question se pose des limites de cette méthode. Les matériaux utilisés ici peuvent être perçus comme des cas d'école : ils ont un point de fusion assez bas, les concentrations utilisées sont faibles et ces matériaux ni trop agressifs ni dangereux d'un point de vue chimique. Le passage à d'autres matériaux d'intérêt industriel ne pose pas de problème théorique, mais présente tout de même des défis techniques (voir par exemple Itami *et al* (2000)). Les champs magnétiques nécessaires à l'établissement d'une mesure précise dans leur cas restent accessibles dans un laboratoire traditionnel. Dans le cas où le nombre de Grashof solutal est plus important qu'ici, deux solutions sont envisageables :

a- L'utilisation de champs magnétiques intenses; la difficulté technique est de miniaturiser l'expérience de manière à opérer dans la zone homogène du champ magnétique. Malgré sa compacité le dispositif doit permettre un contrôle précis du champ de température. Les expériences de longue durée risquent d'être prohibées. Rien ne laisse supposer que le coefficient de diffusion puisse être modifié par les champs magnétiques intenses.

b- On peut aussi se contenter d'expériences mesurant des coefficients D_{app} relativement éloignés de D . Il est pour cela nécessaire d'affiner les modèles théoriques de manière notamment à mieux utiliser l'information contenue dans la pente des tracés

$D_{app}=f(B)$. De nouvelles expériences permettront bien entendu d'aller dans ce sens, mais une simulation numérique pleinement tridimensionnelle dans la configuration d'Euridice permettrait de conclure sur la valeur de $\alpha(Ha)$ et sur l'influence de la phase de convection initiale. De telles mesures seraient soumises à une connaissance précise des autres propriétés du fluide.

Les alliages métalliques peuvent présenter des coefficients d'expansion solutale allant jusqu'à $2\%W^{-1}$. Les nombres de Grashof solutaux les plus importants sont donc au plus 10 fois plus élevés qu'ici. Dans la même configuration (même diamètre et même durée), un triplement de l'intensité du champ magnétique permettrait d'effectuer une mesure similaire à celle effectuée ici sur SnBi ; l'induction maximale serait alors de 6T. Bien qu'on entre alors véritablement dans le domaine des champs intenses, cette valeur est loin d'être prohibitive ; rappelons d'ailleurs que les expériences de Mathiak et Froberg (1999) utilisent des inductions atteignant 15 T.

L'expérimentation en microgravité n'est donc plus le seul recours pour mesurer des coefficient de diffusion d'impuretés dans les métaux et alliages semi-conducteurs liquides. Les seules vraies conditions pour que notre méthode soit applicable est que le coefficient D ne dépende ni du champ magnétique ni de la composition. On se doit de remarquer que pour des liquides faiblement conducteurs de l'électricité, d'autres méthodes de contrôle de la convection peuvent certainement être mises au point pour réaliser des mesures au sol, comme celle proposée par Alboussière (1999).

Chapitre 6

Diffusivité apparente dans le cas d'un écoulement oscillant.

1. INTRODUCTION.

Dans le cas d'expériences de diffusion en microgravité, il n'est pas exclu que les accélérations subies par le dispositif expérimental créent un écoulement de type thermogravitaire. L'environnement en terme d'accélération à bord des satellites et stations spatiales est très complexe ; il peut être décrit dans l'espace de Fourier, en donnant l'amplitude et la direction moyenne des accélérations en un point du satellite en fonction de leur fréquence temporelle. Ces données sont mesurées en certains points des vaisseaux spatiaux (Hamacher *et al* (1999), Kasakova *et al* (1999), Hakimzadeh *et al* (1997)) par des accéléromètres. Si l'on suppose le dispositif expérimental de faible dimension, on peut supposer qu'il est soumis à une accélération homogène et décomposable en série de Fourier.

La mise en orbite de la Station Spatiale Internationale a stimulé nombre de travaux récents sur le transport additionnel par les écoulements thermo-vibrationnels ou soluto-vibrationnels. Suite à leurs expériences en capillaire long, Smith *et al* (2000) prétendent qu'un tel phénomène peut mener à une surestimation significative du coefficient de diffusion : un rapport supérieur à deux est obtenu sur la diffusivité d'or dans le plomb, suivant si le dispositif d'isolation des vibrations MIM est actif ou pas pendant les expériences. Une expérience en vibrations forcées est aussi effectuée (4mg à 0.1 Hz, orienté à 45° par rapport capillaire) et montre une augmentation significative du transport. D'un autre côté, il faut remarquer que le bon accord entre les expériences obtenues lors de la mission FOTON 12 et au sol par notre méthode donne un exemple d'expérience spatiale où l'on peut penser que le transport convectif était bien négligeable. Le problème est que la compréhension du transport additionnel dans les expériences spatiales n'est pas assez profonde pour donner des critères clairs sur la possibilité de pollution d'une expérience. Les expériences de Smith *et al* (2000) sont à notre connaissance les seules expériences spatiales directement dédiées à l'étude de l'influence des vibrations sur les expériences de mesure de diffusivité.

Mathiak et Willnecker (2000) ont développé une approche numérique originale de ce problème, dans le cas monochromatique. La marche aléatoire d'une particule est simulée dans la section droite du tube capillaire. On suppose qu'un écoulement connu analytiquement est établi dans ce tube capillaire. A chaque pas de temps, le transport longitudinal de la particule est calculé en fonction de sa position dans la section droite, et donc de la vitesse à cet endroit. On mesure ensuite par une approche statistique la diffusivité apparente liée à cet écoulement. Plusieurs profils de vitesse de type $u(r) = v_0(r) \sin(\omega t)$ ont été utilisés et le coefficient de diffusion apparent montre clairement un comportement tel que $D_{app} - D \propto v_0^2 / (H^2 \omega^2)$ à haute fréquence¹⁵.

Par rapport à ce travail, les simulations numériques de Matsumo et Yoda (1999) concernant une convection solutale oscillante dans une expérience de diffusion ont l'intérêt de prendre en compte le couplage entre le champ de vitesse et la composition du liquide. Ils trouvent un coefficient de diffusion apparent indépendant de la fréquence à haute fréquence et observent, pour les paramètres choisis, une augmentation de 8% du coefficient de diffusion. Ces auteurs utilisent toutefois dans leurs calculs des valeurs d'accélération, g , inversement proportionnelles aux fréquences considérées (pour la plupart de leur gamme de paramètres) ; leurs résultats sont

¹⁵ Seul un profil échappe à cette tendance, la vitesse est dans ce cas d'amplitude constante et de signe opposé sur chaque demi-section de capillaire; ce profil présente donc une discontinuité en $y = 0$. La différence $D_{app} - D$ suit alors une loi en $\omega^{3/2}$, ce qui peut être expliqué par une approche similaire à celle de la partie 2.4, en prenant en compte l'existence d'une couche limite pour la fluctuation de concentration.

donc en fait compatibles avec une loi de puissance en $(g/\omega)^n$, l'exposant n pouvant être quelconque. Matsumo et Yoda (1999) testent de plus l'écart entre modélisation 2D et 3D (dans un cylindre), la différence est de 6% seulement, ce qui soutient donc la validité des approches bidimensionnelles.

Naumann (2000) propose une étude analytique 2D en supposant l'écoulement parallèle. Pour une accélération monochromatique, il obtient une solution sous forme d'une série trigonométrique, augmentée d'un terme transitoire. Cette solution présente notamment un comportement en $Gr^2/Fq^{-7/2}$ à haute fréquence et pour les grands nombres de Schmidt, où $Fq = \omega H^2/\nu$, ce qui semble contredire les résultats de Mathiak et Willnecker (2000). Une telle dépendance est aussi proposée dans des articles moins récents sur les propriétés de transport d'écoulements oscillants (Chatwin (1975) et Watson (1983)); toutefois ces travaux, basés sur des modèles de dispersion de Taylor, concernent des écoulements forcés.

Le but de ce chapitre est de présenter une approche phénoménologique des problèmes de pollution convective par un écoulement oscillant dans une expérience de diffusion. Cet écoulement peut par exemple être créé par une accélération monochromatique. Une étude des ordres de grandeur permet d'abord d'expliquer les tendances observées par Naumann (2000) et Mathiak et Willnecker (2000) en distinguant le transport par l'écoulement de cœur et celui dans les couches limites visqueuses. Cette approche nous permet d'une part de vérifier la pertinence des résultats de la mission FOTON 12 et d'autre part d'effectuer une extension de l'approche analytique d'Alboussièret al (1997) au cas d'un écoulement périodique.

Soulignons enfin que nous nous intéressons ici à un écoulement oscillant de moyenne temporelle nulle, et négligeons par conséquent deux effets convectifs pouvant être observés dans des expériences soumises à une accélération oscillante. Le premier est le transport par l'écoulement non-solénoïdal dû à l'expansion différentielle du fluide, proposé par Perrera et Sekerka (1997). Le second est le transport par l'écoulement thermo-vibrationnel de moyenne temporelle non nulle prédit par Gershuni et Zhukhovitsky (1986) et étudié numériquement dans le cas des expériences de diffusion par Savino et Monti (1999).

2. DIFFUSIVITE EFFECTIVE POUR UN ECOULEMENT OSCILLANT.

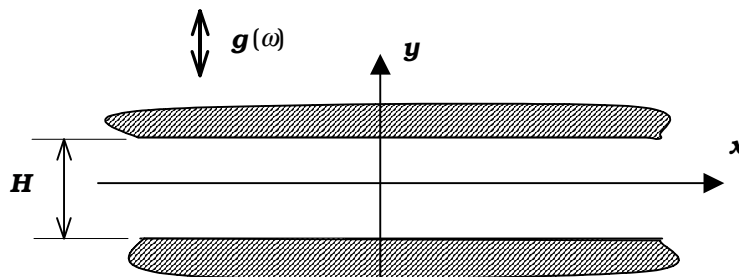


Figure 6.1 : Configuration étudiée.

2.1 Hypothèses du modèle.

Comme rappelé sur la figure 6.1, la configuration est identique à celle considérée jusqu'à présent, si ce n'est que l'on s'intéresse à un écoulement quasi-parallèle oscillant avec une pulsation ω fixée. Dans la mesure où les termes non linéaires de l'équation de Navier-Stokes sont négligés¹⁶, ce dernier peut être créé par une accélération oscillant à la même pulsation.

¹⁶ Cela est licite tant que $g\beta_c\Delta c_0 H^3/(\omega L^2\nu) \ll 1$, ce qui est en général vérifié dans les expériences de diffusion où $H/L \ll 1$.

Le champ de concentration est décomposé comme précédemment en une partie moyenne c_0 et une fluctuation dans la section droite, c_1 . Pour exprimer la diffusivité effective dans ce cas où l'écoulement est périodique, l'équation (2.3) pour c_0 reste valide, seul un terme de variation temporelle doit être ajouté à l'équation (2.6), de manière à prendre en compte les fluctuations du champ de concentration :

$$\frac{\partial c_0}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \langle uc_1 \rangle = D \frac{\partial^2 c_0}{\partial x^2} \quad (6.1)$$

et

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} + u \frac{\partial c_0}{\partial x} = D \nabla_{\Sigma}^2 c_1. \quad (6.2)$$

Les hypothèses nécessaires à ce que (6.2) soit valide sont que les fluctuations c_1 restent petites devant c_0 et que les variations longitudinales de concentration s'étendent sur une longueur bien plus grande que le diamètre du tube. La première de ces deux conditions nous donnera une condition sur la vitesse d'advection du soluté, la seconde est automatiquement vérifiée pour $t \gg H^2/D$. Rappelons que dans le cas où les variations temporelles dans (6.2) sont négligeables, la diffusivité effective est donnée par notre approche du chapitre 2. Nous nous plaçons ici dans le cas où, au contraire ce terme est dominant, c'est à dire pour des pulsations élevées par rapport au temps de diffusion à l'échelle de la section. Cette hypothèse s'écrit :

$$\omega H^2/D \gg 1, \text{ ou, de manière équivalente, } FqSc \gg 1. \quad (6.3)$$

Elle n'est pas très contraignante en pratique, puisque pour un diamètre de l'ordre du millimètre et une diffusivité de 10^{-9} m²/s, une fréquence supérieure à 10^{-3} Hz suffit à la vérifier.

2.2 Nouvelle expression de la diffusivité effective.

L'hypothèse (6.3) nous permet, dès que le profil de concentration s'étend sur une longueur grande devant le diamètre de la section, de considérer que la concentration moyenne c_0 reste inchangée durant une période. Grâce à cette hypothèse de régime quasi-permanent, on peut travailler sur le transport moyen de c_0 , en intégrant l'équation (6.1) sur une période, ce qui donne :

$$\frac{\partial c_0}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \langle uc_1 \rangle dt \right) = D \frac{\partial^2 c_0}{\partial x^2}. \quad (6.4)$$

La diffusivité effective (moyenne) sera donc donnée par :

$$D_{eff} = D - \frac{\left(\frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \langle uc_1 \rangle dt \right)}{\partial C_0 / \partial X}, \quad (6.5)$$

ce qui peut être comparé à l'expression donnée au chapitre 2 dans le cas permanent (équation 2.8). Il reste donc à exprimer le terme $\langle uc_1 \rangle$ en fonction de c_0 pour obtenir l'équation 1D de transport pour c_0 seulement.

2.3 Calcul approché de $\langle uc_1 \rangle$.

L'équation (6.2) peut en général être résolue dans sa forme complète et donner une expression de la fluctuation c_1 , pourvu que le champ de vitesse u soit donné et ne dépende pas de c_1 . Les conditions aux limites à utiliser pour c_1 sont alors l'imperméabilité aux parois, et la condition de moyenne nulle sur la section. Suivant la forme de u , cette expression peut être assez complexe ; nous nous intéressons donc à une forme approchée plus accessible. L'hypothèse (6.3) de haute fréquence, permet de supposer que les fluctuations de concentration n'ont pas le temps de diffuser dans la section droite pendant une période, et donc que c_1 suit l'écoulement ; l'équation (6.2) se limite alors à :

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = -u \frac{\partial c_0}{\partial x}. \quad (6.6)$$

La solution c_1 devra toujours être de moyenne nulle sur la section. En revanche cette équation ne lui permet plus de remplir la condition d'imperméabilité sur les parois. Une couche limite solutale, où le terme diffusif $D\nabla^2 c_1$ ne peut plus être négligé, permet de réaliser cette condition. Cette couche limite est bien plus fine que celle du champ de vitesse, puisque nous considérons des fluides à grand nombre de Schmidt.

Puisque nous supposons c_0 quasi-permanent, la solution de (6.6) sera en quadrature avec u . Le problème est donc que le terme de transport $\langle uc_1 \rangle$ est dans ce cas de moyenne temporelle nulle. C'est ce qui explique la piètre efficacité des écoulements oscillants en terme de transport convectif moyen. Le seul transport moyen par convection peut être attribué au léger déphasage entre u et c_1 introduit dans (6.2) par le terme diffusif négligé dans (6.6). La nécessité de prendre en compte ce déphasage nous amène donc à revenir à l'équation « complète » (6.2) ; on la multiplie par c_1 pour en tirer une expression de uc_1 :

$$c_1 \frac{\partial c_1}{\partial t} + uc_1 \frac{\partial c_0}{\partial x} = D c_1 \nabla_{\Sigma}^2 c_1, \quad (6.7)$$

d'où

$$\langle uc_1 \rangle = D \frac{\langle c_1 \nabla_{\Sigma}^2 c_1 \rangle}{\partial c_0 / \partial x}. \quad (6.8)$$

La méthode proposée ici est de faire un calcul approché de c_1 grâce à (6.6) puis de l'utiliser dans (6.8) pour calculer $\langle uc_1 \rangle$ en tenant compte du déphasage introduit par la diffusion. La diffusivité effective sera alors donnée par :

$$D_{eff} = D \left\{ 1 - \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi} \langle c_1 \nabla_{\Sigma}^2 c_1 \rangle dt \right\}. \quad (6.9)$$

2.4 Etude des ordres de grandeurs.

Suite aux travaux de Thévenard et Ben Hadid (1991), sur la convection thermique en présence d'une gravité oscillante, nous devons garder à l'esprit que deux régimes d'écoulements peuvent être considérés. Lorsque les oscillations de la gravité sont bien plus rapides que le transport de quantité de mouvement à l'échelle de la section de la cavité, l'écoulement exhibe en effet une zone de cœur et des couches limites visqueuses. L'étude des ordres de grandeurs nécessite de traiter séparément les deux zones lorsqu'elles existent ; on distingue donc deux cas suivant qu'il y a des couches limites ou pas.

Ecoulement sans couche limite.

Puisque nous nous intéressons à des fluides de grand nombre de Schmidt, il est possible d'avoir un régime où la fréquence est à la fois grande devant le temps de transport radial de soluté et petite devant celui de quantité de mouvement. On se place ici dans cette hypothèse :

$$Fq = \omega H^2 / \nu \leq 1 \text{ et } FqSc \gg 1. \quad (6.10)$$

L'équation (6.6) nous permet d'estimer, au premier ordre en $(FqSc)^{-1}$, l'ordre de grandeur de c_1 :

$$c_1 \sim -(u/\omega) \partial c_0 / \partial x. \quad (6.11)$$

Cette valeur¹⁷ peut être substituée à c_1 dans l'équation (6.8) pour obtenir l'ordre de grandeur de $\langle uc_1 \rangle$:

$$\langle uc_1 \rangle \sim D \frac{u^2}{\omega^2 H^2} \frac{\partial c_0}{\partial x}, \quad (6.12)$$

¹⁷ Elle permet aussi d'exprimer la condition $c_1 \ll c_0$ par : $u/\omega\delta \ll 1$, où δ représente l'épaisseur du profil de concentration. On peut la ré-écrire : $u \ll \omega (Dt)^{1/2} < \omega\delta$.

et ainsi,

$$\frac{D_{eff} - D}{D} \sim \frac{u^2}{\omega^2 H^2}. \quad (6.13)$$

On retrouve donc les lois d'échelles observées par Mathiak et Willnecker (2000) dans leur simulations numériques. Puisque on peut s'attendre à ce que u soit indépendant de ω pour des fréquences telles que $Fq \ll 1$ et en ω^{-1} pour $Fq \gg 1$ (Thévenard et Ben Hadid (1991)), ces auteurs s'attendent pour D_{eff} à une transition d'un régime en ω^{-2} à un régime ω^{-4} autour de $Fq=1$. Mais l'écoulement de haute fréquence exposé par Thévenard et Ben Hadid (1991) présente une structure qui nécessite la prise en compte des différentes régions de l'écoulement, comme nous allons le faire ci-dessous.

Écoulement avec couches limites.

Thévenard et Ben Hadid (1991) donnent une solution analytique 2D des équations du mouvement dans le cas d'une accélération transverse à une cavité le long de laquelle un profil linéaire de température est établi. Certaines caractéristiques de cet écoulement dans le cas $Fq \gg 1$, auquel on s'intéresse à présent, sont illustrées sur la figure 6.2.

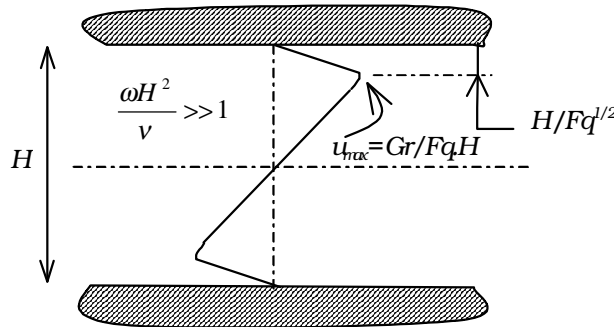


Figure 6.2 : Profil typique de vitesse à haute fréquence (seule l'amplitude est représentée).

Il y a une grande analogie entre ce profil et celui du cas de convection naturelle MHD de Garandet *et al* (1992) présenté au chapitre 2. L'équation du mouvement est en fait rigoureusement analogue, en remplaçant Ha^2 par iFq (où i est la racine complexe de -1), le passage d'une solution purement réelle à une solution complexe introduit toutefois de nouvelles propriétés. Une description complète nécessiterait notamment le tracé de la phase de u en fonction de la position dans la cavité.

L'amplitude de la vitesse présente un cœur linéaire en y et deux couches limites près des parois. L'amplitude maximale est d'ordre de grandeur $u \sim \nu/H Gr/Fq$ et l'épaisseur des couches est $\varepsilon \sim H/Fq^{1/2}$. Comme nous l'avons vu plus haut, c_1 suit le profil de vitesse sauf dans des couches limites bien plus fines que les couches limites hydrodynamiques ; il présente donc la même structure en cœur et couches limites que u . L'approche menant à l'équation (6.8) est toujours licite. Dans le cœur, $\nabla_{\Sigma}^2 c_1 = 0$, donc la totalité du transport convectif se fait à travers les deux couches limites pariétales. Il reste donc à estimer :

$$\langle c_1 \nabla_{\Sigma}^2 c_1 \rangle = \frac{2}{H} \int_0^{\varepsilon} c_1 \nabla_{\Sigma}^2 c_1 dy.$$

Dans ces couches, $c_1 \nabla_{\Sigma}^2 c_1 \sim \left(\frac{c_1}{\varepsilon}\right)^2 \sim \left(\frac{u}{\omega \varepsilon} \frac{\partial c_0}{\partial x}\right)^2$, et l'opérateur moyenne, $\frac{1}{H} \int_0^{\varepsilon} dy$, introduit un facteur $Fq^{-1/2}$ correspondant à l'épaisseur de la couche limite.

On obtient ainsi, en substituant ces valeurs dans l'équation 6.9, une diffusivité effective telle que :

$$\frac{D_{eff} - D}{D} \sim \frac{Gr^2}{Fq^{7/2}}. \quad (6.14)$$

On retrouve donc la tendance observée par Naumann (2000), à grand nombre de Schmidt et à haute fréquence. Remarquons que le régime en ω^{-4} annoncé par Mathiak et Willnecker (2000) ne sera pas observé dans ce type d'écoulement, puisque la transition d'une amplitude indépendante de ω à une amplitude en ω^{-1} coïncide avec l'apparition des couches limites.

2.5 Solution analytique, basée sur le profil de Thévenard et Ben Hadid (1991).

Pour un profil de vitesse analytique donné, on peut suivre pas à pas la démarche exposée dans la partie 2.3. C'est ce que nous faisons ci-dessous, dans le cas du profil de vitesse donné par Thévenard et Ben Hadid (1991) pour une cavité élançée 2D avec une accélération transverse, monochromatique et d'amplitude g constante. Ce profil s'écrit :

$$U(Y) = -i \frac{Gr_T}{Fq} \left(Y - \frac{1}{2} \frac{sh(\sqrt{iFq}Y)}{sh(\sqrt{iFq}/2)} \right) e^{i\omega t}. \quad (6.15)$$

De la même manière qu'au chapitre 2, on ne doit pas oublier que les gradients de densité dans les expériences de diffusion sont bien souvent majoritairement d'origine solutale. Bien que ce profil soit utilisable tel quel, par exemple dans le cas d'expériences de thermo-diffusion, nous nous intéresserons donc plus spécifiquement au cas où la convection est solutale. On remplacera donc l'expression Gr_T par $Gr_S \partial C_0 / \partial X$ dans l'équation (6.15). En faisant cette substitution, on suppose donc l'existence d'une boucle unique de convection, qui s'étende sur une longueur grande devant le diamètre de la cavité; cette hypothèse est soutenue notamment par les simulations numériques de Matsumo et Yoda (1999). L'hypothèse $c_1 \ll c_0$ doit rester vérifiée, ce qui donne une condition sur l'amplitude de la vitesse, par l'intermédiaire de l'équation (6.11). Enfin le gradient de concentration $\partial C_0 / \partial X$ doit évoluer lentement par rapport à la fréquence des oscillations pour que (6.15) soit valide, ce qui est vérifié par hypothèse depuis le début de la partie 2.

Après des calculs suivant rigoureusement le canevas de la partie 2.3, l'équation de transport moyen obtenue pour C_0 est obtenue sous la forme suivante :

$$\frac{\partial C_0}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial X} \left\{ \left[1 + S^2 \left(\frac{\partial C_0}{\partial X} \right)^2 \right] \frac{\partial C_0}{\partial X} \right\}, \quad (6.16)$$

$$\text{où } S^2 = \frac{Gr_S^2 Fq^{-4}}{8} \left(\gamma \frac{sh\gamma + \sin\gamma}{ch\gamma - \cos\gamma} - 2 \right) \text{ et en notant } \gamma = \sqrt{\frac{Fq}{2}}.$$

Cette équation différentielle est formellement identique à l'équation (2.25) dans le cas isotherme ; le paramètre S prend ici une forme particulière ne dépendant que du nombre de Grashof et de la fréquence adimensionnelle. Contrairement au cas étudié jusqu'à présent (correspondant à (2.25)), la diffusivité vraie n'intervient pas dans S . La résolution de cette équation et les propriétés de ses solutions ont été présentées au chapitre 2.

On peut retrouver les tendances obtenues lors de l'analyse des ordres de grandeurs en cherchant des équivalents à S^2 pour au voisinage des fréquences Fq nulles ou infinies. La diffusivité effective est telle que :

$$\text{- à haute fréquence, } S^2 \approx \frac{Gr_S^2 Fq^{-7/2}}{8\sqrt{2}}, \quad (6.17)$$

$$\text{- à basse fréquence, } S^2 \approx \frac{Gr_S^2 Fq^{-2}}{2880}. \quad (6.18)$$

Comme au chapitre 2, cette diffusivité effective définie par $D_{eff}/D = [1+S^2 (\partial C_0/\partial X)^2]$ est locale. Le coefficient mesuré de manière globale grâce au profil de concentration peut être noté D_{app} et varie en $St^{-1/2}$, pour $\tau \gg S^2$. Ce coefficient de diffusion apparent peut être obtenu à partir de l'équation (6.16) par une méthode approchée, comme au chapitre 2. On montre alors qu'il vérifie l'équation (2.39), soit :

$$\frac{D_{app}}{D} = 1 + \frac{S^2}{4\pi\tau} \ln \left(1 + \frac{4\pi\tau}{S^2} \frac{D_{app}}{D} \right).$$

Cette diffusivité adimensionnelle D_{app}/D est tracée au chapitre 2 en fonction de $S/(4\pi\tau)^{1/2}$ car cette variable correspond en termes dimensionnels à B^2 . Ici le tracé en fonction de $(4\pi\tau)/S^2$ de la figure (6.3) est plus évocateur.

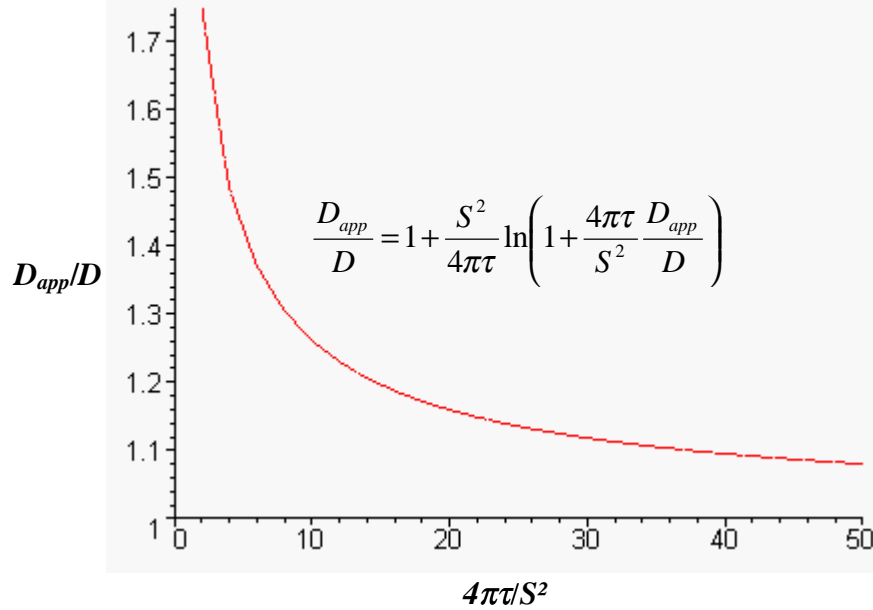


Figure 6.3 : Diffusivité apparente en fonction de $(4\pi\tau)/S^2$ d'après l'équation (2.39).

Prenons, pour calculer à titre d'exemple une valeur numérique de $(4\pi\tau)/S^2$, le cas d'une expérience spatiale pouvant être très sensible aux vibrations. Ces paramètres sont les suivants :

$$H=2 \cdot 10^{-3} \text{ m}, g=10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}, \omega=10^2 \text{ rad/s}, \beta_c=0.5 \text{ \%}/\%W, \nu=10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}, \Delta C_0=10 \text{ \%}W, L=0,1 \text{ m}.$$

Le calcul donne alors $Gr_S=400$ et $Fq=0,4$; la valeur de S^2 peut être obtenue à partir de (6.16) ou son approximation à basse fréquence, ce qui donne $S^2=3,47$. La condition $t \gg H^2/D$ nous incite à prendre une valeur de temps tels qu'au minimum $t=10 H^2/D$, ce qui donne $(4\pi\tau)/S^2=36$. D'après la figure 6.3, on voit alors que ce type de transport aboutirait dans ce cas à une surestimation d'environ 10% du coefficient de diffusion D . Il est toutefois important de garder à l'esprit que les paramètres ont été choisis pour favoriser le transport convectif. Les nombres de Grashof sont couramment inférieurs à celui-ci d'un facteur 10, ce qui mène à une abscisse $(4\pi\tau)/S^2$ 100 fois plus élevée, et donc à un transport négligeable.

Le cas des expériences Sn-In-Bi de la mission FOTON 12 peut faire l'objet d'une autre application numérique, avec pour paramètres :

$H=1,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}, g=10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}, \omega=10^2 \text{ rad/s}, \beta_c=0,3 \text{ \%}/\%W, \nu=3,10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}, \Delta C_0=2,5 \cdot 10^{-2} \text{ \%}W$, ce qui donne : $S^2=4,8 \cdot 10^{-5}$. Notre modèle prévoit alors, en bon accord avec les comparaisons avec les résultats expérimentaux obtenus au sol sur Euridice, que l'on peut largement négliger ce type de transport quelle que soit la durée de l'expérience.

Une faiblesse de notre modèle est que si l'on applique directement les paramètres de l'expérience en vibrations forcées de Smith, il conclut à une influence négligeable des vibrations. Toutefois, la modélisation de l'expérience de Smith ne peut être faite par notre analyse. Non seulement l'accélération appliquée dans cette expérience a une composante longitudinale aussi importante que la composante transverse, mais la durée de l'expérience est

vraisemblablement de l'ordre de l'heure. L'étendue du profil de concentration est donc sûrement trop faible par rapport au diamètre du tube capillaire pour que notre modèle soit valide.

On voit là une des extensions que notre modèle pourrait subir. Un des mécanismes contribuant à l'amélioration du transport dans le cas d'un g-jitter incliné par rapport au tube capillaire serait que la composante axiale de l'accélération crée une augmentation des vitesses longitudinales dans le fluide en interagissant avec le gradient de concentration ∇c_1 dû à la composante radiale (voir figure 6.4). L'amélioration serait d'autant plus importante que les vitesses additionnelles ainsi créées sont toujours orientées dans la même direction. La fluctuation c_1 étant petite devant c_0 , leur amplitude serait sans doute plus faible que celle du profil de Tévenard et Ben Hadid (1991). Pourtant, leur valeur moyenne étant non nulle, la faiblesse de ces vitesses pourrait être compensée par la grande efficacité de cet écoulement en terme de transport de masse.

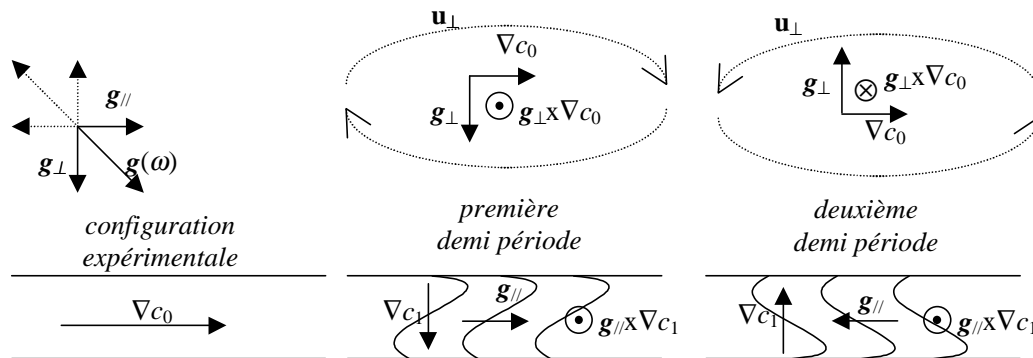


Figure 6.4 : Schéma du mécanisme à l'origine d'un écoulement de moyenne temporelle non nulle lorsque l'accélération n'est pas purement orthogonale : le terme moteur $g_{\perp} \nabla c_1$ reste toujours de même direction car g_{\perp} et ∇c_1 s'inversent en même temps (on néglige dans ce raisonnement le déphasage entre accélération et vitesses dans le fluide).

3. CONCLUSION

Ce chapitre a permis de présenter un modèle décrivant la pollution convective d'une expérience de diffusion par un écoulement oscillant. Ce genre d'approche est pertinente dans le cas d'expériences spatiales, qui subissent des accélérations complexes que l'on peut décrire par leur spectre de fréquence. Présentée d'abord en termes d'ordres de grandeurs, puis par une approche analytique basée sur l'écoulement de Thévenard et Ben Hadid (1991), cette approche permet de définir une diffusivité apparente, formellement très proche de celle définie au chapitre 2, pour décrire le transport moyen par cet écoulement. Elle s'applique dans le cas d'une pulsation ω du champ de vitesse, telle que $\omega H^2/D \gg 1$. Cette hypothèse de haute fréquence n'est pour autant pas très restrictive puisque des pulsations de l'ordre de 10^3 rad/s sont en général acceptables. Dans le cas où l'on considère des fluides à grand nombre de Schmidt, elle est compatible aussi bien avec un écoulement de type haute fréquence que de type basse fréquence hydrodynamique.

La distinction de ces deux régimes nous permettent de retrouver et d'expliquer les tendances en ω^{-2} et $\omega^{-7/2}$ récemment publiées par Mathiak et Willenecker (2000) et Naumann (2000) dans le cas où l'amplitude des vitesses est stationnaire. Lorsque l'écoulement est d'origine solutale, de la même manière que l'on passait, au chapitre 2, d'une dépendance en ω^4 à une dépendance en $B^{-2}t^{-1/2}$, on passe ici de ω^{-2} et $\omega^{-7/2}$ à respectivement $\omega^{-1}t^{-1/2}$ et $\omega^{-7/4}t^{-1/2}$ en prenant en compte la diminution des vitesses au fur et à mesure que le profil de concentration évolue. Les applications numériques effectuées confirment la piètre efficacité de ce type d'écoulement en terme de transport signalée par Naumann; les fluctuations de concentrations créées par l'écoulement dans la section droite n'ont en effet pas le temps de diffuser à l'échelle du capillaire. Cette approche ne prenant en compte que le cas d'une accélération transverse au tube

capillaire ne permet pas d'expliquer le point expérimental de Smith en vibrations forcées où l'accélération fait un angle de 45° avec le tube.

Ce modèle constitue un point de départ intéressant pour de futurs travaux tels que la prise en compte d'une composante axiale d'accélération, et la superposition de plusieurs accélérations de fréquence différente. Comme expliqué ci-dessus (figure 6.4) l'écoulement créé par une accélération inclinée par rapport au tube capillaire est susceptible d'être bien plus efficace que dans le cas où elle est orthogonale, traité dans ce chapitre. Le manque crucial de données expérimentales rend toutefois délicate l'évaluation de ce type de modèle.

Conclusion.

Le travail présenté dans ce mémoire a permis grâce à une forte base expérimentale une avancée significative de la compréhension du transport par convection naturelle dans les expériences de diffusion en configuration horizontale. Il s'appuie pour cela sur les modèles de diffusivité effective de Garandet *et al* (1995) et Alboussière *et al* (1997). Les objectifs de la thèse ont été atteints par l'obtention de mesures reproductibles qui mettent en évidence trois points :

- la dispersion observée au sol dans les mesures de diffusion est certainement due à la présence de convection non désirée ; elle peut donc être réduite par la prise en compte et le contrôle de cette convection,
- le processus de diffusion dans les métaux et semi-conducteurs liquides n'est vraisemblablement pas modifié par l'imposition d'un champ magnétique extérieur,
- par conséquent le champ magnétique uniforme est un outil efficace pour contrôler la convection dans les mesures de diffusivité, sous réserve de maîtriser avec précision la géométrie et la thermique des expériences.

Les deux dispositifs utilisés pendant cette thèse, Euridice I et II, permettent de réaliser ce contrôle de la convection. Le premier, mis au point par Lehmann *et al* (1999) avant cette thèse, a permis de valider la méthode MHD basée sur l'établissement d'une convection thermique dominant le transport. Le second a essentiellement permis de travailler sous des champs élevés (2 Tesla) et homogènes pour réaliser une mesure de diffusion dans le cas plus général où le transport est dominé par la convection solutale.

Deux situations peuvent donc être distinguées du point de vue de la méthode MHD de mesure de diffusivités solutales. Le critère dégagé pour cette distinction est basé sur le produit des nombres de Schmidt et de Grashof solutal :

- Si, pour des durées d'expériences, $\tau = tL^2/D$, réalistes et une plage d'inductions magnétiques modérées on peut réaliser la condition $\tau \gg S^2 = \alpha (Gr_s Sc / Ha^2)^2$, alors la méthode thermique peut être utilisée. Elle consiste à imposer un gradient uniforme de température le long du tube capillaire; le coefficient apparent de diffusion suit alors une loi affine en αB^4 . Cette technique a permis de mesurer le coefficient de diffusion de l'indium à l'état d'impureté (1%W) dans l'étain. Les valeurs obtenues sont en très bon accord avec celles mesurées récemment à bord du satellite FOTON 12. Elles sont plus faibles d'environ 30% à celles obtenues lors de la mission D2 sur Spacelab. Les applications de cette méthode peuvent être trouvées dans la mesure de coefficient d'auto-diffusion et de diffusivité dans les semi-conducteurs liquides.
- Si au contraire la condition $\tau \gg S^2$ ne peut pas être réalisée sur une plage suffisante d'inductions magnétiques, la méthode s'appuie sur l'écoulement de convection solutale naturellement présent dans le tube capillaire. La diffusivité apparente décroît alors avec le temps et varie le long du tube capillaire; elle a un comportement asymptotique en $\alpha^{1/2} B^{-2} t^{-1/2}$. La mesure de diffusion du bismuth à l'état d'impureté dans l'étain obtenue par cette méthode est en bon accord avec les résultats de la mission FOTON 12. Elle semble toutefois en léger désaccord avec la mesure réalisée durant les expériences de solidification dirigée en microgravité sur le dispositif Mephisto.

D'un point de vue théorique, les deux seules conditions *sine qua non* à l'utilisation de la méthode MHD sont:

- que le coefficient vrai de diffusion ne dépende pas de la concentration: cela limite en pratique les écarts de concentration à des valeurs inférieures à 5%.
- que le coefficient vrai de diffusion ne dépende pas du champ magnétique: rien ne le laisse supposer.

D'un point de vue technique les alliages métalliques pour lesquels le produit $Gr_s Sc$ atteint les valeurs les plus élevées restent accessibles à la mesure. Cette méthode permet d'atteindre au sol les précisions des méthodes classiques de diffusion en présentant une plus grande fiabilité puisqu'elle prend en compte la convection.

Trois points restent toutefois à préciser dans des études ultérieures:

- Il a été observé que de faibles hétérogénéités du champ de température pouvait augmenter significativement le transport et par là même rendre caduque la mesure. Le détail des mécanismes entrant en jeu dans ce phénomène reste à modéliser.
- Une simulation numérique 3D prenant en compte la stratification du fluide et l'écoulement secondaire qui en découle serait notamment utile à l'ajustement du coefficient $\alpha(Ha)$ et à l'estimation de l'erreur due au transport entre le début de l'expérience et le moment où le modèle de diffusivité apparente devient valide (c'est à dire pour $0 < t < H^2/D$).
- L'effet de la convection Marangoni, éventuellement présente dans une expérience de diffusion, et son freinage par le champ magnétique restent à étudier expérimentalement et théoriquement.

Parallèlement à la mise au point de la méthode MHD, qui constitue le sujet même de la thèse, d'autres thèmes ont été abordés et offrent des perspectives de recherche à moyen terme.

Le premier est celui du transport combiné de deux espèces diffusant indépendamment l'une de l'autre, en présence de convection. L'idée est d'utiliser un élément dont la diffusivité est connue pour estimer après l'expérience le niveau de convection présent pendant son déroulement.

La répercussion de l'incertitude d'analyse chimique sur la mesure de la diffusivité dans les expériences de diffusion classiques ont aussi été étudiées, en collaboration avec G. Mathiak (DLR) et J-P. Garandet (CEA/CEREM). Cette étude a permis le développement d'un outil numérique et sa validation par comparaison avec celui de G. Mathiak. Son utilisation pour étendre cette étude au cas d'un profil de concentration s'écartant d'une fonction d'erreur permettrait d'achever l'application de cette approche à la méthode MHD. Une des certitudes acquises durant cette thèse et présente en filigrane de ce mémoire est que la précision des mesures de diffusion augmente sensiblement avec la durée des expériences. Bien que cette idée n'ait rien de révolutionnaire, nombre d'expériences récentes présentent des profils de diffusion s'étendant sur quelques millimètres seulement; l'influence des écarts de condition initiale et de l'erreur d'analyse chimique doit être traitée dans ces cas avec une attention particulière.

Le troisième point concerne l'expérience Mephisto. Un effort particulier a été fait pour expliquer l'écart entre la mesure du coefficient de diffusion obtenu sur Mephisto lors des missions spatiales USMP1 et USMP3 et celles obtenues sur Euridice et dans le satellite FOTON 12. Il consistait notamment à une prise en compte exhaustive des causes d'incertitudes dans Mephisto et à une reprise de l'analyse des profils de trempe et de transitoires initiaux. Il est possible d'obtenir un léger recouvrement des barres d'erreurs issues des missions USMP1 et USMP3 et des nôtres. Nous ne considérons pas que cet accord, à la limite des barres d'erreur, soit satisfaisant. L'accord entre ces mesures n'est possible qu'à condition de remettre en question la valeur du coefficient de partage de l'alliage SnBi(0.5%at), $k=0.27\pm 0.05$, considérée comme robuste. L'étude du transitoire de réhomogénéisation obtenus sur Mephisto apporterait des éléments supplémentaires sur ce problème.

Enfin le quatrième sujet abordé en marge de la méthode MHD est celui de la perturbation des expériences spatiales de diffusion par les *g-jitters*. Un modèle de dispersion de Taylor adapté au cas d'un écoulement oscillant dans une cavité a été développé en collaboration avec T. Alboussière et J-P. Garandet. Bien qu'expliquant plusieurs résultats publiés récemment dans la littérature, ce modèle est limité au cas d'une accélération orthogonale à la cavité et induisant un écoulement sans inertie. Cette modélisation pourrait être étendue au cas d'un *g-jitter* incliné par rapport à la cavité. Toutefois la principale conclusion de cette étude est de déplorer le manque crucial de données expérimentales dédiées à l'influence des vibrations sur le transport dans les expériences de diffusion.

Le travail effectué durant cette thèse a donc, à notre avis, permis de résoudre les problèmes posés par Alboussière *et al* (1997) et Lehmann *et al* (1999). Le principal apport est ici la prise en compte de la convection solutale dans le modèle de diffusivité effective et la preuve expérimentale de l'efficacité de ce modèle. La faisabilité des mesures de diffusivités dans les métaux et semi-conducteurs liquides à l'aide du contrôle électromagnétique de la convection est ainsi démontrée. Il a aussi apporté un éclairage nouveau sur les expériences de diffusion en phase liquide et de l' expérimentation en microgravité.

Annexes

1. REMARQUE SUR L'APPROXIMATION DE BOUSSINESQ.

L'approximation de Boussinesq consiste à négliger l'expansion du fluide dans les équations de Navier-Stokes et de continuité, sauf dans le terme de flottabilité où la densité est linéarisée autour d'une valeur de référence. Nous n'avons pour l'instant considéré que des alliages faiblement concentrés sous une gravité normale ; la validité de l'hypothèse de Boussinesq ne fait alors aucun doute. En revanche, lorsque la gravité est fortement réduite, l'expansion différentielle du fluide dans une cavité peut engendrer *directement* (via l'équation de continuité) un écoulement dont les vitesses sont comparables à celles dues à la convection naturelle résiduelle. Perera et Sekerka (1997) s'intéressent à ce type d'écoulement, dit non-solénoïdal, dans le cas d'une expérience de diffusion en microgravité. Leur approche est basée sur un développement en perturbations. Ce sujet s'écartant un peu du thème central de cette thèse, nous ne retiendrons qu'une étude en ordres de grandeur.

Si le niveau de gravité résiduelle est g_0 , une variation de concentration Δc dans une enceinte de dimension caractéristique H crée un écoulement de convection naturelle d'amplitude $g_0 \beta_c \Delta c H^2 / \nu$. L'ordre de grandeur des vitesses de l'écoulement non-solénoïdal peut être obtenu grâce à l'équation de continuité dans sa forme complète :

$$\partial \rho / \partial t + \mathbf{u} \nabla \rho + \rho \nabla \mathbf{u} = 0. \quad (\text{A1.1})$$

Au premier ordre, ρ et c sont liés à l'aide du coefficient d'expansion solutale par la relation linéaire (2.9), que l'on peut introduire dans l'équation de la concentration pour obtenir :

$$\partial \rho / \partial t + \mathbf{u} \nabla \rho = \rho \beta_c D \nabla^2 c. \quad (\text{A1.2})$$

Le champ de vitesse s'exprime donc en fonction du champ de concentration en substituant (A1.2) dans (A1.1), qui devient :

$$\nabla \mathbf{u} = -\beta_c D \nabla^2 c. \quad (\text{A1.3})$$

Si l'on garde H comme dimension caractéristique, aussi bien des variations de concentration que du champ de vitesse, les vitesses induites par cet effet ont donc pour ordre de grandeur $\beta_c D \Delta c / H$. On en déduit une condition sur g_0 pour que l'écoulement non-solénoïdal soit négligeable devant l'écoulement de convection naturelle :

$$g_0 \gg \nu D / H^3. \quad (\text{A1.4})$$

Avec des valeurs typiques d'expériences de diffusion dans les métaux liquides ($\nu \sim 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, $D = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ et $H \sim 10^{-3} \text{ m}$) le niveau de microgravité doit donc être meilleur que $10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ pour que l'écoulement non-solénoïdal prenne le pas sur la convection naturelle résiduelle. D'une part, ce niveau est bien plus faible que les niveaux atteints sur les stations orbitales et satellites, d'autre part les vitesses en jeu seraient extrêmement faibles.

Il convient toutefois d'ajouter trois remarques. La première est que deux types d'écoulements, à même ordre de grandeur de vitesse, n'ont pas forcément la même efficacité en terme de transport de masse et donc que le critère (A1.4) doit être utilisé avec prudence. La seconde est que si l'on considère une expansion thermique du fluide au lieu d'une expansion solutale, la diffusivité thermique α_T se substitue à la diffusivité solutale dans (A1.4). Comme α_T est environ 1000 fois plus importante que D , les rôles de l'écoulement dû à la dilatation différentielle et celui dû à la convection naturelle peuvent être inversés. La configuration Bridgman et les expériences de thermodiffusion sont donc de bons candidats pour l'observation de ce type de phénomène. Enfin la troisième remarque est que ces phénomènes doivent être distingués des phénomènes de changement de volume à la fusion qui peuvent engendrer des vitesses transitoires, car ces dernières sont amorties par viscosité. Dans le cas présent on peut atteindre un écoulement permanent alors que dans le cas de la fusion, les vitesses du régime permanent sont nulles.

2. EFFET THERMO-ELECTRIQUE DANS LES EXPERIENCE DE DIFFUSION SOUS CHAMP MAGNETIQUE.

Les premières expériences de diffusion sous champ magnétique effectuées par Mathiak et Frohberg (1999) étaient faites dans un tube capillaire en graphite. Les diffusivités apparentes qu'ils mesuraient alors augmentaient avec le champ magnétique, au lieu de diminuer comme le principe du freinage électromagnétique le laissait espérer. L'explication donnée par ces auteurs tient à la présence dans leurs expériences de courants d'origine thermo-électrique créant des forces de Laplace supplémentaires dans le fluide.

Lorsqu'un matériau conducteur de l'électricité est soumis à un gradient de température, l'effet thermo-électrique veut en effet qu'un champ électrique apparaisse dans ce matériau. On peut expliquer qualitativement ce phénomène en considérant un barreau métallique dont les extrémités sont maintenues à deux températures différentes. L'agitation électronique est alors plus intense d'un côté du barreau que de l'autre. Les électrons ont donc tendance à migrer vers le côté froid, ce qui crée un champ électrique. Ce dernier s'oppose au mouvement des électrons et permet d'atteindre une situation d'équilibre en compensant l'effet moteur du gradient de température.

Dans notre problème, la loi d'Ohm (2.14) doit donc être modifiée pour prendre en compte cet effet, elle devient :

$$\mathbf{j} = \sigma (-\nabla\varphi + \nabla(p\theta) + \mathbf{u} \times \mathbf{B}), \quad (\text{A2.1})$$

où p est le pouvoir thermoélectrique du milieu.

Dans le cas où les parois de la cavité sont isolantes, la condition aux limites associée à A2.1 est que la composante normale du courant est nulle sur la paroi. En posant $\psi = \varphi - p\theta$, (A2.1) et ses conditions aux limites s'écrivent alors :

$$\mathbf{j} = \sigma (-\nabla\psi + \mathbf{u} \times \mathbf{B}),$$

avec $\partial\psi/\partial n = 0$ sur les parois.

On retrouve formellement les équations du problème sans effet thermo-électrique (avec ψ à la place de φ). La densité de courant électrique est donc inchangée par la prise en compte de cet effet, car le potentiel φ s'adapte au potentiel d'origine thermo-électrique de manière à satisfaire les conditions aux limites imposées par le matériau. Dans le cas idéal de parois parfaitement conductrices, le même type d'approche permet de montrer que l'effet thermoélectrique ne crée pas de courants supplémentaires dans le fluide.

En revanche, dans le cas réaliste où le matériau des parois est de conductivité finie, comme le fluide et le solide ont des pouvoirs thermoélectriques différents, un saut de potentiel est créé entre ces deux corps. Chaque point de l'interface solide/liquide se comporte de ce fait comme une jonction de thermocouple et la moindre différence de température entre deux points de cette interface crée une boucle de courant dans le liquide et la paroi. La force de Laplace crée alors un mouvement dans le fluide. La modélisation de ce type de problème est plus complexe que celle du cas où les parois sont isolantes.

C'est pourquoi Mathiak et Frohberg (1999) ont finalement effectué leurs expériences dans des tubes capillaires isolants pour pallier à cet effet indésirable. C'est aussi la raison pour laquelle les cellules de cisaillement d'Euridice I et II sont constituées d'une céramique isolante.

3. ALPHA DE HARTMANN

Ci dessous, les valeurs de $\alpha(Ha)$ calculées numériquement par D. Maclean (2000).

Numerically evaluated values of $\alpha(Ha)$ from CFX.

3D Cylinder - assuming no stratification.

<i>Ha</i>	<i>alpha</i>	<i>Ha</i>	<i>alpha</i>
0	5.928E-07	80	1.349E-02
0.5	3.675E-08	90	1.395E-02
1	5.800E-07	100	1.432E-02
3	4.082E-05	110	1.464E-02
5	2.450E-04	120	1.491E-02
10	1.687E-03	130	1.515E-02
15	3.645E-03	140	1.535E-02
20	5.448E-03	150	1.553E-02
30	8.165E-03	200	1.619E-02
40	1.002E-02	250	1.656E-02
50	1.134E-02	300	1.688E-02
60	1.220E-02	500	1.750E-02
70	1.292E-02	750	1.772E-02
75	1.321E-02	1000	1.787E-02

4. FONCTION IMPLICITE $D_{app}/D = 1 + S^2/4\pi\tau \ln(1 + 4\pi\tau/S^2 D_{app}/D)$

$S^2/4\pi\tau$	$S/(4\pi\tau)^{1/2}$	$D_{app}/D - 1$
10^{-4}	$1.00 \cdot 10^{-2}$	$8.89 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-4}$	$2.24 \cdot 10^{-2}$	$3.81 \cdot 10^{-3}$
$2 \cdot 10^{-3}$	$4.47 \cdot 10^{-2}$	$1.25 \cdot 10^{-2}$
$5 \cdot 10^{-3}$	$7.07 \cdot 10^{-2}$	$2.67 \cdot 10^{-2}$
$1 \cdot 10^{-2}$	$1.00 \cdot 10^{-1}$	$4.66 \cdot 10^{-2}$
0.1	$3.16 \cdot 10^{-1}$	$2.61 \cdot 10^{-1}$
0.2	$4.47 \cdot 10^{-1}$	$4.18 \cdot 10^{-1}$
0.5	$7.07 \cdot 10^{-1}$	$7.53 \cdot 10^{-1}$
1	1.00	1.15
1.5	1.22	1.45
2	1.41	1.71
3	1.73	2.16
3.5	1.87	2.35
9	3.00	3.93
16	4.00	5.34

5. SIMPLIFICATION DE L'EQUATION (2.4) SOUS L'HYPOTHESE $t \gg H^2/D$.

L'équation (2.4), que l'on veut simplifier est obtenue en soustrayant à l'équation de la concentration sa propre moyenne. Cette équation s'écrit, accompagnée des ordres de grandeurs de chacun de ces termes:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} + \nabla(\mathbf{u}c_0 + \mathbf{u}c_1 - \langle \mathbf{u}c_1 \rangle) = D\nabla^2 c_1, \quad (\text{A5.1})$$

$$c_1/t, \quad v c_0/\delta, \quad v c_1/\delta \quad \text{et} \quad D c_1/\min(\delta, H)^2, \quad (\text{A5.2})$$

où δ désigne la longueur caractéristique des variations de composition longitudinales, et v l'ordre de grandeur des vitesses longitudinales.

Comme δ est croissante et H est une constante, on vérifie nécessairement après un certain temps (à définir plus bas), $\min(\delta, H) = H$. Alors, l'ordre de grandeur de chaque terme de l'équation de (A5.1) peut être comparé à celui du terme diffusif en le multipliant par H^2/Dc_1 ; (A5.2) devient alors:

$$H^2/Dt, \quad v/\delta H^2/D c_0/c_1, \quad v/\delta H^2/D \quad \text{et} \quad 1. \quad (\text{A5.3})$$

On voit que l'hypothèse de régime quasi-permanent est valable pour:

$$t \gg H^2/D; \quad (\text{A5.4})$$

puisque le terme $\partial c_1/\partial t$ est alors négligeable dans (A5.1).

La longueur δ peut être estimée par $\delta \sim \text{Max}(vt, (Dt)^{1/2})$, car elle évolue sous les effets combinés de l'advection et de la diffusion du soluté; l'hypothèse (A5.4) sur t a donc pour conséquences que :

$$\delta \gg vH^2/D \quad \text{et} \quad \delta \gg H. \quad (\text{A5.5})$$

La deuxième relation de (A5.5) justifie le choix de Dc_1/H^2 pour estimer le terme diffusif de (A5.1) et écrire (A5.3) sitôt que $t \gg H^2/D$. On pourra de plus négliger dans le Laplacien le terme de dérivée longitudinale; cette approximation est explicitée par la notation $\nabla_{\Sigma}^2 c_1$.

On utilise la première relation de (A5.5) en l'injectant dans (A5.3). Cela met en évidence que $c_0 \gg c_1$ est nécessaire pour équilibrer le terme diffusif, puisque le terme de variation temporelle, $\partial c_1/\partial t$, a été négligé et que $v/\delta H^2/D \ll 1$. L'équation de départ se réduit alors, au premier ordre, à un équilibre entre l'advection moyenne du soluté et l'homogénéisation par diffusion des fluctuations de composition dans la section droite:

$$u \frac{\partial c_0}{\partial x} = D\nabla_{\Sigma}^2 c_1. \quad (\text{A5.6})$$

La seule hypothèse nécessaire est donc $t \gg H^2/D$; elle est suffisante pour montrer les deux relations $c_0 \gg c_1$ et $\delta \gg H$ ainsi que (A5.6). On a supposé implicitement que l'ordre de grandeur des vitesses longitudinales, v , était constant, ce qui n'est pas forcément vrai. Par exemple, pour un écoulement de convection solutale, on peut avoir $v \sim \delta^{-1}$. Cela n'a pas d'influence car, dans (A5.3), v intervient de la même manière dans les deux termes d'advection. Maclean (2000) traite le problème différemment en tenant compte de l'expression du champ de vitesse et en utilisant des valeurs intégrées entre 0 et t .

6. RESOLUTION

On peut, à partir de l'équation complète (2.25), obtenir un modèle décrivant l'évolution globale du profil en supposant sa forme connue de manière autosimilaire : $C_0(X, \tau) = f(\eta)$ avec $\eta = X/\delta(\tau)$. L'inconnue est alors $\delta(\tau)$, étendue adimensionnelle du profil de concentration. L'approximation effectuée réside dans le choix de la fonction f . L'allure de la fonction $C_0(X, \tau)$ pour X positif est illustrée sur la figure A6: elle est strictement croissante, impaire, tend vers $\pm 1/2$ en $X = \pm\infty$, et sa dérivée tend vers zéro en $X = \pm\infty$.

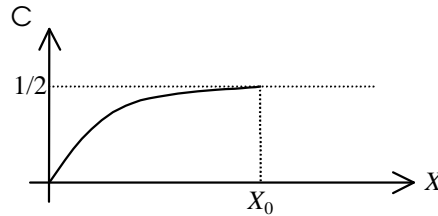


Figure A6: Allure générale du profil de concentration.

Choisissons un X_0 suffisamment grand pour que les variations de $C_0(X, \tau)$ soient nulles au voisinage de ce point. Intégrons l'équation (2.25) sur l'intervalle $[0, X_0]$:

$$\int_0^{X_0} \frac{\partial C_0}{\partial \tau} dX = \left\{ \left[1 + \left(T + S \frac{\partial C_0}{\partial X} \right)^2 \right] \frac{\partial C_0}{\partial X} \right\}_{X_0}^0 \quad (\text{A6.1})$$

On fait apparaître $\delta(\tau)$ dans le membre de droite de (A6.1) en introduisant f'_0 , pente à

l'origine du profil: $\frac{\partial C_0}{\partial X}(X=0) = f'_0/\delta(\tau)$.

En inversant dans le membre de droite le signe *intégrale* et celui de dérivation, on peut donc écrire (A6.1) sous la forme :

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \int_0^{X_0} C_0(X, \tau) dX = -\frac{f'_0}{\delta(\tau)} \left[1 + \left(T + S \frac{f'_0}{\delta(\tau)} \right)^2 \right]$$

Le membre de gauche représente la variation de l'aire contenue sous la courbe de la figure A6, nous pouvons la remplacer par son complémentaire (aire contenue entre la courbe et l'asymptote) :

$$\begin{aligned} \int_0^{X_0} C_0(X, \tau) dX &= \int_0^{X_0} 1/2 dX - \int_0^{X_0} 1/2 - C_0(X, \tau) dX \\ &= X_0/2 - \delta(\tau) \int_0^{X_0/\delta(\tau)} [1/2 - f(\eta)] d\eta \end{aligned}$$

La constante $X_0/2$ disparaîtra lors de la dérivation et nous pouvons écrire :

$$-\delta'(\tau) \int_0^{+\infty} [1/2 - f(\eta)] d\eta = -\frac{f'_0}{\delta(\tau)} \left[1 + \left(T + S \frac{f'_0}{\delta(\tau)} \right)^2 \right] \quad (\text{A6.2})$$

L'équation (A6.1) peut donc être ramenée à une équation de la seule variable $\delta(\tau)$ en choisissant une forme arbitraire à la fonction $f(\eta)$. Ce choix se traduit concrètement par la valeur des coefficients $\int_0^{+\infty} [1/2 - f(\eta)] d\eta$ et f'_0 dans (A6.2).

Pour des raisons de clarté d'expression de la solution, nous écrivons cette dernière équation sous la forme :

$$\delta' = A\delta^{-1} + B\delta^{-2} + C\delta^{-3} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} A = f'_0 (1+T^2) / \int_0^{+\infty} [1/2 - f(\eta)] d\eta \\ B = 2f'_0{}^2 ST / \int_0^{+\infty} [1/2 - f(\eta)] d\eta \\ C = f'_0{}^3 S^2 / \int_0^{+\infty} [1/2 - f(\eta)] d\eta \end{cases}$$

Que l'on peut résoudre en mettant sous forme de fraction rationnelle puis en décomposant en éléments simples ; la solution s'exprime par la relation :

$$\tau + \frac{B}{A^2} \delta(\tau) - \frac{1}{2A} \delta^2(\tau) + \frac{1}{2} \frac{AC - B^2}{A^3} \ln(A\delta^2 + B\delta + C) + \frac{B^3 - 3ABC}{A^3 \sqrt{\Delta}} \arctan\left(\frac{2A\delta(\tau) + B}{\sqrt{\Delta}}\right) = Cte$$

$$\text{où } \Delta = 4AC - B^2 = 4 S^2 f'_0{}^4 / \left(\int_0^{+\infty} [1/2 - f(\eta)] d\eta\right)^2 \quad (\text{A6.3})$$

La constante sera déterminée à l'aide de la condition initiale $\delta(\tau=0)=0$, soit :

$$Cte = \frac{1}{2} \frac{AC - B^2}{A^3} \ln(C) + \frac{B^3 - 3ABC}{A^3 \sqrt{\Delta}} \arctan\left(\frac{B}{\sqrt{\Delta}}\right)$$

En inversant la relation (A6.3), après s'être donnée une forme arbitraire pour la fonction $f(\eta)$, on obtient finalement l'évolution du profil de concentration au cours de l'expérience, sans avoir eu besoin d'hypothèse simplificatrice sur l'équation (2.25).

7. TEST DE BOLTZMANN-MATANO APPLIQUE A LA FONCTION DE MACLEAN ET ALBOUSSIÈRE (2001).

Le test de Boltzman-Matano permet en principe de calculer les variations de la diffusivité avec la concentration, à partir d'un profil de concentration, $C(X)$, donné. Dans le cas où la diffusivité est constante, son tracé dans l'espace (X,C) est donc une droite horizontale. Dans le cas où le profil de concentration suit la fonction de Maclean et Alboussière (2001) définie au chapitre 2, il est représenté dans cet espace par une parabole, comme on le montre ci-dessous.

La diffusivité à l'endroit du profil où la concentration vaut C_1 est donnée par (Crank (1956) p.232):

$$D_{C=C_1} = -\frac{1}{2t} \frac{\partial X}{\partial C}(C_1) \int_0^{C_1} X \, dC . \quad (A7.1)$$

Bien que cette expression soit valable pour toute valeur de C_1 , nous nous limiterons ci-dessous au demi-plan $x > 0$ et $0 < C_1 < C_{max}/2$ (voir figure A7). Le problème dans l'autre moitié du plan peut ensuite être résolu en considérant la symétrie du profil par rapport au point $(0, C_{max}/2)$. Ré-exprimons tout d'abord cette formule en fonction du profil de concentration $C(X)$ plutôt que sa réciproque.

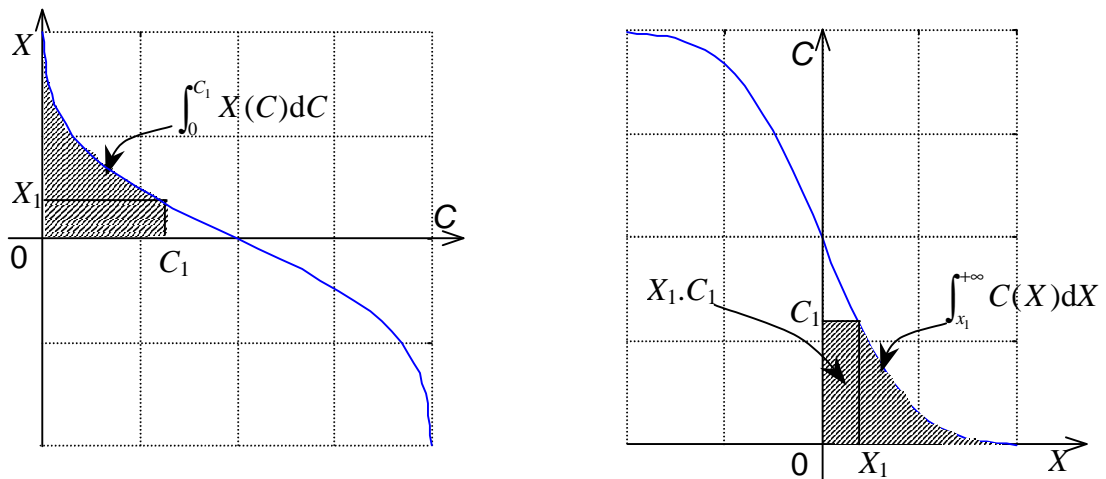


Figure A7: Schéma du passage de la fonction $X(C)$ au profil de concentration $C(X)$, dans le cas $X>0$.

Dans le mesure où elle est non nulle, la dérivée $\partial X/\partial C(C_1)$ peut être exprimée en fonction de la dérivée de sa réciproque:

$$\frac{\partial X}{\partial C}(C_1) = [\frac{\partial C}{\partial X}(X_1)]^{-1}. \quad (A7.2)$$

L'intégrale calculant l'aire hachurée de la figure A7 peut de même s'exprimer dans le cas $X>0$:

$$\int_0^{C_1} X \, dC = X_1 C_1 + \int_{X_1}^{+\infty} C(X) \, dX . \quad (A7.3)$$

On peut donc exprimer la diffusivité locale par:

$$D_{X=X_1} = -\frac{1}{2t} \left[\int_{X_1}^{+\infty} C(X) \, dX + X_1 C_1 \right] \Big/ \frac{\partial C}{\partial X}(X_1) . \quad (A7.4)$$

La fonction de Maclean et Alboussière (2001) est connue sous une forme auto-similaire, $C(\eta)$ avec $\eta = X/\delta(t)$ variant de $-2/\pi^{1/2}$ à $2/\pi^{1/2}$; ce changement de variable dans A7.4 donne:

$$D_{\eta=\eta_1} = -\frac{\delta^2(t)}{2t} \left[\int_{\eta_1}^{+\infty} C(\eta_1) d\eta + \eta_1 C(\eta_1) \right] \bigg/ \frac{\partial C}{\partial \eta}(\eta_1). \quad (\text{A7.5})$$

La fonction de Maclean et Alboussière s'écrit:

$$C(\eta) = 1/2 - \eta/2 (1/\pi - \eta^2/4)^{1/2} - 1/\pi \arcsin(\pi^{1/2}/2\eta),$$

$$\text{avec } \eta = X/(3S^2t)^{1/4}.$$

L'utilisation de cette expression dans (A7.5) donne:

$$D(\eta) = \delta^2/(6t) (4/\pi - \eta^2), \quad (\text{A7.6})$$

soit:

$$D(X) = -\frac{2St^{-1/2}}{\sqrt{3}\pi} - \frac{X^2}{2t}. \quad (\text{A7.7})$$

8. CAUSES POSSIBLES DU DECALAGE D'ORIGINE x_0 .

Il légitime de s'interroger sur ce décalage introduit dans l'analyse des données (équation 4.2, tableau 5.2 et 5.4). Les valeurs observées peuvent en effet être importantes: en général d'ordre 10^{-4} m voir 10^{-5} m, elles peuvent atteindre $2 \cdot 10^{-3}$ m (à comparer à 6mm, la longueur d'un segment de capillaire).

La première cause envisagée est celle de l'expansion différentielle du fluide lorsque la teneur en soluté évolue. Cet effet induit des vitesses toujours dirigées vers le côté où le fluide est le moins dense. L'ordre de grandeur de ces vitesses peut être estimé par un calcul similaire à celui de l'annexe 1; on obtient des vitesses de 10^{-10} ou 10^{-9} m/s dans le cas de nos alliages. Cela pourrait en effet produire, vue la durée des expériences, des décalages **systematiques** de 10^{-5} m à 10^{-4} m. Ceci-dit, le décalage x_0 observé n'a rien de systématique: la figure A8 représente l'histogramme des valeurs obtenues sur SnBi (tableau 5.4, hormis les points 1.5mm et SnInBi), qui semblent suivre un comportement aléatoire.

L'erreur introduite par le fait que l'on exprime les teneurs en fraction massiques alors que les fraction volumique conviendraient mieux à la définition de la loi de Fick (voir Bird, Stewart and Lightfoot (1960)) reste bien inférieure au valeurs observées (du fait des faibles concentrations utilisées ici). De même il semble peu vraisemblable que l'effet du cisaillement initiale induise un décalage de l'interface comparable au diamètre du tube capillaire.

Il semble toutefois que l'incertitude de mesure sur les valeurs de concentration puisse expliquer de tels décalages. En effet, prenons le cas extrême où on utilise 2 points de concentration pour déterminer l'origine de la droite. Ces points sont espacés d'environ 10 cm et leur valeur est 1%W. L'erreur de mesure de chacun des points est de 2%; dans le pire des cas, les deux valeurs mesurées surestiment (toutes deux) les concentration de 0.02 %W. La pente du profil est typiquement de 1%W / 0.1m et donc le décalage de l'origine x_0 induit par cette erreur peut être estimé par $0.02 \%W / (1\%W/0.1m) = 2 \text{ mm}$.

Bibliographie.

- Alboussière T., "Rotating shear cell.", *Note manuscrite*, 27 Septembre 1999.
- Alboussière T., "Magnétohydrodynamique et ségrégation solutale en croissance Bridgman horizontale.", Thèse de doctorat de Mécanique, INP Grenoble, 1994.
- Alboussière T., Garandet J-P., Moreau R., "Buoyancy driven convection with a uniform magnetic fiels. Part 1: Asymptotic Analysis", *J. Fluid. Mech.*, **553**, pp.545-563, 1993.
- Alboussière T., Garandet J-P., Moreau R., "Asymptotic analysis and symmetry in MHD convection", *Phys Fluids* , **8**(8), pp.2215-2226, 1996.
- Alboussière T., Garandet J-P., Lehmann P., Moreau R., "Measurement of solute diffusivity in electrically conducting liquids.", *Proc. 3rd Int. Conf. on transfer phenomena in Magnetohydrodynamic and Electroconducting Flows*, Aussois (France), 22-26 Septembre 1997.
- Alboussière T., Garandet J-P., Lehmann P., Moreau R., "Measurement of solute diffusivity in electrically conducting liquids.", *Transfer Phenomena in Magnetohydrodynamic and Electroconducting Flows*, Eds. Alémany, Marty and Thibault, Kluwer Academic Publishers pp.359-372, 1999.
- Alexander J.I.D. and Banish R.M., "Modeling g-sensitivity of low-gravity experiments", *Microgravity Sci. Technol.*, **XI/3**, pp.90-95, 1998.
- Alexander J.I.D., Ramus J.F., Rosenberger F., "Numerical simulations of convective contamination of diffusivity measurements in liquids", *Microgravity Sci. Technol*, **9**, p.158, 1996.
- Arnold W.A. and Mathiessen, "Numerical simulation of diffusion experiments using a ground based shear-cell", AIAA 32nd Aerospace Sciences Meeting and Exhibition, Reno (NV), January 10-13, 1994.
- Arnold W.A. and Mathiessen, "Numerical simulation of the effect of shearing on the concentration profile in a shear-cell.", *J. Electrochem. Soc.*, **142**(2), pp.433-439, (1995).
- Banish M., *Communications personnelles*, 2000.
- Barat C. Garandet J-P., "The effect of natural convection in liquid phase mass transport coefficient mesurements: the case of thermosolutal convection.", *Int. J. Heat Mass Transfer*, **39**(10), pp.2177-2186, 1996.
- Bejan A. and Tien C.L., "Fully developed natural conterflow in a long horizontal pipe with different end temperatures.", *Int. J. Heat Mass Transfer*, **21**, pp.701-708, 1977.
- Bejan A., Tien C.L., "Laminar natural convection heat transfer in a horizontal cavity with different end temperatures", *J. of Heat Transfer*, 100, pp.641-647, 1978.
- Ben Hadid and Henry D., "Numerical simulation of convective three-dimensional flows in a horizontal Bridgman configuration under the action of a constant magnetci fiels.", *Proceedings of the Int. Conf. on energy transfer in MHD flows*, Aussois (France), 26-30 Septembre 1994.
- Berthou P-E. and Tougas R., "The densities of liquid In-Bi, Sn-In, Bi-Sb and Bi-Cd-Ti alloys", *Metallurgical Transactions*, **1**, p. 2978, 1970.
- Bird R.B., Stewart W.E. and Lightfoot E.N., *Transport Phenomena*, Wiley, New York, 1960.
- Birikh R.V., "Thermocapillary convection in a horizontal layer of liquid", *J.Appl. Mech.Phys.*, **3**, pp.69-72, 1966.

- Bontoux P., Roux B., Schiroky G.H. Markham B.L. and Rosenberger F., "Convection in the vertical midplane of a horizontal cylinder. Comparison of two-dimensional approximations with 3D results.", *Int. J. Heat Mass Transfer*, **29**(2), pp.227-240, 1986.
- Botton V., Lehmann P., Bolcato R. and Moreau R., "MHD Control of Convection Applied to the Measurement of Chemical Diffusivities in Liquid Metal", *Int. Symp. on EPM*, Nagoya, 2000.
- Botton V., Lehmann P., Bolcato R., Moreau R., Haettel R., " Measurement of solute diffusivities. Part II: Experimental measurements in a convection controlled shear cell. Interest of a uniform magnetic field", *Int. J. Heat Mass Transfer*, **44**, pp.3345-3357, 2001.
- Botton V., Garandet J-P., Alboussière T. and Lehmann P., "Additional transport by oscillatory buoyancy driven convection in diffusion experiments.", *J. Phys. IV France*, **11**, Pr6-57-Pr6-64, 2001.
- Boutet G., "Utilisation du diagnostic Seebeck pour le suivi des phénomènes interfaciaux en solidification et fusion dirigée: application à une expérience spatiale.", Thèse de doctorat en Sciences des Matériaux, Université Paris VI, 1999.
- Braüer P., Müller-Vogt G., "Measurements of aluminium diffusion in molten gallium and indium.", *J. Crystal Growth*, 186, pp.520-527, 1998.
- Brunson A. et Gerl M., "Diffusion d'impuretés dans le cuivre et l'étain liquides.", *J. Phys.*, **41**, pp.533-542, 1980.
- Brunson A. and Gerl M., "Diffusion coefficient of ^{113}Sn , ^{124}Sb , ^{110}mAg and ^{195}Au in liquid Sn", *Physical Review B*. **21**(12), pp.5447-5454, 1980.
- Careri G. Paolletti A. and Vicentini M., "Further experiments on liquid tin indium and tin self-diffusion.", *Il Nuovo Cimento*, **X**(6), pp.1088-1099, 1958.
- Chatwin P.C., "On the longitudinal dispersion of passive contaminant in oscillatory flows in tubes.", *J. Fluid Mech.* **71 part 3**, 513-527, 1975.
- Codastefano P., Di Russo A. and Zanza A., "New apparatus for accurate diffusion measurements in fluids.", *Rev. Sci. Instrum.*, **48**, p.1650, 1977.
- Cormack D.E., Leal L.G. and Imberger J., "Natural convection in a shallow cavity with differentially heated end walls, Part 1: Asymptotic theory.", *J. Fluid Mech.*, **65**, part. 2, pp.209-229, 1974.
- Crank J., *The mathematics of diffusion*, Clarendon Press, 1956.
- Davoust L., "Convection naturelle MHD dans une cavité horizontale élançée.", Thèse de doctorat en mécanique, INP Grenoble, 1996.
- Davoust L., Cowley M.D., Moreau R. and Bolcato R., "Buoyancy driven convection with a uniform magnetic field. Part 2. Experimental investigation.", *J. Fluid Mech.*, **400**, pp.59-90, 1999.
- Dupouy M.D., Drevet B., Camel D., "Influence of convection on the selection of solidification microstructures at low growth rates.", *J. Crystal Growth*, 181, pp.145-149, 1997.
- Favier J-J., Lehmann P., Garandet J-P., Drevet B. and Herbillon F., "On the measurements of thermophysical properties during planar front solidification of an SnBi alloy in microgravity: results of the MEPHISTO-USMP1 Experiments.", *Acta. Mater.*, **44**(12), pp.4899-4907, 1996.
- Foster J.P., Reynik R.J., "Self diffusion in liquid tin and indium over extensive temperature ranges", *Met. Trans.* **A4**, pp.207-216, 1973.
- Frohberg G., Kraatz H., Wever H., "Self diffusion of Sn^{112} and Sn^{124} in liquid tin", *Proc. of the 5th European Symposium on Material Sciences under microgravity*, Schloss Elmau, 5-7 Nov. 1984.
- Frohberg G., in *Material Sciences in space*, eds. Feuerbacher, Hamacher and Naumann, Springer Berlin, 1986.

- Frohberg G., Kraatz H., Wever H., Lodding A., Odelius H., "Diffusion in liquid metals : self and impurity diffusion.", *Defect Diff Forum*, **66-69**, pp.295-300, 1989.
- Frohberg G., Kraatz H., Griesche A., Wever H., "Diffusion in liquid metals and alloys: Self- and Impuritydiffusion.", in *Scientific results of the German Spacelab Mission D2*, DFV/DLR, 1995.
- Garandet J-P., *Communications personnelles*, 2000.
- Garandet J-P., Alboussière T., Moreau R., "Buoyancy driven convection in a rectangular enclosure with a transverse magnetic field". *Int. J. Heat Mass Transfer*, **35**(4), pp.741-748, 1992.
- Garandet J-P., Barat C. and Duffar T., "The effect of natural convection in mass transport measurements in dilute liquid alloys.", *Int. J. Heat Mass Transfer*, **38**(12), pp.2169-2174, 1995.
- Garandet J-P., Dusserre P., Praizey J-P., Abadie J., Griesche A. and Botton V., "Measurement of solute diffusivities in liquid metal alloys within the AGAT facility during the FOTON 12 mission", *J. Microgravity and Space Station Utilisation*, in press, 2001.
- Garandet J-P., Praizey J-P., Van Vaerenbergh S. and Alboussière T., "On the problem of natural convection in liquid phase thermotransport coefficients measurements", *Phys. Fluids*, **9**(3), pp.510-518, 1997.
- Gershuni G.Z. and Zhukhovitsky E.M., "Vibrational thermal convection in a rectangular cavity.", *Fluid Mech.-Sov. Res.*, **15**(1), pp.63-84, 1986.
- Griesche A., "Diffusionsmessungen im flüssigen monotektischen System Aluminium-Indium.", Thèse de doctorat, T.U. Berlin, Ed. Verlag Dr. Köster, 1995.
- Griesche A., Kraatz K.H. and Frohberg G., "A modified shear cell for mass transport measurements in melts.", *Rev. Sci. Instrum.*, **69**(1), pp.315-316, 1998.
- Griesche A., Kraatz K.H., Frohberg G., Mathiak G. and Willnecker R., "Liquid diffusion measurements with the shear-cell technique, study of shear convection.", *First international Symposium on Microgravity Research and Applications in Physical Sciences and Biotechnology*, Sorrento, Italy, September 2000.
- Hakimzadeh R., Hrovat K., Mc Pherson K. M., Moskowitz M.E., Rogers M. J. B., "Summary Report of Mission Acceleration Measurements for STS-78 (Launched June 20, 1996)", *NASA Technical Memorandum* 107 401 (Janv. 1997).
- Hart J.E., "On sideways diffusive instability.", *J. Fluid Mech.*, **49**, part 2, pp.279-288, 1971.
- Hart J.E., "Low Prandtl number convection between differentially heated end walls.", *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, **26**(7), pp. 1069-1083, 1983.
- Hamacher H., Richter H-E., Drees S., Egorov A.V., Senchenkov A. S., Volkov M.V., Sickinger P., "Microgravity characterisation of the FOTON 11 mission.", IAF-99J.3.05, *50th Int. Astronautical Congress*, Amsterdam, 4-8 Octobre 1999.
- Henry D. and Roux B., "Three dimensional numerical study of convection in a cylindrical thermal diffusion cell: its influence on the separation of constituents.", *Phys. Fluids*, **29**(11) pp.3562-3572, 1986.
- Henry D. and Roux B., "Soret separation in a quasi-vertical cylinder.", *J. Fluid Mech.*, **195**, pp.175-200, 1988.
- Heumann Th., *Diffusion in Metallen*, Springer Berlin, 1992.
- Itami T., Mizuno, Aoki, Kaneko, Fukazawa, Tanji, Arai, Goto, Yamaura, Tateiwa, Yoda, Masaki, Ogiso, Nakamura, Koshikawa, Nakamura, "The microgravity diffusion experiments for highly reactive liquid metals", *12th Int.Proc. of the Experimental methods for microgravity material science*, ASM International, 2000.
- Iida T. and Guthrie R.I.L, *The physical properties of liquid metals*, Oxford Science Publishers, 1988.

- Jalbert L.B., Banish M. and Rosenberger R., "Real time diffusivity measurements in liquids at several temperatures with one sample.", *Pys. Review E*, **57**(2), 1727-1736, 1998a.
- Jalbert L.B., Rosenberger R. and Banish M., "On the intensity of liquid diffusivity measurements to deviations from 1D transport.", *J. Phys. Condens. Matter*, **10**, pp.7113-7120, 1998b.
- Joshi C.H., Kamm, R.D. Drazen J.M. and Slutsky A.S., "An experimental study of gas exchange in laminar oscillatory flow.", *J. Fluid Mech.*, **133**, pp.245-254, 1983.
- Kar'kov Ye.I., Zvyaginstev A.L. and G.I. Onopriyenko, "Self-diffusion and diffusion of impurities in liquid tin.", *Fiz. metal. metalloved.*, **31**(1), pp.220-221, 1971.
- Kasakova A.E., Abrashkin V.I., Kozlov V.D., Zaitzev A.S., Sazonov V.V., Cheberkof S. Yu., "The results of flight experiment on determination of microaccelerations level on FOTON 11 spacecraft.", IAF-99-J.3.06., *50th Int. Astronautical Congress*, Amsterdam, 4-8 Octobre 1999
- Koessler R., Thesis, University of Karlsruhe, 1990.
- Lehmann P., "Contrôle de la solidification par effet Seebeck.", Thèse de doctorat d'énergétique physique, INP Grenoble, 1996.
- Lehmann P., Alboussière T., Moreau R. and Uspenski V., "MHD control of convection applied to chemical diffusivities measurement.", *J. Chim. Phys.*, **96**, pp.1105-1110, 1999.
- Leroux B., "Mesures de diffusivités dans les métaux liquides. Réduction de la convection naturelle par freinage électromagnétique.", Mémoire de DEA Energétique Physique, INP Grenoble, 1997.
- Liggieri L., Sanfeld A. and Steinchten A., "Effects of magnetic and electric fields on surface tension of liquids.", *Physica A*, **206**, pp.299-331, 1994.
- Lucas L.D., "Données physico-chimiques des principaux métaux et métalloïdes.", *Techniques de l'ingénieur/Métallurgie*, Form. M65, Paris, 1984.
- Ma C.H. and Swalin R.A., "A study of solute diffusion in liquid tin", *Acta Metallurgica*, vol. 8, June 1960, pp 388-395.
- Macleon D.J., "Coupled heat/species transfer and buoyancy-driven magnetohydrodynamic convection.", Mémoire de thèse, Department of Engineering, University of Cambridge, 2000.
- Macleon D.J., Alboussière T., "Measurement of solute diffusivities. Part I: Analysis of coupled solute buoyancy-driven convection and mass transport", *Int. J. Heat Mass Transfer* **44**(17), pp.1639-1648, 2001.
- Malmejac Y. and Frohberg G., "Mass transport by diffusion", *Fluid sciences and material science in space*, H.U. Walter (Ed.), Springer Verlag, 1987.
- Masaki *et al* , "The measurement of diffusion coefficient of molten eutectic alloys by using the shear cell method under microgravity.", *12th Int.Proc. of the Experimental methods for microgravity material science*, ASM International, 2000.
- Mathiak G., "Interdiffusion und Konvektion in flüssigen Metallen; Experimente in hohen Magnetfeldern und numerische Simulation.", Thèse de Doctorat, Technische Universität Berlin, 1997.
- Mathiak G. and Frohberg G., "Interdiffusion and convection in high magnetic fields.", *Cryst. Res. Technol.*, **34**(2), pp.181-188, 1999.
- Mathiak G., Frohberg G. and Arnold, "Numerical simulation of convective flows concerning liquid diffusion experiments", *Proc. 2nd Eur. Symp. "Fluid in space."*, Napoli, 1996.
- Mathiak G., Griesche A., Kraatz K.H. and Frohberg G., "Diffusion in liquid metals.", *Journal of non crystalline solids*, 205-207, 412-416, 1996.
- Mathiak G. and Willnecker R., "Effect of convection in liquid diffusion experiments", *First international Symposium on Microgravity Research and Applications in Physical Sciences and Biotechnology*, Sorrento, Italy, September 2000.

- Matsumo S. and Yoda S., "Numerical study of diffusion coefficient measurements with sinusoidal varying accelerations." *J. Appl. Phys.*, **85**, 12, pp.8131-8135, 1999.
- Medina M., "Ségrégation par solidification en présence de convection naturelle ou forcée.", Thèse de doctorat de génie des procédés, INP Grenoble, 2000.
- Misako U. Minoru K; Takashi H. and Yukiya G. N., "Solutal diffusion measurement in liquid $Pb_{(1-x)}Sn_xTe$ in microgravity.", *Final reports of sounding rocket experiments in fluid science and materials sciences, TEXUS 28 to 30, MSER 5 & MAXUS 1*, ESA SP-1132, **4**, 1994.
- Mo G. and Rosenberger F., "Molecular-dynamics simulation of flow in a two dimensionnal channel with atomically rough walls", *Phys. Rev. A*, **42**, pp.4688-4692, 1990.
- Mo G. and Rosenberger F., "Molecular-dynamics simulations of flow with binary diffusion in a two dimensionnal channel with atomically rough walls", *Phys. Rev. A*, **44**, p. 4978-4985, 1991.
- Monti R., Favier J-J., Langbein D., in *Fluid Sciences and material sciences in space, A european perspective*, Ed H.U. Walter, Springer Berlin, 1987.
- Monti R. and Savino R. "g-sensitivity of microgravity experimentation fundamentals of disturbance response.", *Microgravity Sci. Technol.* **XI/2**, pp.53-58, 1998.
- Moreau R., *Magnetohydrodynamics*, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 1990.
- Müller H., Wendl W. and Müller-Vogt G., "Diffusion coefficient in melts of semiconductors: benefits and problems of measurements with the shear-cell technique.", *note technique*, 2000.
- Müller-Vogt, *Communication personnelle*, 1999.
- Müller-Vogt G., Kössler R., "Application of the shear cell technique to diffusivity measurements in melts of semiconducting compounds: Ga-Sb", *J. Crystal Growth*, **186**, pp.511-519, 1998.
- Nakamura S., Hibiya T., Yokota T. and Yamamoto F., "Thermal conductivity measurement of mercury in a magnetic field.", *Int. J. Heat Mass Transfer*, **33**(12), pp.2609-2613, 1990.
- Naumann R.J., "An analytical model for transport from quasi-steady and periodic acceleration on space craft.", *Int. J. Heat Mass Transfer*, **43**, pp.2917-2930, 2000.
- Neubrand A-C., Garandet J-P., Moreau R. and Alboussière T., "Effect of a slight non-uniformity of the magnetic field on MHD convection.", *Magnetohydrodynamics*, T31, n°1-c.3-18, 1995.
- Paolletti A. and Vicentini-Missoni M., "Diffusion in liquid indium-tin alloy at several concentration", *J. Applied Physics*, **32**(4), 1961.
- Perrera P.S. and Sekerka R.F., "Non solenoïdal flow in a liquid diffusion couple.", *Phys. Fluids* **9**(2), pp.376-391, 1997.
- Persson T., Eriksson P.E. and Lindström L., "Convection and other disturbing effects in diffusion experiments in liquid metals.", *Journal de Physique, Colloque C8, suppl. 8*, T41, p.c8-374, 1980.
- Praizey J-P., "Benefits of microgravity for measuring thermotransport coefficients in liquid metallic alloys", *Int. J. Heat Mass Transfer*, **32** (12), pp.2385-2401 1989.
- Protassov K., *Probabilité et incertitudes dans l'analyse de données expérimentales.*, EDP Science, Col. Grenoble Sciences, 1999.
- Rosenberger F., Banish R. M., Alexander J. I. D., Jalbert L. B end Roberson R. J., "Real-Time radio tracer diffusion measurement technique", *AIAA, 35th Aerospace Sciences Meeting and Exhibition*, January 6-10, 1997, Reno (NV).
- Sanfeld A., "Reflexion sur l'influence du champ magnétique s'exerçant sur le coefficient de diffusion", note manuscrite, Mallemort, 1^{er} Juillet 2000.

- Savino R. and Monti R., "Convection induced by residual-g and g-jitters in diffusion experiments.", *Int. J. Heat Mass Transfer*, **42**, pp.111-126, 1999.
- Smith W.R., "The influence on g-jitter on liquid diffusion-The queld/MIM/MIR Programme", *Microgravity sci. Technol.* **XI/2**, pp.78-84, 1998.
- Smith W.R., Zhu X. and Tunnicliffe M.C., "Solute diffusion in dilute liquid metals and metalloids- the influence of "g" and "g-jitters"", 12th Int. Proc. Of the Experimental Methods for Microgravity Materials Science, ASM International 2000.
- Taylor G., "Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube", *Proc. Roy. Soc. London A*, **219**, pp.186-203, 1953.
- Thevenard D. and Ben Hadid H., "Low Prandtl number convection in a rectangular cavity with longitudinal thermal gradient and transverse g-jitters.", *Int. J. Heat Mass Transfer*, **34**(8), pp.2167-2173, 1991.
- Tiller W.A., Jackson K.A., Rutter J.W. and Chalmers B., "The redistribution of solute atoms during the solidification of metals.", *Acta Metallurgica*, **1**, pp.428-437, 1953.
- Youdelis W.V., Colton and Cahoon J.R., "On the theory of diffusion in a magnetic field.", *Can. Journ. Phys.*, **42**, pp.2217-2237, 1964(a).
- Youdelis W.V., Colton and Cahoon J.R., "On the theory of alloy solidification in a magnetic field.", *Can. Journ. Phys.*, **42**, pp.2238-2257, 1964(b).
- Youdelis W.V., Dorward R.C., "Directional solidification of aluminium-copper alloys in a magnetic field.", *Can. Journ. Phys.*, **44**, pp.139-150, 1966.
- Youdelis W.V., Cahoon J.R., "Diffusion in a magnetic field", *Can. Journ. Phys.*, **48**, pp.905-908, 1970.
- Van Vaerenbergh S., Garandet J-P., Praizey J-P. and Legros J-C., "Reference Soret coefficient of natural isotopes and dilute alloys of tin.", *Phys. Rev. E*, **58**(2), pp.1866-1873, 1998.
- Verhoven J.D., Gibson E.D. and Griffith R.I., "Measurement of liquid metal diffusion coefficients from steady-state solidification experiments.", *Metallurgical Transactions B*, **6B**, pp.475-479, 1975.
- Watson E.J., "Diffusion in oscillatory pipe flow.", *J. Fluid Mech.*, **133**, pp.233-244, 1983.