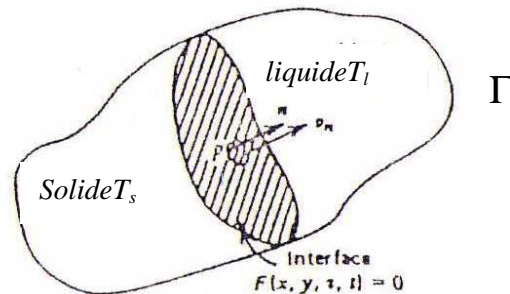


### 1.1 Généralités :

Le changement de phase liquide-solide d'un corps pur ou allié donne lieu à l'apparition d'une zone de transition entre les deux phases. Cette zone est à l'échelle microscopique une interface de discontinuité. Mais elle peut atteindre une complexité géométrique telle qu'elle apparaît à l'échelle macroscopique comme une zone de transition diffuse et continue (par exemple la zone pâteuse en solidification).

Soit par exemple deux phases solide  $P_s$  et liquide  $P_l$  d'un même corps, séparées par frontière  $\Gamma$  (fig. 1.1). A l'échelle microscopique, la frontière  $\Gamma$  correspond à une discontinuité des propriétés physique traduisant une discontinuité des structures moléculaires. Par exemple, la *solidification* (ou *fusion*) correspond au passage d'un état désordonné de molécules en mouvement dans le liquide à un état plus ou moins ordonné d'atomes fixes dans un réseau cristallin (ou réciproquement). Pour approfondir le sujet, le lecteur pourra se référer par exemple aux ouvrages de base de Kurz et Fischer [1] ou de Flemings [2]



**Fig.1.1** Interface de changement de phase.

On appelle *fusion* le passage de l'état solide à l'état liquide et *solidification*, le passage de l'état liquide à l'état solide. Le changement d'état se traduit par deux principales caractéristiques :

- L'interface est à une température déterminée par les relations locales d'équilibre thermodynamique ;
- Le changement d'état donne lieu en solidification à un dégagement de chaleur (une absorption de chaleur en fusion) proportionnel à la vitesse de changement de phase et localisé à l'interface.

Les relations d'équilibre à l'interface sont différentes selon que le matériau est un corps pur ou un alliage. Nous allons considérer les deux cas dans les paragraphes qui suivent.

Selon la composition du matériau et la vitesse de solidification, le phénomène de solidification se présente sous plusieurs formes :

- *Solidification sous la forme d'un front lisse* à une échelle macroscopique; on passe brutalement du liquide au solide lors de la traversée du front de solidification ;
- *Solidification dendritiques ou colonnaire* pour laquelle existe une échelle macroscopique de transition, la zone pâteuse, entre la région complètement liquide et celle complètement solide ; cette zone est caractérisée par la donnée de la fraction solide  $f_s$ , fonction du point qui quantifie le pourcentage volumique de solide dans un volume élémentaire représentatif, le V.E.R.
- *Solidification équiaxe* qui traduit par la germination de petits grains solides et leur croissance (les cristallites) au sein de la phase liquide.

Ces divers phénomènes conduisent à une diversité d'approche, nous traiterons le cas de *Solidification sous la forme d'un front lisse*.

## **1.2 Cas du corps pur :**

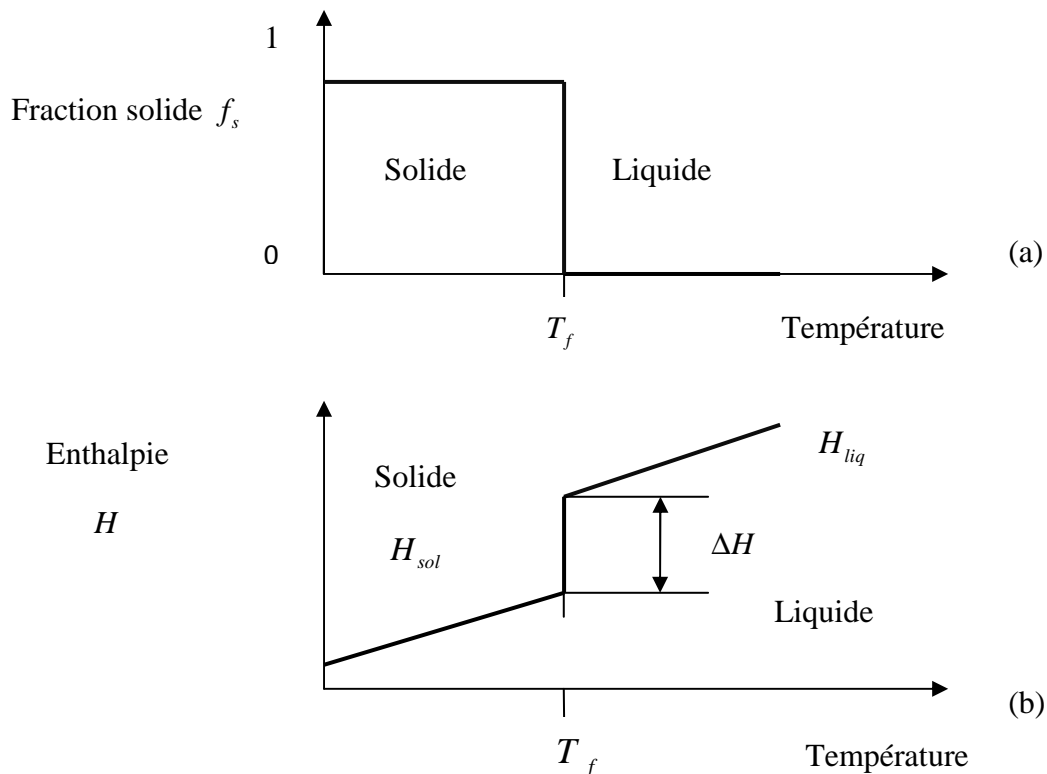
Dans le cas d'un corps pur, la température  $T_f$  de l'interface de changement de phase est une constante physique. Elle peut admettre de faibles variations selon l'importance de la courbure de l'interface et de la tension interfaciale, soit :

$$T_f = T_{f0} - \gamma\kappa \quad (1.1)$$

$\gamma$  et  $\kappa$  désignant la tension interfaciale et la courbure locale de l'interface.

La correction de température dans (1.1) n'est significative que pour des rayons de courbure de l'ordre du micromètre. La plage de variation de la température  $T_f$  représente l'intervalle de solidification. Il est de l'ordre du degré Kelvin au plus.

Néanmoins, l'existence d'un intervalle de solidification est responsable de la formulation de dendrites lorsque la vitesse de solidification est grande. La longueur typique de ces structures dendritique est de l'ordre d'une centaine de micromètres. Dans ce cas, la solidification est dite *colonnaire*. Dans le cas du front lisse, c'est-à-dire non dendritique, la fraction solide varie brutalement de  $f_s = 0$  dans la partie liquide à  $f_s = 1$  dans la zone solide, ce qu'illustre la figure 2



**Fig.1.2** Evolutions de la fraction solide  $f_s$  (a) et de l'enthalpie  $H$  (b) lors de traversée du front de solidification dans le cas où il n'y a pas d'intervalle de solidification.

Pour décrire le phénomène, il est commode d'utiliser l'enthalpie massique du matériau

$H$  (J/kg), qui est une fonction (en général linéaire) de la température  $T$ , soit :

- pour le solide :  $H_s = c_{ps}T_s + H_{s0}$  (1.2)

- pour le liquide :  $H_l = c_{pl}T_l + H_{l0}$  (1.3)

$T_s, T_l, c_{ps}$  et  $c_{pl}$  désignant les températures et les chaleurs spécifiques du solide et du liquide respectivement, tandis que  $H_{s0}$  et  $H_{l0}$  sont des constantes . Le changement de phase se traduit

par une variation brutale de l'enthalpie  $H$  pour la température  $T_f$ , donnée par la relation :

$$\Delta H(T_f) \equiv H_l(T_f) - H_s(T_f) = (c_{pl} - c_{ps})T_f + (H_{l0} - H_{s0}) \quad (1.4)$$

Il représente la *chaleur latente de changement de phase*. L'évolution de l'enthalpie en fonction de la température est illustrée dans la figure 1.2.

### 1.3 Cas des alliages :

Si le corps contient des impuretés ou d'autre élément en solution (alliages pour les solides, solutions pour les liquides), la solidification est un changement de phase beaucoup plus complexe. Considérons un mélange binaire constitué par un soluté  $B$ , de concentration nominale  $C_{bain}$ , dans la matrice  $A$  : les équilibres de phase sont représentés par le diagramme de phase de la figure 1.3.

A une température donnée inférieure à la température de solidification de la matrice  $A$ , soit  $T_{bain}$ , il peut exister toute une gamme d'états d'équilibre tels que la concentration du bain soit comprise entre  $C_s$  et  $C_L$ , comme le montre la figure 1.3. Réciproquement, si l'on admet que la concentration du matériau reste constante et égale à  $C_{bain}$  au cours de la solidification, le changement de phase se produit dans un intervalle de température,  $T_L - T_S$  appelé *intervalle de solidification*. Les grandeurs  $T_L$  et  $T_S$  sont appelées respectivement *températures de liquidus et de solidus*. Géométriquement, il existe une zone de transition, *la zone pâteuse*, dont la température est comprise entre  $T_L$  et  $T_S$  et qui constituée par une matrice solide poreuse contenant du liquide occupant les interstices comme l'illustre la figure 1.4. La taille des interstices est de l'ordre d'une dizaine de micromètres. Elle correspond à la dimension des branches secondaires des dendrites, qui se développent en avant de la zone pâteuse. Le pourcentage en volume de solide, la fraction solide  $f_s$ , croît au cours de la solidification. Le dégagement de chaleur est réparti dans la zone pâteuse. L'intervalle de solidification peut être important selon la concentration de l'espèce en solution.

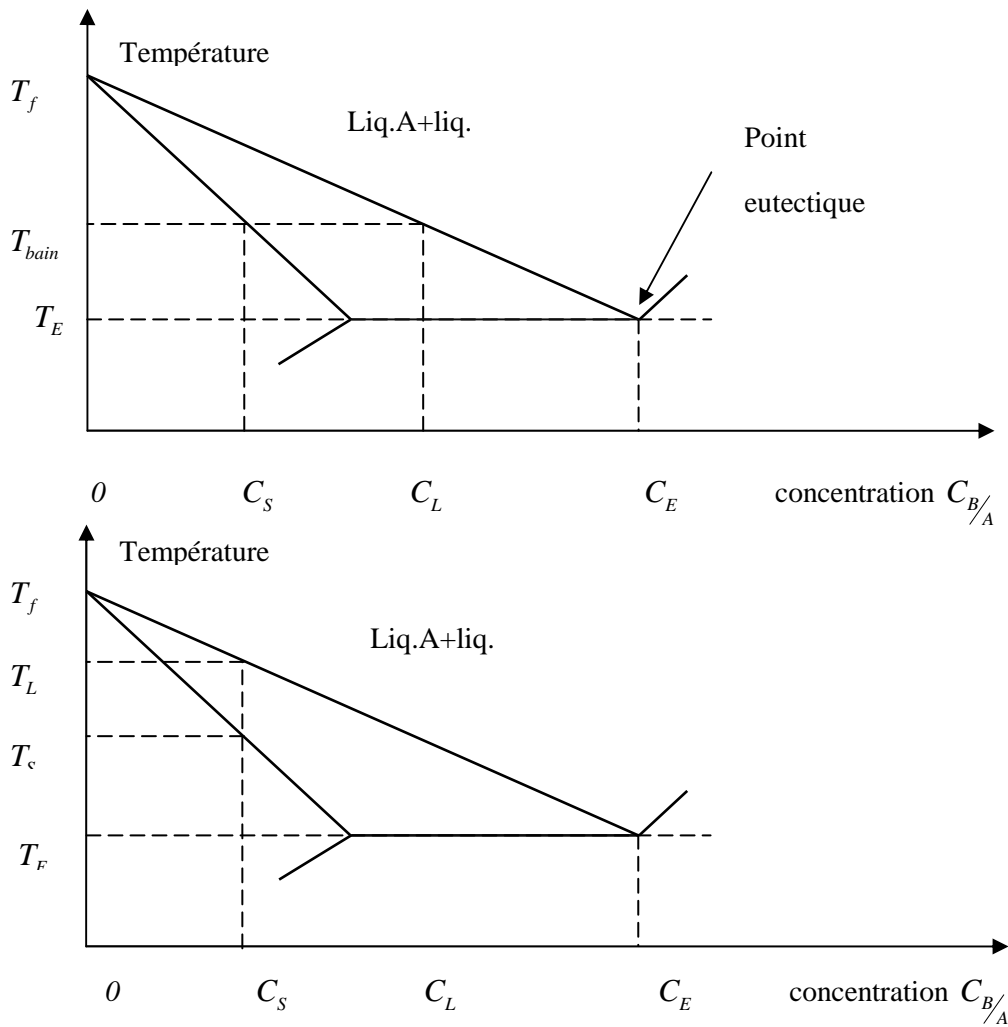


Fig. 1.3 Diagramme de phase d'un mélange binaire hypo-eutectique

D'un point de vue macroscopique, le problème peut être traité grâce à l'utilisation de variables moyenne macroscopiques telles que les fractions liquide ou solide et l'enthalpie du mélange liquide+solide définie comme suit :

$$\bar{\rho}H = \rho_s f_s H_s + \rho_l f_l H_l \quad (1.5)$$

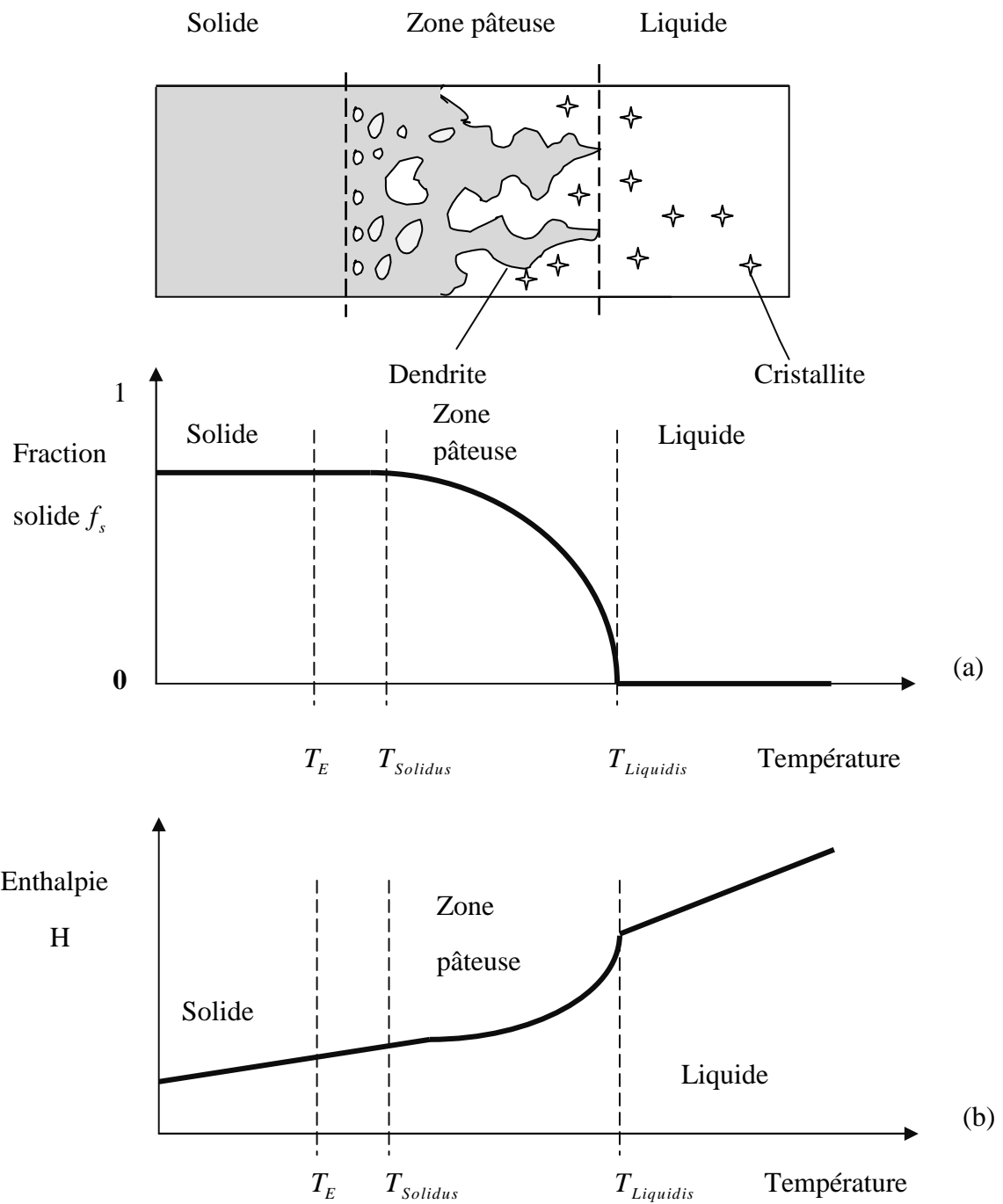
$$\text{Avec } f_s + f_l = 1 \quad (1.6)$$

$$\text{et } \bar{\rho} = \rho_s f_s + \rho_l f_l \quad (1.7)$$

Où  $\bar{\rho}$ ,  $f_s$  et  $f_l$  désignent respectivement la masse volumique du mélange, les fractions solide et liquide à l'échelle macroscopique. On vérifie que, lorsque  $f_s = 1$  (ou bien  $f_l = 1$ ), l'enthalpie  $H$  redevient égale à celle du solide (ou bien du liquide) exprimée en (1.4).

La variation de l'enthalpie en fonction de la température est illustrée sur la figure 1.4. La différence  $T_L - T_{\text{bain}}$  est appelée *surfusion*.

Une autre conséquence importante du diagramme de phase est l'existence possible de zones liquides dont la température est inférieure à  $T_L$ . Dans ces zones, il peut y avoir formation de grains solides (les cristallites) par germination de sites. Il y a alors phénomène de nucléation. Celui-ci croît exponentiellement avec la surfusion mais dépend aussi des tensions interfaciales liquide-solide. Ces grains en suspension dans le liquide peuvent refondre ou au contraire croître. Dans ce dernier cas, la solidification se traduit par l'apparition et la croissance de grains dans le liquide : c'est la solidification dite *équiaxe* (par opposition à la solidification colonnaire).



**Fig. 1.4.** Evolution de la fraction solide  $f_s$  (a) et de l'enthalpie  $H$  (b) lors de la traversée du front de solidification pour un alliage ;  $T_E$  désigne la température eutectique.

## **1.4 Quelques applications de changement de phase solide-liquide :**

### **1.4.1 Stockage thermique par enthalpie de changement de phase**

Le stockage thermique par enthalpie de fusion a suscité de nombreuses études de recherche et développement à la fin des années 1970 à cause de la crise pétrolière et de l'engouement pour l'énergie solaire.

### **1.4.2 Matériaux d'interface**

Ces matériaux sont utilisés en électronique pour réduire la résistance thermique de contact aux interfaces puces/diffuser d'extraction de la chaleur. Constitués par le matériau fusible seul ou couvrant les deux faces d'un film support isolant, les matériaux d'interface à changement de phase se présentent sous la forme de timbres ou de rubans extrêmement fins afin de minimiser leur résistance thermique interne propre. La variation volumique au changement d'état permet l'évacuation de microbulles d'air et un mouillage parfait des surfaces en contact.

### **1.4.3 Induction directe en creuset froid :**

L'intérêt de cette technologie est de traiter de façon propre des produits divers, jusqu'à des températures très élevées, sous une atmosphère contrôlée et sans le problème de corrosion des creusets de fusion. Développée initialement pour le traitement de déchets radioactifs par vitrification, la fusion par induction directe, ce creuset froid, est appliquée à l'élaboration de matériaux (métaux, verre...) par fusion inductive dans une structure métallique refroidie par l'eau avec une capacité de fusion pouvant atteindre  $200 \text{ kg/h}$ , figure 1.5.

Le matériau conducteur est placé dans un champ électromagnétique alternatif créé par un inducteur, les courants induits générés dissipent de la puissance par effet Joule : dans le cas du verre un préchauffage l'amène à une température où il devient suffisamment conducteur. Après fusion, au contact de la paroi froide, il se forme une mince couche de verre figé d'une épaisseur de  $5$  à  $10 \text{ mm}$  qui sépare le verre fondu de la paroi, d'où le terme auto-creuset, cet auto-creuset garantissant l'absence de corrosion d'un creuset classique ou de la pollution du verre.

Le procédé s'applique au traitement des métaux contaminés en vue de leur confinement sous la forme d'un lingot massif. Un laitier est en général ajouté aux déchets lors de la fusion pour



isoler thermiquement et électriquement le creuset du bain fondu, figure 1.6. Dans le domaine non nucléaire, ce procédé s'applique aux traitements de métaux purs ou réactif (titane, zirconium...).

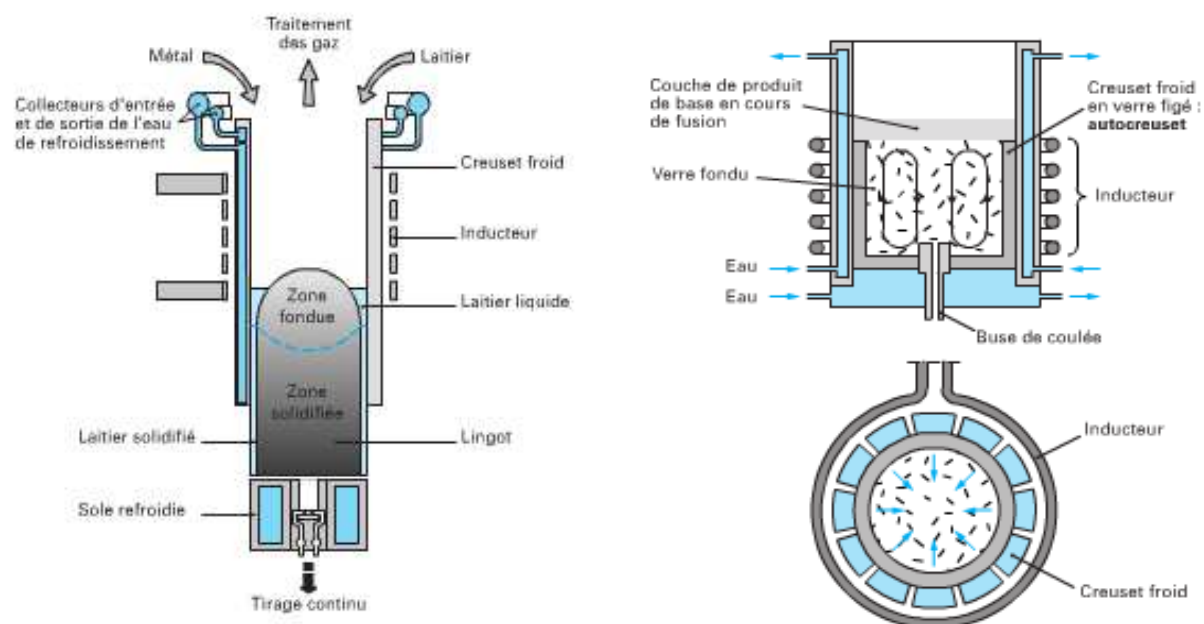


Figure 1.5 fusion en creuset froid avec tirage continu Figure 1.6 principe de la fusion directe en creuset froid [4]

#### 1.4.4 Dépôt métallique :

Le refroidissement de la solidification de particules liquides après impact sur une paroi se retrouvent dans des domaines aussi variés que le givrage, la projection de peinture, les imprimantes à jet d'encre, dans le procédé d'élaboration de revêtement poreux par projection de plasma et, plus récemment, en métallurgie pour l'élaboration de petits objets de grandes précision à partir d'une pulvérisation : la solidification rapide des gouttelettes permettant d'obtenir une structure à grains fins et de réduire le phénomène de ségrégation dans les alliages.

#### 1.4.5 Fusion du cœur d'un réacteur

Dans le scénario catastrophe de la fusion du cœur d'un réacteur nucléaire, le mélange en fusion du combustible et des gaines traverse la cuve et se répand à l'extérieur pour former avec le béton des structures un magma appelé corium. Ce scénario fait l'objet de développement de logiciels de simulation et d'essais de validation dans divers pays. L'objectif

de ces logiciels, qui font intervenir la thermodynamique et la physico-chimie des constituants du corium, est de modéliser l'étalement transitoire d'un corium à une température de l'ordre de 2000 °C pour décrire son écoulement vers des zones où il peut être confiné et maîtrisé en le refroidissant avec de l'eau, et de répondre à diverses questions concernant l'empilement des coulées successives.

#### **1.4.6 Congélation en milieu dispersé :**

La congélation dans les milieux dispersés concerne les sols et les roches, la conservation d'aliments à l'état surgelé, la cryochirurgie et la conservation des tissus et des liquides biologiques. Les modèles actuels de congélation des sols permettent de traiter convenablement les cas spécifiques de génie civil (réseau routiers, construction sur les sols gelés, pipelines...).

Dans le cas de la congélation des tissus biologiques, de nombreux mécanismes sont encore mal identifiés, en particulier : le transport de l'eau entre les cellules non gelées et les espaces extracellulaire partiellement solidifiés, et la dégradation des cellules soit par la solidification de l'eau dans la cellule pour les vitesses de refroidissement rapides, soit par déshydratation des cellules aux faibles vitesses de refroidissement. Avec la congélation des aliments, la difficulté provient essentiellement de la méconnaissance ou de l'estimation imprécise des propriétés physiques des aliments.