



HAL
open science

Mise en œuvre et caractérisation d'un nouveau procédé électromagnétique destiné à favoriser les transferts de masse aux interfaces entre un métal liquide et un sel fondu

Damien Perrier

► To cite this version:

Damien Perrier. Mise en œuvre et caractérisation d'un nouveau procédé électromagnétique destiné à favoriser les transferts de masse aux interfaces entre un métal liquide et un sel fondu. Physique [physics]. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2002. Français. NNT: . tel-00002084

HAL Id: tel-00002084

<https://theses.hal.science/tel-00002084>

Submitted on 4 Dec 2002

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* : MECANIQUE DES FLUIDES ET TRANSFERTS**

préparée au laboratoire : **ELABORATION PAR PROCÉDES MAGNETIQUES**

dans le cadre de l'Ecole Doctorale : **MECANIQUE ET ENERGETIQUE**

présentée et soutenue publiquement

par

Damien PERRIER

le 7 novembre 2002

**Mise en œuvre et caractérisation d'un nouveau procédé électromagnétique
destiné à favoriser les transferts de masse aux interfaces
entre un métal liquide et un sel fondu**

Directeurs de thèse :

Jacqueline ETAY et Yves FAUTRELLE

JURY

M.	M. ALLIBERT	, Président
M.	J. P. BRANCHER	, Rapporteur
M.	H. GAYE	, Rapporteur
Mme.	J. ETAY	, Directeur de thèse
M.	Y. FAUTRELLE	, Directeur de thèse
M.	F. LEMORT	, Examineur

A Céline et Emma

REMERCIEMENTS

Mes premiers remerciements vont à **Jacqueline Etay** et **Yves Fautrelle** qui ont dirigé mon travail en m'accordant toute leur confiance. J'ai la chance d'avoir été encadré par deux personnes toujours disponibles, enthousiastes, qui m'ont fait partager leur curiosité et leur rigueur scientifiques. J'ai bénéficié de leur soutien même dans les moments difficiles. Pour tout cela, je tiens à leur exprimer ma sincère reconnaissance.

Je remercie le CEA pour son support financier et plus particulièrement **René Piccinato** et **Roger Boen** qui dès le départ ont collaboré au projet ainsi que **Florent Lemort** qui a bien voulu participer au jury de thèse.

J'adresse mes remerciements à **Michel Allibert** pour son apport précieux à ce travail et pour avoir accepté de présider le jury de ma thèse. Je tiens également à témoigner ma sympathie à toute l'équipe du laboratoire LTPCM qui m'a accueilli et permis d'utiliser leur installation expérimentale.

Je tiens à remercier **Jean-Pierre Brancher** et **Henri Gaye** qui ont accepté de juger mon travail et d'être rapporteurs de ce mémoire.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance à **Annie Gagnoud** et **Roland Ernst** pour l'aide efficace qu'ils m'ont respectivement apportée dans les domaines de la modélisation et de l'électrotechnique.

Je remercie sincèrement l'équipe technique du Madylam pour son aide constante, **Christian Garnier** dont la disponibilité est sans égale, **Denis Bon** et **Jean-Pierre Paulin**. J'adresse plus particulièrement mes remerciements à **Gilbert Vian** pour son aide déterminante lors de l'élaboration du dispositif expérimental et pour sa précieuse collaboration pendant le déroulement des expériences.

Mes remerciements vont également à **tout le personnel** du laboratoire Madylam, permanents et thésards, qui m'ont permis de réaliser mon travail de thèse dans un climat chaleureux.

Je ne saurais oublier **Céline**, **Emma**, **ma famille** ainsi que tous **mes amis** qui m'ont toujours soutenu durant ces années d'études.

TABLE DES MATIERES

Préambule	9
Chapitre 1 Etudes bibliographiques et introduction des bases théoriques	13
1.1 Transfert d'éléments entre un métal liquide et un laitier par voie pyrométallurgique	13
1.1.1 Principe des procédés pyrométallurgiques de transfert	13
1.1.2 Critères de choix du milieu d'étude	15
a) Réaction de transfert étudiée	15
b) Choix des solvants salins et métalliques	16
1.1.3 Cinétique de transfert de masse entre un métal liquide et un laitier	18
a) Modèle de la couche limite	19
b) Autres modèles cinétiques	22
c) Influence de la température sur la cinétique de transfert de masse	23
1.1.4 Corrélation entre les cinétiques d'échange métal-laitier et l'agitation interfaciale	24
a) Cinétique de désulfuration par brassage pneumatique et inductif	24
b) Mesures des transferts de masse avec un brassage inductif basse fréquence	25
1.1.5 Conclusions	26
1.2 Magnétohydrodynamique des fours à induction	27
1.2.1 Champ magnétique à une seule fréquence	27
a) Equation de l'induction	27
b) Expression des forces électromagnétiques	30
c) Effets mécaniques dans la charge	31
1.2.2 Champ magnétique à deux fréquences	33
a) Ondes de surface induites par un champ oscillant à basse fréquence	33
b) Modulation du champ magnétique	34
c) Exemple d'une étude réalisée avec un champ magnétique bifréquence	35
1.2.3 Conclusions	36
1.3 Conclusion sur le chapitre 1	37
Chapitre 2 Analyse électrotechnique d'un procédé de fusion en creuset froid inductif utilisant un champ magnétique alternatif bifréquence	39
2.1 Principe de fonctionnement de l'installation	40
2.1.1 Eléments constitutifs de l'installation	40
2.1.2 Modélisation électrique	41
2.1.3 Puissances électriques mises en jeu	42

2.1.4	Condition d'adaptation d'impédance	43
2.2	Expression théorique du courant inducteur bifréquence	43
2.2.1	Sans modulation de la consigne d'entrée	44
2.2.2	Avec modulation de la consigne d'entrée	44
2.3	Moyens de mesures des grandeurs électriques	46
2.3.1	Caractéristiques électriques du circuit oscillant	46
a)	Méthode du décrétement logarithmique	46
b)	Modélisation numérique	48
2.3.2	Composante verticale du champ magnétique	48
2.3.3	Caractéristiques du courant inducteur bifréquence	49
a)	Description du capteur de courant inductif	49
b)	Acquisition du signal	50
c)	Traitement du signal	51
2.4	Déterminations expérimentales des grandeurs électriques	52
2.4.1	Description de l'installation expérimentale	53
2.4.2	Mesures des grandeurs électriques	55
a)	Coefficients de consigne d'entrée	55
b)	Grandeurs électriques du circuit oscillant	56
c)	Composante verticale du champ magnétique	57
2.5	Mesures du courant inducteur	58
2.5.1	Influence des paramètres de consignes	59
a)	Evolution de la fréquence de modulation	59
b)	Evolution de l'intensité efficace	60
c)	Evolution du taux de modulation	61
d)	Conclusions	61
2.5.2	Mesures spécifiques au système n°2	62
2.6	Conclusion sur le chapitre 2	63
Chapitre 3 Etudes théoriques et expérimentales de la déformation de la surface libre d'un métal liquide soumis à un champ magnétique alternatif bifréquence		65
3.1	Dispositif expérimental	65
3.1.1	Géométrie du système et protocole expérimental	65
3.1.2	Moyens de mesure	67
3.2	Modèle analytique des déformations	68
3.2.1	Hypothèses de travail	68

3.2.2	Forme de la pression électromagnétique le long de la surface libre	69
3.2.3	Expression de la déformation de la surface libre	70
3.3	Mesures expérimentales des déformations sans modulation du courant inducteur	74
3.4	Mesures expérimentales des déformations avec modulation du courant inducteur	75
3.4.1	Influence de la fréquence de modulation	75
a)	Mesure de l'amplitude maximale des déformations	75
b)	Mesure de la fréquence des déformations	77
c)	Identification des modes de surface	78
d)	Comparaison avec le modèle analytique et discussion	80
3.4.2	Influence de l'intensité et du taux de modulation du courant inducteur	83
3.5	Mise au point d'un système de détection de résonance	84
3.5.1	Principe du système de détection	85
3.5.2	Dispositif de mesure	86
3.5.3	Mesures expérimentales	86
a)	Sans modulation du courant inducteur	86
b)	Avec modulation du courant inducteur	87
3.5.4	Exemple d'utilisation du dispositif de détection de résonance	88
3.6	Conclusion sur le chapitre 3	89
Chapitre 4 Etude cinétique du transfert de zirconium d'un sel fluoré vers un métal liquide		91
4.1	Mise en œuvre du protocole et du dispositif expérimentaux	91
4.1.1	Phénomènes rencontrés lors de la mise en contact d'un métal et de sels fluorés	92
a)	Emulsions de métal dans le sel et passivation de l'interface	92
b)	Problème d'extraction d'espèces réduites directement dans le sel	92
c)	Conclusions	94
4.1.2	Méthodes de préparation des sels et de l'alliage métallique	94
a)	Préparation de l'alliage métallique	95
b)	Préparation du solvant salin	95
c)	Déshydratation chimique du tétrafluorure de zirconium	95
4.1.3	Dispositif de fusion et de mise en contact des phases salines et métalliques	96
4.1.4	Dispositif expérimental et mode opératoire	98
a)	Système de prélèvements des échantillons métalliques	98
b)	Réacteur d'étude	100
c)	Mode opératoire	102
d)	Techniques d'analyse des phases	103

4.1.5 Premiers résultats qualitatifs	104
4.1.6 Conclusions	106
4.2 Etude cinétique du transfert en absence de modulation du courant inducteur	106
4.2.1 Evolution de la température dans la charge	106
a) Bilan thermique en régime stationnaire	106
b) Température mesurée dans le bain métallique	106
4.2.2 Analyse des échantillons obtenus en fin d'expérience	107
a) Analyse des phases salines et métalliques	107
b) Analyse de la couche noire située à l'interface métal – sel	109
c) Conclusions	111
4.2.3 Résultats obtenus sur les échantillons prélevés en cours d'expérience	112
a) Evolution de la concentration de zirconium dans le métal	112
b) Méthode de calcul des coefficients de transfert	113
c) Détermination des coefficients de transfert	115
d) Influence de l'intensité du courant inducteur et de la température	116
4.2.4 Conclusions	118
4.3 Etude cinétique du transfert en modulant le courant inducteur	118
4.3.1 Choix des valeurs des paramètres de modulation	119
a) Valeur de la tension moyenne	119
b) Valeur du taux de modulation	119
c) Valeur de la fréquence de modulation	120
d) Conclusions	121
4.3.2 Analyse qualitative des échantillons obtenus en fin d'expérience	121
4.3.3 Résultats obtenus sur les échantillons prélevés en cours d'expérience	122
a) Mesures de la température dans le métal	123
b) Evolution de la concentration de zirconium dans le métal	124
c) Détermination des coefficients de transfert	125
4.3.4 Conclusions	128
4.4 Conclusion sur le chapitre 4	128
Conclusion	131
Bibliographie	135
Annexes	139

NOTATIONS

A	aire de l'interface métal – laitier
A_o, A_n	amplitude de la $1^{ère}$ et de la $n^{ième}$ crêtes du signal mesuré par le décrémenteur
a	rayon du creuset
a_c	coefficient de consigne d'entrée
a_n	coefficient de calcul de l'amplitude des déformations
\vec{B}, B	champ magnétique alternatif, intensité du champ magnétique
B_o	valeur maximale caractéristique du champ magnétique
B_Σ	valeur moyenne du champ magnétique le long de la surface libre
b_c	coefficient de consigne d'entrée
C	concentration massique
C_a	capacité électrique
C_p	capacité calorifique à pression constante
C_c	coefficient de couplage inducteur – charge
C_s	coefficient de couplage inducteur - secteurs
C_{Zr}	concentration de zirconium dans le métal
C_{th}^f	concentration finale théorique de zirconium dans le métal
C_{Zr}^f	concentration finale de zirconium mesurée dans le métal
c	constante de calcul
D	coefficient de diffusion chimique moléculaire
D_E	coefficient de diffusion chimique turbulente
d	diamètre du creuset
\vec{E}	champ électrique
e	différence de potentiel
\vec{F}	force électromagnétique (ou force de Lorentz)
\vec{F}_p	force électromagnétique irrotationnelle
\vec{F}_p^o	force électromagnétique irrotationnelle à $\beta = 0$
\vec{F}_r	force électromagnétique rotationnelle
F_n	coefficient de calcul de l'amplitude des déformations
f	fréquence du champ magnétique
f_1	fréquence principale du champ magnétique comprise entre 14 kHz et 15 kHz
Δf_1	variation de la fréquence f_1
f_2	fréquence de modulation du champ magnétique comprise entre 1 Hz et 10 Hz
f_e	fréquence d'échantillonnage
f_i	fréquence intermittente du champ magnétique
$f_{0,n}$	fréquence propre théorique du mode de surface $(0,n)$
$f_{0,n}^\Delta$	fréquence propre théorique incluant un terme de correction dû à l'effet du ménisque
$f_{0,n}^*$	fréquence propre exprimée sans tenir compte de la tension superficielle
$f(r/a)$	fonction de forme
f_Σ	fréquence des déformations de la surface libre
g	accélération de la pesanteur

$g(r/a)$	fonction de forme
ΔG^o	variation d'enthalpie libre standard de réaction
H_o	hauteur de métal en absence de champ magnétique
h	hauteur maximale des déformations de l'interface
h_m	hauteur caractéristique du dôme électromagnétique
ΔH_{Zr}^o	enthalpie standard de réduction du zirconium
I	courant électrique alternatif inducteur
I_{eff}	intensité efficace du courant inducteur
I_o	intensité maximale du courant inducteur à $\beta = 0$
J	flux de matière
$J_o(x)$	fonction de Bessel d'ordre 0
\vec{j}	densité de courant
K	coefficient de partage
K_s	constante de vitesse de désulfuration
k	coefficient de transfert de masse
k_B	constante de Boltzmann
k_t	rapport du transformateur
L	inductance
l	longueur
l_c	longueur capillaire
l_{th}	longueur d'échange thermique
M	moyenne mobile
m	fonction de modulation
m_o, \tilde{m}	partie moyenne, partie oscillante de la fonction de modulation
n	nombre de maxima suivant la direction radiale
n_1, n_2	nombre de spires au primaire, au secondaire
P_c	puissance joule dissipée dans la charge
P_{cond}	puissance thermique échangée par conduction
P_{conv}	puissance thermique échangée par convection
P_{ray}	puissance thermique échangée par rayonnement
P_n	puissance nominale du générateur à induction
P_u	puissance électrique utile
P_m	pression électromagnétique
P_m^o	pression électromagnétique à $\beta = 0$
P_o	pression atmosphérique
δ_p	saut de pression à la surface libre du métal
R	résistance électrique
r	coordonnée radiale
r_a	rayon atomique
S	surface
s	coefficient de renouvellement de l'interface
T	température
T_1, T_2	période correspondant à la fréquence f_1 , à la fréquence f_2
T_{ca}	temps de capacité
T_M	période de la moyenne mobile
t	temps
t^*	temps de séjour

U, U_o	vitesse moyenne de l'écoulement, vitesse caractéristique de l'écoulement
U_A	vitesse d'Alfvén
U_c, U_{cm}	tension de consigne d'entrée, tension moyenne de consigne d'entrée
U_{co}	tension électrique aux bornes du circuit oscillant
U_n	tension nominale de sortie du générateur à induction
\vec{u}	champ de vitesse de l'écoulement
V	volume
Z_{co}	impédance du circuit oscillant
Z_g	impédance propre du générateur à induction
z	coordonnée verticale

Symboles grecques

α	taux de modulation du courant inducteur
α_{th}	diffusivité thermique
β	taux de modulation de la consigne d'entrée
β_{th}	coefficient de compressibilité à pression constante
δ	épaisseur de peau électromagnétique
δ_d	épaisseur de la couche limite de diffusion
ε	émissivité
Φ	potentiel du champ de vitesse de l'écoulement
γ	coefficient de tension superficielle
γ_{eq}	coefficient de tension superficielle incluant un terme de correction
η	amplitude des déformations de la surface libre métallique
η_e	rendement électrique du système à induction
η_o	amplitude du dôme statique
λ	distance à partir de laquelle on note une diminution de la turbulence
$\lambda_n a$	$n^{\text{ième}}$ zéro de la première dérivée de la fonction de Bessel d'ordre 0
λ_{th}	conductivité thermique
μ	perméabilité magnétique
μ_d	viscosité dynamique
ν	viscosité cinématique
ρ	masse volumique
σ	conductivité électrique
σ_{SB}	constante de Stefan - Boltzmann
τ	constante d'amortissement du circuit oscillant
Ω_n	pulsation propre du mode de surface $(0, n)$
ω	pulsation du champ magnétique

Nombres sans dimension

$$F_a = \frac{U}{\omega h} \quad \text{paramètre de déplacement de la surface libre métallique}$$

$$N_{Sh} = \frac{kd}{D} \quad \text{nombre de Sherwood}$$

$\bar{Nu}_l = 0,27 \cdot Ra_l^{0,25}$ nombre de Nusselt (correspondant à nos conditions expérimentales)

$Ra_l = \frac{g\beta_{th} \Delta T l_{th}^3}{\nu\alpha_{th}}$ nombre de Rayleigh

$R_I = \frac{I_{eff}(exp)}{I_{eff}(th)}$ rapport des intensités efficaces mesurées et théoriques du courant

$R_i = \frac{U_A a}{\nu}$ paramètre d'interaction

$R_m = \mu\sigma U_o a$ nombre de Reynolds magnétique

$R_\alpha = \frac{\alpha(exp)}{\alpha(th)}$ rapport des taux de modulation mesurés et théoriques du courant

$R_\omega = \mu\sigma\omega a^2$ paramètre d'écran

$St = \frac{k}{U}$ nombre de Stanton

Indices

c charge

i, j espèce

l laitier

m métal

s sel

Exposants

e valeur à l'équilibre

i valeur à l'interface

o valeur initiale

PREAMBULE

De nombreux procédés métallurgiques comportent une étape d'affinage du métal basée sur un processus d'extraction pyrométallurgique. C'est le cas par exemple des réactions de désulfuration et de déphosphoration des minerais métalliques que l'on rencontre dans l'industrie de l'élaboration des métaux.

L'extraction pyrométallurgique, réalisée à haute température et en milieu non aqueux, met en jeu des réactions d'oxydoréduction pour transférer les éléments indésirables du métal liquide vers un laitier d'oxydes placé en couverture. Ces réactions hétérogènes sont caractérisées par la présence d'une interface entre les deux phases liquides immiscibles. Des études expérimentales et théoriques ont montré le rôle prépondérant de l'agitation interfaciale sur l'accélération des transferts de masse entre le métal liquide et le laitier.

L'agitation de l'interface peut être obtenue par un brassage mécanique, pneumatique ou bien électromagnétique. Le travail exposé dans ce mémoire consiste à mettre en œuvre un nouveau procédé électromagnétique destiné à favoriser les transferts de masse entre le métal liquide et le laitier basé sur ce dernier mode de brassage.

Le principe du procédé repose sur l'utilisation d'un four à induction de type creuset froid utilisant un champ magnétique alternatif possédant deux fréquences. En fonction des valeurs de l'intensité et des deux fréquences du champ magnétique, on souhaite pouvoir associer plusieurs effets électromagnétiques dans le métal comme le chauffage du métal, le brassage au cœur du bain métallique et l'agitation de la surface du métal. Le schéma de principe du procédé est illustré sur la figure 1.

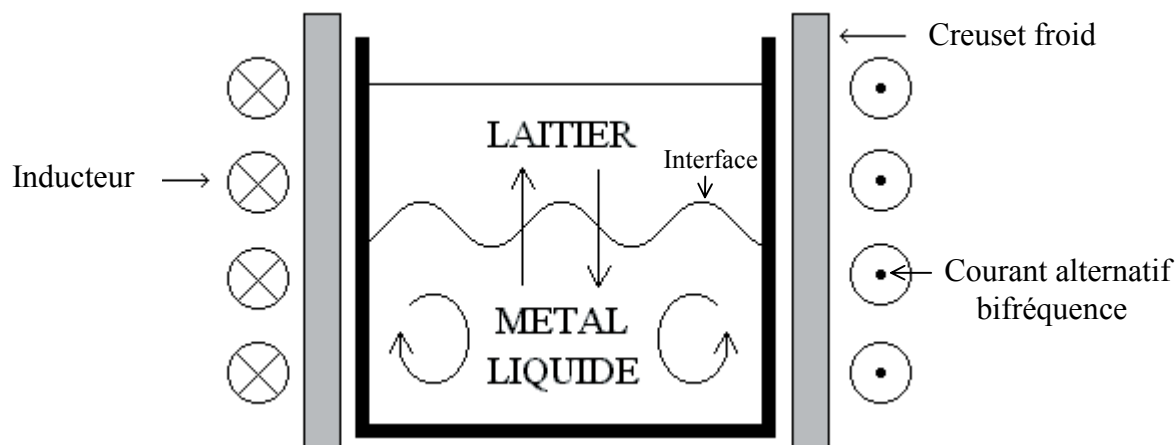


Figure 1 : Schéma de principe du procédé électromagnétique basé sur l'utilisation d'un four à induction de type creuset froid utilisant un champ magnétique alternatif bifréquence.

Le travail présenté dans ce mémoire s'inscrit dans le cadre d'un programme de recherche mené par le CEA sur le traitement des déchets nucléaires. Actuellement en France, le traitement des combustibles usés repose sur le procédé hydrométallurgique PUREX. Ce procédé consiste à extraire l'uranium et le plutonium des combustibles usés et à conditionner

dans une matrice de verre les déchets de haute activité restants. Ce tri sélectif conduit à un volume et une toxicité des déchets ultimes significativement réduits par rapport à ceux des combustibles avant traitement. Des recherches sont menées sur la possibilité de compléter les opérations de traitement par l'extraction des actinides mineurs du flux des déchets car ces actinides possèdent une forte radiotoxicité et une durée de vie longue. Débarrassés de ces actinides, les déchets restants perdraient beaucoup plus vite leur radiotoxicité.

La voie d'exploration principale pour la séparation des actinides à vie longue est celle de l'extraction chimique sélective à partir de nouveaux procédés hydrométallurgiques. Cependant des études à caractère plus prospectif sont lancées, notamment sur la possibilité d'utiliser des procédés pyrométallurgiques comme dispositifs complémentaires au processus de traitement actuel PUREX. De tels procédés sont généralement appliqués lorsque l'hydrométallurgie n'apporte pas de solution. De plus ils semblent présenter des potentialités intéressantes pour les systèmes nucléaires de génération future qui intégreraient le principe de recyclage des déchets au plus près du réacteur.

L'objectif de la présente étude est double, il s'agit

- d'une part de mettre en œuvre le procédé électromagnétique, dont le principe est illustré sur la figure 1, et de déterminer sa faisabilité tant sur le plan électrique qu'en terme d'agitation de l'interface métal – laitier.

- d'autre part d'évaluer l'aptitude du procédé électromagnétique à accélérer les transferts de masse lors d'un processus d'extraction représentatif de l'extraction des actinides mineurs réalisée par voie pyrométallurgique dans le cadre des recherches menées par le CEA.

Le travail présenté ici s'articule autour de quatre chapitres. Dans le premier chapitre, nous exposons les informations issues de la bibliographie concernant d'une part les transferts de masse entre un métal liquide et un laitier réalisés par un procédé pyrométallurgique et d'autre part les phénomènes magnétohydrodynamiques liés au four à induction. Nous introduisons également les bases théoriques nécessaires à l'analyse des phénomènes.

Le deuxième chapitre est consacré à la mise en œuvre et l'analyse électrotechnique de l'installation de fusion en creuset froid inductif utilisant un champ magnétique bifréquence. Ce type de champ magnétique peut être créé en faisant circuler dans l'inducteur un courant alternatif bifréquence. Nous étudions la possibilité d'obtenir un tel courant inducteur en modulant la consigne d'entrée du générateur à induction au moyen d'un simple générateur de fonctions. Les caractéristiques du courant inducteur sont analysées en fonction des différents paramètres de consigne d'entrée.

Le troisième chapitre concerne l'étude du comportement hydrodynamique de la surface libre d'un métal liquide soumis aux forces électromagnétiques créées par un champ magnétique bifréquence. Les déformations de la surface libre obtenues sont analysées en fonction des paramètres de modulation de la consigne d'entrée. Les résultats expérimentaux sont comparés à ceux issus d'un modèle analytique permettant de décrire les oscillations de la surface libre. Un système de détection de résonance, destiné à mesurer l'état d'agitation de la surface libre en cours d'expérience, est décrit en fin de chapitre.

Dans le dernier chapitre, nous étudions l'influence de l'agitation interfaciale créée par l'utilisation d'un champ magnétique bifréquence sur la cinétique des transferts de masse entre un métal liquide et un laitier. La réaction étudiée concerne le transfert du zirconium, initialement présent dans une phase saline fluorée, vers un métal liquide contenant de l'aluminium comme métal réducteur. Le zirconium joue ici le rôle de simulant des actinides présents dans les déchets nucléaires et que l'on cherche à extraire des déchets avant les étapes

de vitrification et de stockage. Le dispositif et le protocole expérimentaux spécifiques à l'étude cinétique du transfert de zirconium sont présentés. Nous évaluons l'aptitude du procédé électromagnétique à accélérer le transfert de zirconium entre les deux phases en comparant les résultats des expériences réalisées sans et avec utilisation d'un champ magnétique bifréquence.

La conclusion de ce mémoire fait le bilan sur le travail réalisé pendant cette thèse. L'analyse globale des résultats nous permet de conclure sur la faisabilité du procédé électromagnétique mis au point dans le cadre de cette étude à accélérer les transferts de masse entre un métal liquide et un sel fondu placé en couverture.

CHAPITRE 1

Etudes bibliographiques et introduction des bases théoriques

L'objectif de ce premier chapitre est de présenter les résultats d'études antérieures et les bases théoriques nécessaires à la compréhension des phénomènes intervenant dans le cadre de notre étude.

Ce chapitre est constitué de deux parties distinctes concernant :

- d'une part, la réaction de transfert de masse par voie pyrométallurgique entre un métal liquide et un laitier.

- d'autre part, les phénomènes électromagnétiques créés dans le métal par l'utilisation d'un champ magnétique alternatif dans l'installation en creuset froid inductif.

Dans la première partie sont abordés les mécanismes thermodynamiques et cinétiques d'une réaction pyrométallurgique entre un métal liquide et un laitier d'oxydes placé en couverture. La réaction de transfert étudiée afin de mesurer l'aptitude du procédé à accélérer les transferts de masse est décrite, le choix du laitier et du métal réducteur est expliqué. Des modèles sont présentés concernant la cinétique des réactions de réduction métal - laitier. Nous exposons des résultats de travaux antérieurs réalisés sur la corrélation entre les cinétiques de réaction d'échange métal - laitier et l'agitation interfaciale.

La seconde partie du chapitre est consacrée aux phénomènes magnétohydrodynamiques appliqués au four à induction. Nous décrivons d'abord le principe de l'induction magnétique et les effets mécaniques induits dans la charge métallique dans le cas des champs magnétiques possédant une seule fréquence. Le cas des champs à deux fréquences est ensuite traité. Nous montrons qu'en plus de brasser le cœur du bain métallique les champs à deux fréquences offrent la possibilité d'agiter la surface libre du métal.

1.1 Transfert d'éléments entre un métal liquide et un laitier par voie pyrométallurgique

Après un rappel sur le principe des procédés pyrométallurgiques de transfert entre un métal liquide et un laitier, nous présentons la réaction choisie pour l'étude cinétique de transfert. Un modèle cinétique décrivant le transfert de masse aux interfaces est ensuite exposé. Des études antérieures réalisées sur les transferts métal - laitier mettent en évidence l'influence de l'agitation interfaciale sur les coefficients de transfert.

1.1.1 Principe des procédés pyrométallurgiques de transfert

Les procédés pyrométallurgiques de transfert sont basés sur les différences de stabilité thermodynamique entre les éléments présents en solution. Ils mettent en jeu des réactions d'oxydoréduction entre une phase métallique contenant un élément réducteur et une phase

recouvrante où les éléments se trouvent sous formes oxydées. Dans notre étude, on s'intéresse plus particulièrement au passage d'un élément fluoré MF_x du laitier constitué de sels fluorés vers la phase métallique en utilisant un élément réducteur R présent dans la phase métallique. Dans ce cas on forme l'élément réduit M dans la phase métallique et l'élément fluoré RF_y dans la phase saline. Ce processus est illustré sur la figure 1.1. Il correspond à la réaction d'oxydoréduction suivante :

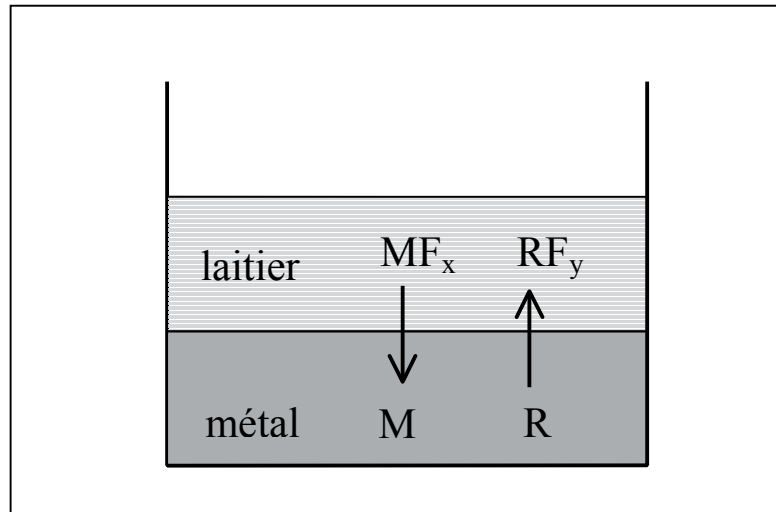
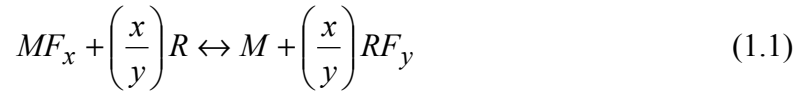


Figure 1.1 : Schéma du transfert d'espèces par réaction d'oxydoréduction entre un métal réducteur et un laitier constitué de sels fluorés placés en couverture.

Afin de prévoir le sens de la réaction en fonction de la température T , on calcule la variation d'enthalpie libre standard de réaction ΔG^o à la température T définie par la relation suivante :

$$\Delta G^o = \left(\frac{x}{y}\right)\Delta G_{RF_y}^o - \Delta G_{MF_x}^o \quad (1.2)$$

où ΔG_i^o représente la variation d'enthalpie libre standard de formation de l'espèce i à la température T .

La réduction de l'espèce MF_x à la température T est thermodynamiquement possible si $\Delta G^o < 0$. L'utilisation d'un diagramme d'Ellingham présentant les ΔG_i^o en fonction de la température permet d'évaluer facilement la faisabilité d'une réaction chimique à une température donnée pour des éléments pris dans leur état standard. Un élément peut ainsi réduire le fluorure de tous les éléments dont le ΔG_i^o (représenté par une ligne droite sur le diagramme) est situé au dessus du sien à une température donnée.

Un exemple de diagramme présentant les enthalpies libres standards de formation de certains fluorures rapportées à une mole de fluor est illustré par la figure 1.2. Il est établi à partir des valeurs d'enthalpies standard de formation des fluorures à l'état liquide accessibles dans la littérature ^[1].

L'utilisation de ces diagrammes se trouve limitée pour plusieurs raisons :

- les éléments sont pris dans leur état thermodynamique standard sans prendre en compte l'influence de la concentration des éléments.
- les composés sont supposés stœchiométriques ce qui n'est pas souvent le cas.
- la possibilité de formation de composés intermétalliques est ignorée.

Ce type de diagramme représente toutefois un outil indispensable pour appréhender la faisabilité thermodynamique d'une réaction à une température donnée.

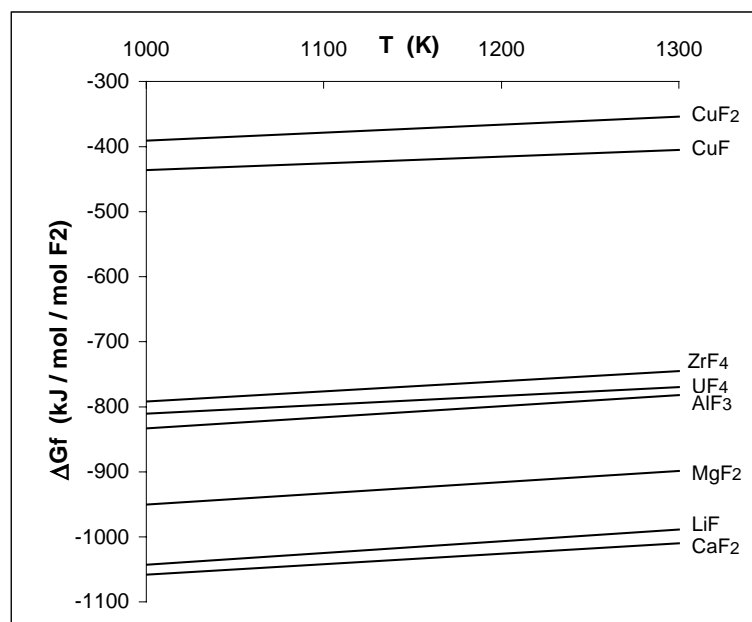


Figure 1.2: Diagramme d'Ellingham représentant les enthalpies libres standards de formation de certains fluorures rapportées à une mole de fluor.

1.1.2 Critères de choix du milieu d'étude

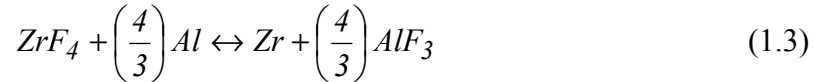
Dans le cadre du retraitement des déchets nucléaires, le procédé hydrométallurgique PUREX est utilisé afin de séparer les matières valorisables (comme l'uranium et le plutonium) des sous-produits issus du retraitement des combustibles irradiés. Ce procédé produit un déchet liquide, appelé solution de produits de fission (PF), contenant de nombreux éléments comme les actinides, les lanthanides et les platinoïdes. Ces déchets subissent une étape de vitrification avant d'être stockés sous forme de verre correspondant aux déchets dit "ultimes". Le CEA cherche aujourd'hui à poursuivre la séparation des éléments présents dans les déchets avant l'étape de vitrification. Un des objectifs est d'extraire des produits de fissions les actinides pouvant être réutilisés au moyen d'un procédé pyrométallurgique d'extraction entre un sel de fluorures contenant les déchets de fission et un métal liquide réducteur. L'étude cinétique traitée dans ce mémoire s'inscrit dans le cadre de cette étape d'extraction.

a) Réaction de transfert étudiée

Le CEA nous a confié l'étude de la réaction de transfert du zirconium d'un sel fluoré vers un métal liquide via la réduction du tétrafluorure de zirconium ZrF_4 contenu dans le sel par l'aluminium liquide Al. Une étude menée par Lemort ^[2] sur la séparation actinides - lanthanides dans les déchets nucléaires en utilisant le zinc comme métal réducteur montre que

les cinétiques de transfert de l'uranium et du zirconium sont très proches. Aussi le composé ZrF_4 est utilisé dans notre étude comme un simulant des actinides présents dans les produits de fission. Le métal réducteur choisi est l'aluminium. Lemort ^[2] suggère l'utilisation de l'aluminium afin d'améliorer la séparation actinides - lanthanides. En effet, ce dernier présente un meilleur coefficient de séparation que le zinc.

La réaction d'oxydoréduction correspondante est la suivante :



L'analyse du diagramme d'Ellingham présenté sur la figure 1.2 montre que la réduction de ZrF_4 par l'aluminium est thermodynamiquement possible pour des températures comprises entre 1000 K et 1300 K.

b) Choix des solvants salins et métalliques

Les critères de choix du solvant salin sont :

- une température de fusion la plus basse possible afin de faciliter le protocole expérimental.
- une grande stabilité des sels vis à vis de la phase métallique.
- la possibilité qu'offre certains sels d'être intégrés tels quels dans les matrices vitreuses lors de l'étape de vitrification des déchets nucléaires.

A partir des considérations précédentes, le CEA a choisi un laitier constitué de sels fluorés de composition initiale LiF (45%) CaF_2 (19%) MgF_2 (24%) ZrF_4 (12%) en pourcentage massique. Le solvant salin $LiF-CaF_2-MgF_2$ est à la composition eutectique et possède une température de fusion de 672° C. Le diagramme de phase ternaire correspondant ^[3] est donné à la figure 1.3. Le choix de ces fluorures est basé d'une part sur la basse température de fusion de l'eutectique et d'autre part sur leur très bonne stabilité chimique vis à vis du métal puisqu'ils se trouvent tout en bas sur le diagramme d'Ellingham (cf. figure 1.2). Ces halogénures ont également l'avantage de pouvoir être intégrés dans le procédé final de vitrification des déchets nucléaires.

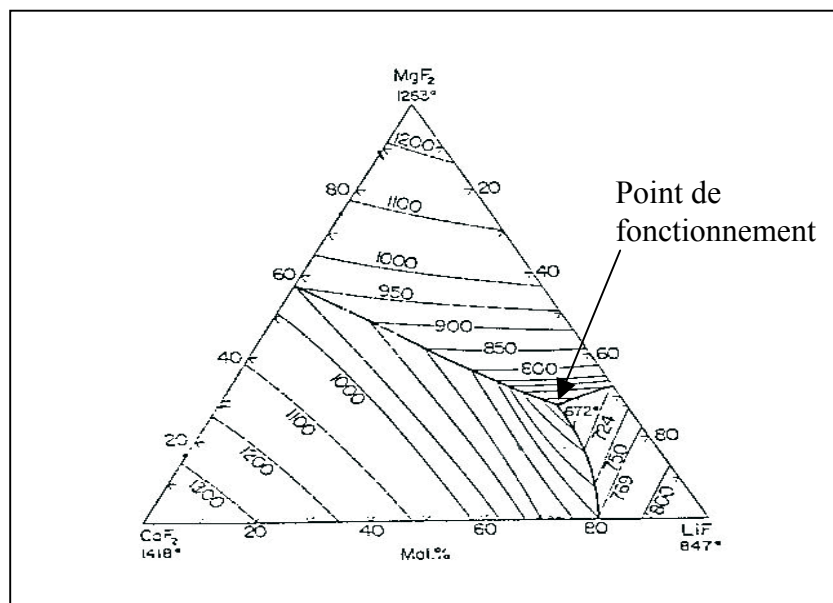


Figure 1.3 : Diagramme de phase ternaire $LiF-CaF_2-MgF_2$.

La phase métallique doit respecter les conditions suivantes :

- réduire le tétrafluorure de zirconium sans réduire les autres composés salins.
- solubiliser le zirconium ou dans le cas contraire former un composé intermétallique susceptible de favoriser le passage du zirconium dans le métal.
- posséder une température de fusion inférieure à la température d'ébullition de ZrF_4 égale à $900\text{ }^\circ\text{C}$.
- avoir une densité supérieure à celle du sel.

La phase métallique adoptée pour notre étude est un alliage Al(70%)-Cu(30%) en pourcentage massique qui est proche de la composition eutectique. D'après le diagramme de phase binaire ^[4] présenté sur la figure 1.4, cet alliage fond à $565\text{ }^\circ\text{C}$.

L'aluminium est utilisé ici non seulement en tant que solvant métallique mais aussi en tant que réducteur. Comme le montre le diagramme de la figure 1.2, le fluorure d'aluminium est plus stable que le fluorure de zirconium et de ce fait l'aluminium peut réduire le fluorure de zirconium. La présence du cuivre permet d'avoir une densité de l'alliage supérieure à celle du sel (cf. annexe 1).

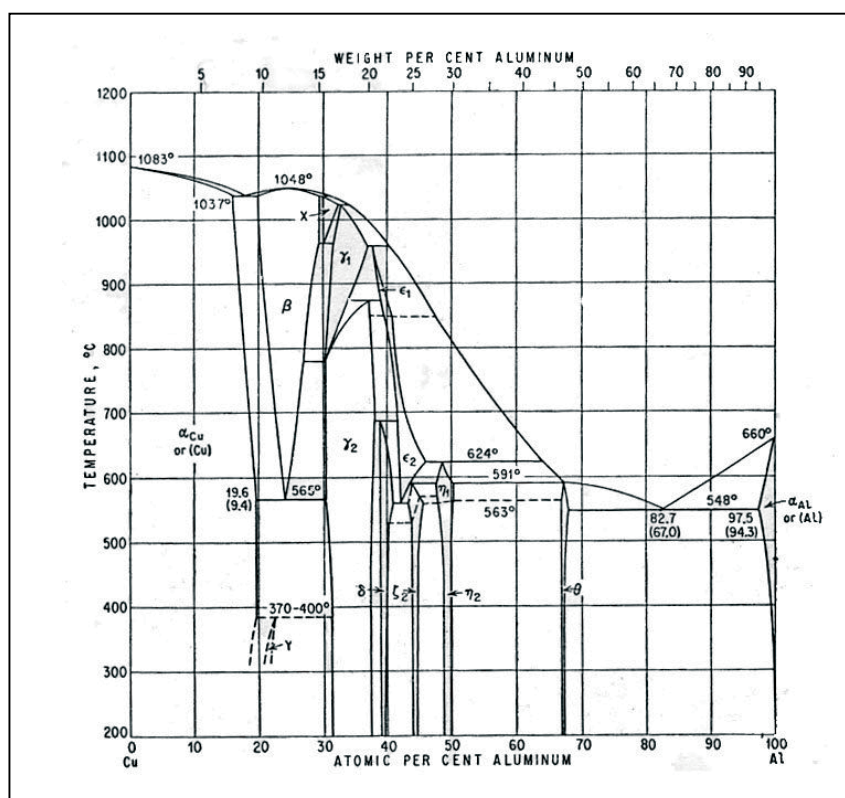


Figure 1.4 : Diagramme de phase binaire Al-Cu.

Une coupe isotherme à $800\text{ }^\circ\text{C}$ du diagramme de phase ternaire Al-Cu-Zr ^[5] donnée sur la figure 1.5 indique que la solubilité du zirconium dans l'alliage Al(70%)-Cu(30%) à $800\text{ }^\circ\text{C}$ est très faible et qu'il y a formation du composé intermétallique $ZrAl_3$.

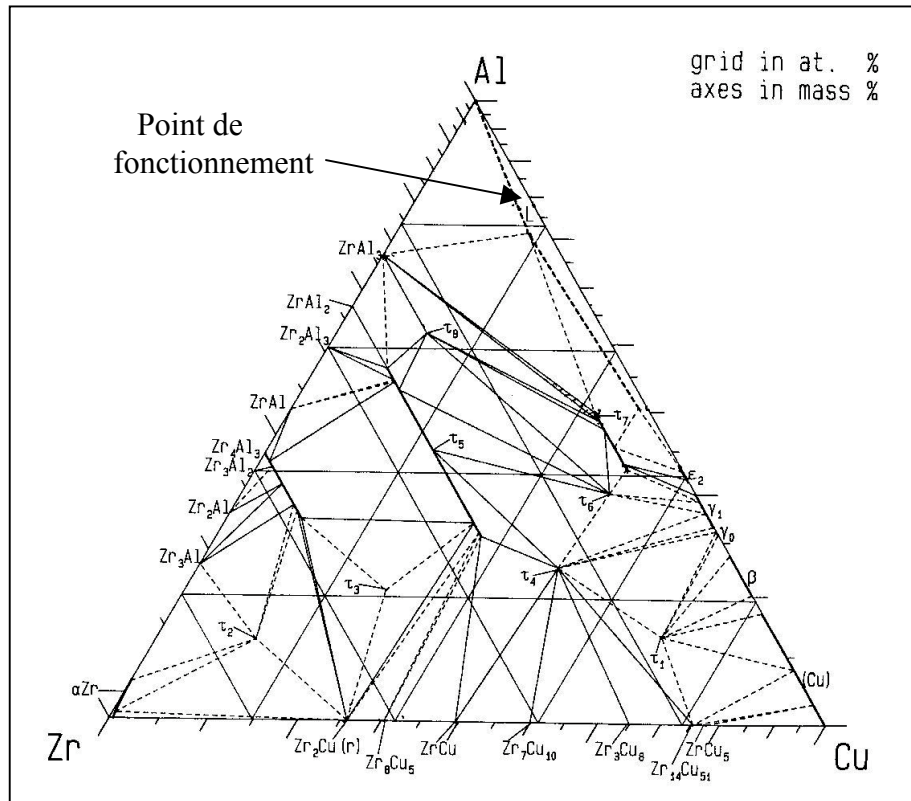


Figure 1.5.: Coupe isotherme à 800 °C du diagramme de phase ternaire Al-Cu-Zr.

1.1.3 Cinétique de transfert de masse entre un métal liquide et un laitier

Dans les cas usuels, la réaction d'échange par réduction des espèces entre un métal liquide et un laitier peut se décomposer en plusieurs étapes :

- une étape de transport par convection des espèces réactives au sein des phases liquides vers l'interface.
- une étape de transfert de masse par diffusion des réactifs et des produits à travers des couches limites de faible épaisseur situées de part et d'autre de l'interface.
- la réaction chimique à l'interface.

La cinétique de réaction est gouvernée par la cinétique de l'étape la plus lente qui peut être soit la réaction à l'interface, soit le transfert de masse à l'interface, soit le brassage convectif au cœur du bain.

Dans le cas des échanges métal - laitier réalisés à haute température, il est généralement admis [6], [7], [8] que les réactions chimiques à l'interface représentent rarement l'étape limitante de la cinétique de l'échange car leurs cinétiques sont très rapides. Aussi dans notre étude, la cinétique de la réaction d'échange (1.3) est considérée comme limitée par le transport par convection et / ou par diffusion dans chacune des phases.

Afin d'estimer quel est le facteur limitant la cinétique de réaction entre le mode de transport par convection au cœur du bain et le mode de transfert à travers la couche de diffusion à l'interface, comme Asai et col. [9], on utilise le nombre de Stanton défini par

$$St = \frac{k}{U} \quad (1.4)$$

où U est la vitesse moyenne du fluide dans le bain métallique liquide et k représente le coefficient de transfert de masse à l'interface. Le coefficient k dépend des conditions hydrodynamiques et des caractéristiques physico-chimiques du milieu. Des expressions différentes de ce coefficient en fonction des modèles cinétiques considérés seront exposées dans les paragraphes suivants.

Pour les systèmes métal - laitier dans lesquels les phases sont agitées, on obtient généralement un nombre $St \ll 2$: le transport par convection des espèces au cœur du bain est beaucoup plus rapide que le transfert de masse à l'interface.

Ainsi la plupart des échanges entre un métal liquide et un laitier réalisés par voie pyrométallurgique ont leur cinétique contrôlée par la cinétique de transfert des espèces réactives dans le métal et/ou dans le laitier au voisinage de l'interface. Ceci est aussi montré par Moriyama et col. ^[10] pour qui la cinétique d'extraction par réduction des actinides d'un sel fluoré fondu vers du bismuth liquide est contrôlée par la cinétique de transfert de masse à l'interface. Moriyama et col. ^[10] utilisent alors le modèle cinétique basé sur la théorie du film (décrit au paragraphe 1.1.3a) pour déterminer les coefficients de transfert. Il convient toutefois de noter que les études menées par Moriyama et col. ^[10] et Lemort ^[2] sur l'extraction des actinides en milieu fluorure montrent que le mécanisme de transfert des actinides est complexe. Il fait apparaître une possible réduction à distance des actinides directement dans le sel pour former des composés métalliques, suivie d'une étape de digestion dans le métal de ces composés à travers l'interface. Ces phénomènes seront décrits plus en détail dans le paragraphe 4.1.1b.

Dans ce qui suit, on présente le modèle cinétique de la couche limite, appelé également théorie du film, qui est un modèle simple pour décrire les cinétiques de transfert de masse aux interfaces entre un métal liquide et un laitier. Ce modèle aboutit à l'expression d'un coefficient de transfert k qui permet d'évaluer la cinétique de transfert de masse. Nous rendons compte également de modèles cinétiques, décrits par Davies ^[11], qui s'appuient sur des relations empiriques entre les coefficients de transfert mesurés expérimentalement et les conditions hydrodynamiques et physico-chimiques du milieu. Quelques résultats de travaux antérieurs sont ensuite exposés afin de montrer la corrélation entre l'agitation interfaciale et les coefficients de transfert.

a) Modèle de la couche limite

Le modèle de la couche limite suppose que la composition est homogène dans les phases liquides excepté au niveau de l'interface où on observe des gradients de composition dus à l'apparition et la consommation des espèces. Chaque phase fluide possède ainsi une couche limite de diffusion d'épaisseur δ_a au niveau de l'interface où sont localisées les résistances au transfert.

Les flux de matière J (exprimés en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) d'une espèce à travers les couches limites de diffusion situées dans le laitier et dans le métal sont donnés respectivement par

$$J_l = k_l (C_l - C_l^i) \quad (1.5)$$

$$J_m = k_m (C_m^i - C_m) \quad (1.6)$$

avec k_l et k_m : coefficients de transfert de l'espèce considérée dans le laitier et dans le métal exprimés en m.s^{-1} .

C_l et C_m : concentrations de l'espèce dans le laitier et dans le métal exprimées mg.g^{-1} .

C_l^i et C_m^i : concentrations de l'espèce à l'interface coté laitier et coté métal.

La figure 1.6 est une illustration du profil de concentration au niveau de l'interface dans le cas de la réduction d'une espèce présente initialement dans le laitier et transférée dans le métal. Ce cas correspond à une cinétique contrôlée par un régime mixte de diffusion où les résistances au transfert sont localisées à la fois dans les couches limites du laitier et du métal.

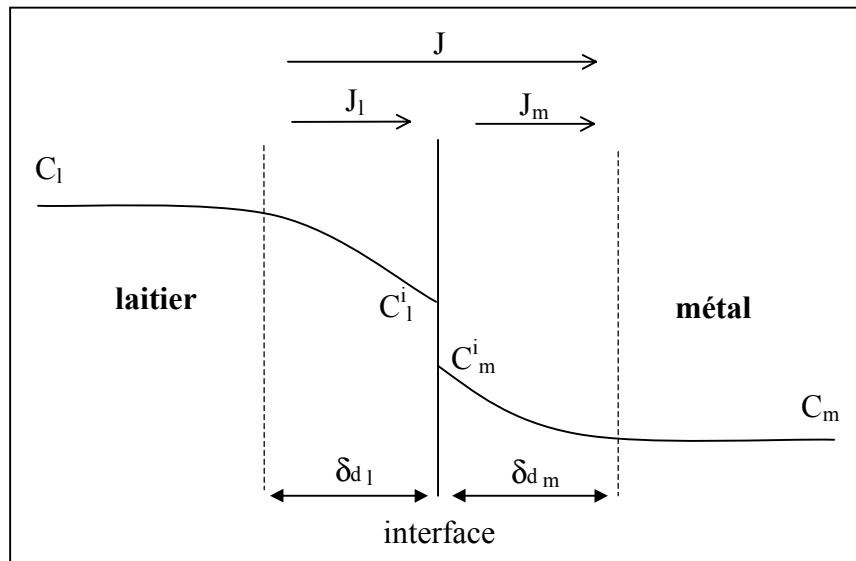


Figure 1.6 : Gradients de concentration à l'interface entre un laitier et un métal dans le cas d'une cinétique de transfert contrôlée par un régime mixte de diffusion dans les deux phases.

La réaction chimique à l'interface n'étant pas l'étape limitante de la réaction, on considère qu'à l'interface les phases sont localement à l'équilibre à tout instant, ce qui se traduit par

$$K = \frac{C_m^i}{C_l^i} = \frac{C_m^e}{C_l^e} \quad (1.7)$$

C_l^e et C_m^e étant respectivement les concentrations de l'espèce considérée à l'équilibre dans le laitier et dans le métal et K représentant le coefficient de partage de l'espèce entre le métal et le laitier.

Les deux expressions du flux données en (1.5) et (1.6) peuvent s'écrire de façon différente :

$$\frac{J_l}{k_l} = (C_l - C_l^i) \quad (1.8)$$

$$\frac{J_m}{k_m K} = \frac{C_m^i}{K} - \frac{C_m}{K} \quad (1.9)$$

Dans le cas d'un régime stationnaire atteint dès le début de la réaction ($J = J_l = J_m$), l'addition des équations (1.8) et (1.9) permet d'aboutir à l'expression du flux global

$$J \left(\frac{1}{k} \right) = C_l - \frac{C_m}{K} \quad (1.10)$$

où J représente le flux global de l'espèce diffusante et k le coefficient global de transfert défini par

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_l} + \frac{1}{k_m K} \quad (1.11)$$

A partir de l'expression du flux global, Alcock ^[12] effectue l'analogie avec la loi d'Ohm suivante :

$$C_l - \frac{C_m}{K} \equiv \text{différence de potentiel}$$

$$J \equiv \text{intensité du courant}$$

$$\frac{1}{k_l} + \frac{1}{k_m K} \equiv \text{deux résistances en série (respectivement dans le laitier et dans le métal)}$$

Suivant les valeurs de k_l , k_m et K , on distingue trois régimes de transfert de masse possible :

- $k_l \ll k_m K \Rightarrow k = k_l$: cinétique contrôlée par le transfert dans le laitier.
- $k_l \gg k_m K \Rightarrow k = k_m K$: cinétique contrôlée par le transfert dans le métal.
- $k_l \approx k_m K$: cinétique contrôlée par un régime mixte de transfert dans le laitier et dans le métal.

En première approximation, on suppose que le transfert d'une espèce dans la couche limite de diffusion d'épaisseur $\delta_{d,j}$ de la phase j n'a lieu que par diffusion moléculaire. Le flux J_j de l'espèce diffusante à travers l'interface s'écrit :

$$J_j = -D_j \frac{dC}{dy} \quad (1.12)$$

où D_j représente le coefficient de diffusion chimique moléculaire de l'espèce dans la phase j .

Dans le modèle classique de la couche limite, le coefficient de transfert de l'espèce k_j est directement proportionnel au coefficient de diffusion de l'espèce dans la phase étudiée:

$$k_j = \frac{D_j}{\delta_{d,j}} \quad (1.13)$$

La détermination expérimentale des coefficients de transferts peut être réalisée à partir des mesures de concentrations dans les phases à différents instants. La loi d'évolution de la concentration C_j d'une espèce dans la phase j est donnée par

$$\frac{dC_j}{dt} = k_j \frac{A}{V_j} (C_j^i - C_j) \quad (1.14)$$

où A et V_j représentent respectivement l'aire de l'interface et le volume de la phase j .

La relation (1.14) fait apparaître un temps $T_{ca,j}$ caractéristique du transfert d'une espèce dans la phase j , appelé temps de capacité, défini par :

$$T_{ca,j} = \frac{V_j}{k_j A} \quad (1.15)$$

En considérant qu'à tout instant la concentration de l'espèce à l'interface est égale à sa concentration à l'équilibre, l'intégration de l'équation (1.14) aboutit à l'équation classique :

$$\text{Ln} \left(\frac{C_j - C_j^e}{C_j^o - C_j^e} \right) = -k_j \frac{A}{V_j} t = -\frac{t}{T_{ca,j}} \quad (1.16)$$

Dans le cadre de la théorie du film, le tracé de $\text{Ln}((C_{(t)} - C^e) / (C^o - C^e)) = f(t)$ doit donner une droite dont la pente est proportionnelle au coefficient de transfert k_j .

Il est à noter que, dans le cas du transfert des actinides en milieu fluorure caractérisé par un mécanisme de transfert assez complexe, la loi d'évolution de la concentration des espèces réactives n'est probablement pas aussi simple que celle qui vient d'être décrite par l'équation (1.14). On utilisera néanmoins dans notre étude cinétique la notion de temps de capacité de transfert pour décrire la cinétique de transfert du zirconium (simulant des actinides) du sel fluoré vers le métal.

b) Autres modèles cinétiques

L'expression du coefficient de transfert (1.13) issue de la théorie du film ne permet pas de prendre en compte l'influence des conditions hydrodynamiques du milieu. En particulier dans le cas des systèmes agités (pour les nombres de Reynolds élevés), il peut exister une couche limite hydrodynamique où l'écoulement turbulent créé au sein de la phase liquide exerce une influence sur le transfert de masse des espèces. Cette couche limite hydrodynamique diffère selon que l'interface est plane ou agitée. En fonction de la distance à l'interface, le transfert peut être contrôlé par la diffusion moléculaire et/ou la diffusion turbulente. On introduit alors dans l'expression du flux le terme de coefficient de diffusion turbulente, noté D_E , censé rendre compte de la contribution de la turbulence au transfert de masse :

$$J_j = -(D_j + D_E) \frac{dC}{dy} \quad (1.17)$$

A partir de résultats expérimentaux obtenus pour différents fluides, Davies ^[11] exprime l'épaisseur de la couche de diffusion en fonction des caractéristiques physiques du fluide et de la vitesse moyenne de l'écoulement turbulent près de l'interface.

Dans le cas d'une phase métallique agitée à cœur et à l'interface et d'un laitier non agité, Davies ^[11] obtient la relation suivante :

$$k_j = 0,32 D_j^{1/2} U_m^{3/2} \rho_m^{1/2} \gamma_{eq}^{-1/2} \quad (1.18)$$

où U_m est la vitesse moyenne de l'écoulement turbulent dans le métal près de l'interface, ρ_m est la masse volumique du métal et γ_{eq} est le coefficient de tension interfaciale incluant un terme de correction correspondant à la déformation de l'interface.

Dans le cas où le laitier est également agité, l'expression du coefficient de transfert devient

$$k_j = 0,32 D_j^{1/2} \lambda_j^{-1/2} (U_l + U_m)^{1/2} \quad (1.19)$$

où λ_j est la distance à l'interface à partir de laquelle on note une diminution de la turbulence et U_m et U_l sont respectivement les vitesses moyennes de l'écoulement turbulent dans le métal et dans le laitier.

D'autres modèles, conçus pour les interfaces gaz - liquide mais qui peuvent être transposés aux interfaces liquide- liquide, proposent une expression du coefficient de transfert qui tient compte des conditions hydrodynamiques de l'interface entre le métal et le laitier. Ils supposent que les éléments liquides sont transportés par "paquets" du cœur du bain vers l'interface par convection. Au niveau de l'interface la réaction est limitée par la diffusion des éléments liquides qui sont en contact avec l'interface pendant un temps de séjour t^* .

Dans le modèle de Higbie ^[11], les éléments liquides résident à l'interface pendant un temps t^* constant avant d'être remplacés par de nouveaux éléments. Les coefficients de transfert de masse ont pour expression

$$k_j = 1,13 D_j^{1/2} t^{*-1/2} \quad (1.20)$$

Dans le modèle de Dankwert ^[11], le temps t^* n'est plus considéré comme constant. Il introduit la notion de renouvellement de l'interface, par l'intermédiaire du coefficient s , et définit les coefficients de transfert par la relation suivante :

$$k_j = D_j^{1/2} s^{1/2} \quad (1.21)$$

c) Influence de la température sur la cinétique de transfert de masse

On considère les modèles cinétiques présentés dans le paragraphe 1.1.3b précédent. Selon ces modèles, les coefficients de transferts k_j varient en fonction du coefficient de diffusion D_j à la puissance $1/2$:

$$k_j = c D_j^{1/2} \quad (1.22)$$

où c est une fonction qui dépend des conditions hydrodynamiques du milieu d'étude.

Dans le cas d'une cinétique de réaction limitée par l'étape de diffusion des espèces dans la couche limite, les coefficients de diffusion sont linéairement dépendants de la température et vérifient l'équation de Stokes-Einstein :

$$D_j = \frac{k_B T}{6\pi\mu_d r_{a_j}} \quad (1.23)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T est la température, μ_d est la viscosité dynamique du solvant et r_{a_j} est le rayon atomique de l'espèce qui diffuse.

Aussi on obtient

$$k_j = c \left(\frac{k_B T}{6\pi\mu_d r_{a_j}} \right)^{1/2} \quad (1.24)$$

Par comparaison avec les constantes de vitesse de réaction qui varient exponentiellement avec la température, les processus de diffusion varient peu avec la température. C'est pourquoi les énergies d'activation des processus contrôlés par des régimes de diffusion se caractérisent par des faibles valeurs comprises entre 5 et 15 kJ.mol^{-1} [7]. Dans le cas des processus contrôlés par les réactions chimiques, les énergies d'activation sont plus élevées et généralement supérieures à 40 kJ.mol^{-1} [7].

1.1.4 Corrélation entre les cinétiques d'échange métal - laitier et l'agitation interfaciale

Lors des réactions d'échange entre un métal liquide et un laitier, le brassage au cœur du bain reste primordial pour assurer le transport convectif des espèces réactives vers l'interface. Cependant l'étape limitante de la cinétique de réaction se situe généralement au niveau de l'interface où l'échelle de longueur pertinente est:

- soit l'épaisseur de la sous-couche de diffusion lorsque l'interface est peu déformée,
- soit l'échelle capillaire lorsque l'interface est agitée (cf. Davies [11]).

Dans ce cas l'agitation de l'interface influence fortement la cinétique, permettant entre autre d'augmenter l'aire d'échange entre les phases, d'accentuer la turbulence près de l'interface et de diminuer voire briser les couches limites de diffusion au niveau de l'interface. Parmi l'abondante littérature à ce sujet, on se propose de présenter quelques travaux représentatifs, notamment ceux menés par Vasse et col. [13], Carlsson et col. [14] et Debray et col. [15], [16]. Les résultats de ces études illustrent l'influence du brassage au voisinage de la zone interfaciale sur les cinétiques de réaction.

a) Cinétique de désulfuration par brassage pneumatique et inductif

Vasse et col. [13] et Carlsson et col. [14] ont étudié le rôle du brassage sur la cinétique de désulfuration au niveau de l'interface entre l'acier liquide et un laitier. Les deux modes de brassage étudiés sont :

- le brassage pneumatique par injection d'argon qui se caractérise par la création d'un degré de turbulence élevé au niveau de l'interface métal - laitier.

- le brassage inductif au moyen d'un champ magnétique alternatif de fréquence 25 Hz et 50 Hz qui entraîne un écoulement turbulent important au sein du métal liquide mais ne permet pas d'agiter fortement l'interface.

Par exemple des expériences ont été réalisées dans un four à induction contenant six tonnes d'acier liquide [14]. Les valeurs des constantes de vitesses de désulfuration K_s sont calculées

en utilisant l'équation (1.16). D'après les valeurs de K_s présentées sur la figure 1.7, le brassage par injection d'argon, qui génère une turbulence locale élevée au niveau de l'interface, donne des cinétiques de désulfuration plus rapides que le brassage inductif pour une même valeur de vitesse de l'écoulement près de l'interface U_s .

Porter et col. ^[6] ont réalisé une étude sur les transferts de masse à l'interface liquide - liquide agitée par des bulles d'argon. Ils concluent que les perturbations et les ondes provoquées au niveau de la zone d'impact entre les bulles d'argon et l'interface apportent une plus grande contribution aux transferts de masse que le brassage engendré par les bulles elles-mêmes.

Ces résultats soulignent l'influence que peut représenter l'agitation de l'interface entre un métal et le laitier sur la cinétique des réactions d'échange.

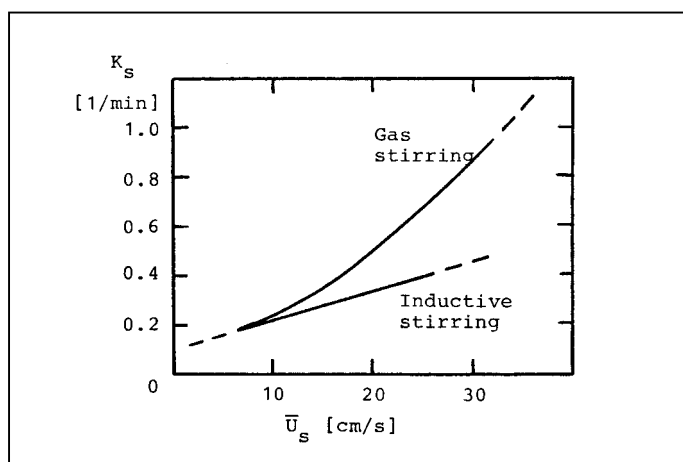


Figure 1.7 : Evolution de la constante de vitesse de désulfuration K_s en fonction de la vitesse de l'écoulement U_s près de l'interface entre l'acier liquide et un laitier d'après Carlsson et col. ^[14].

b) Mesures des transferts de masse avec un brassage inductif basse fréquence.

Debray et col. ^{[15], [16]} ont étudié l'influence de l'agitation interfaciale obtenue par brassage électromagnétique basse fréquence sur les transferts de masse à travers une interface liquide - liquide. Par une méthode électrochimique ^[17], ils ont mesuré les transferts de masse de l'indium entre du mercure liquide et une phase aqueuse placés dans un inducteur solénoïdal parcouru par un courant électrique alternatif.

En fonction des valeurs de la fréquence et de l'intensité du champ magnétique alternatif appliquées, il est possible de déformer la surface du mercure suivant plusieurs types de régimes de surface. Galpin et col. ^{[18], [19]} ont identifié quatre types de régimes de surface dans le cas des basses valeurs de fréquence du champ magnétique inférieures à 10 Hz . Pour l'étude des transferts de masse, Debray et col. ^[15] s'intéressent au régime constitué d'un système d'ondes azimutales stationnaires, oscillant à la fréquence du champ magnétique exciteur.

La déformation de la surface de mercure est alors caractérisée par l'amplitude maximale des ondes de surface h et leur pulsation ω . A partir des mesures expérimentales des transferts de masse et de l'amplitude maximale des déformations de l'interface, il est possible de déterminer la relation entre les coefficients de transfert k et la vitesse maximale de l'interface

notée ωh . Les mesures expérimentales sont reportées sur la figure 1.8. Il apparaît que la valeur des coefficients de transfert augmente avec la vitesse interfaciale comme:

$$k \propto (\omega h)^{3/2} \quad (1.25)$$

Burty et col.^[20] stipulent que la pente en $(\omega h)^{3/2}$ correspond aux interfaces agitées. Par contre si l'interface est déchirée (cas des émulsions), la valeur des coefficients de transfert augmente beaucoup plus rapidement.

Debray et col.^[15] mettent clairement en évidence la corrélation existant entre les oscillations de l'interface et l'augmentation de la valeur des coefficients de transfert de masse à travers l'interface. En utilisant un brassage inductif spécifique il est possible de contrôler la déformation de l'interface au moyen de la fréquence et l'intensité du champ magnétique et ainsi agir sur la cinétique des transferts de masse à l'interface.

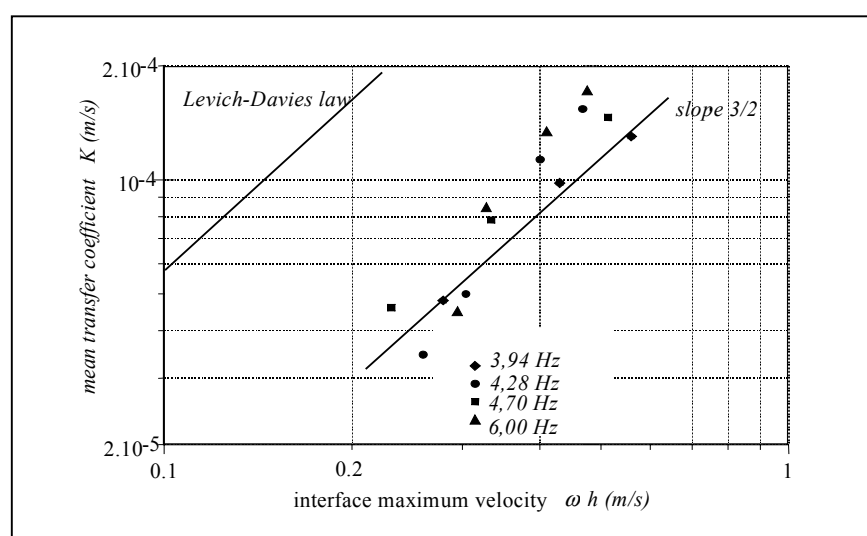


Figure 1.8 : Evolution du coefficient de transfert k en fonction de la vitesse maximale de l'interface ωh d'après Debray et col.^[15].

1.1.5 Conclusions

Dans le cadre de notre étude, on s'intéresse au transfert du zirconium d'un sel fluoré constitué de LiF(45%), CaF₂(19%), MgF₂(24%), ZrF₄(12%) vers l'alliage liquide Al(70%)-Cu(30%). Cette réaction d'extraction par voie pyrométallurgique est basée sur la réduction du tétrafluorure de zirconium ZrF₄ par l'aluminium pour des températures comprises entre 800°C et 900°C.

D'après la littérature, la plupart des réactions d'extraction pyrométallurgique ont leur cinétique limitée par le transfert de masse des espèces réactives au voisinage de l'interface métal - laitier. Le modèle le plus simple et le plus utilisé pour décrire la cinétique du transfert de masse est le modèle de la couche limite. Ce modèle aboutit à l'expression d'un coefficient de transfert k . Afin d'évaluer la cinétique de transfert du zirconium du sel vers le métal, nous utiliserons ce modèle cinétique bien que le mécanisme de transfert dans notre cas soit plus complexe que le mécanisme de transfert classique introduit dans la théorie du film.

Il existe de nombreuses corrélations empiriques entre les coefficients de transfert k mesurés expérimentalement et les conditions hydrodynamiques et physico-chimiques du milieu. Des études ont notamment montré l'influence de l'agitation interfaciale, créée par brassage

pneumatique et par brassage électromagnétique basse fréquence, sur l'accélération des transferts de masse à l'interface métal – laitier.

1.2 Magnétohydrodynamique des fours à induction

L'utilisation des champs magnétiques alternatifs dans les fours à induction s'est considérablement développée ces dernières années dans les domaines de l'élaboration et le traitement des métaux. En effet ce type de champ magnétique offre la possibilité d'agir à distance et de façon contrôlée sur un fluide électroconducteur.

L'action d'un champ magnétique alternatif monofréquence sur un fluide conducteur aboutit à la formation de courants induits qui, en interagissant avec le champ magnétique inducteur, donnent naissance à des forces électromagnétiques de volume (dites de Laplace ou de Lorentz) au cœur du fluide. Il en résulte des effets thermiques et mécaniques dans la charge, les trois principaux effets étant :

- le chauffage par effet Joule.
- le brassage électromagnétique à cœur.
- la déformation de la surface libre (statique et dynamique).

En fonction de la fréquence du champ magnétique appliquée et pour une intensité du champ donnée, un de ces trois effets peut être privilégié par rapport aux autres. La superposition de plusieurs effets est rendu possible en utilisant des champs magnétiques plus complexes possédant plusieurs fréquences ou des déphasages.

La première partie de ce paragraphe est consacrée au principe de l'induction magnétique appliquée au cas des champs magnétiques alternatifs possédant une seule fréquence. Nous présentons les équations de bases et les paramètres de similitude régissant le comportement d'un fluide conducteur soumis à un tel champ magnétique. Nous nous intéressons également aux effets hydrodynamiques créés dans la charge liquide par les forces de Lorentz.

La deuxième partie du paragraphe concerne l'utilisation des champs magnétiques possédant deux fréquences. Nous expliquons le principe d'obtention de ces champs. Nous montrons qu'en plus de brasser le cœur du bain métallique, les champs à deux fréquences par rapport aux champs à une seule fréquence permettent d'agiter la surface libre du métal en créant des ondes de surface. L'expression des forces électromagnétiques dans les systèmes bifréquences est ensuite établie. Le résultat d'une étude réalisée sur la déformation de la surface libre d'un métal soumis à un champ alternatif bifréquence est présenté en fin de paragraphe.

1.2.1 Champ magnétique à une seule fréquence

On considère un fluide électroconducteur placé dans un inducteur et soumis à un champ magnétique alternatif \vec{B} de fréquence f . Ce fluide devient le siège de courants induits. La loi d'évolution du champ \vec{B} dans l'espace et dans le temps est donnée par l'équation de l'induction.

a) Equation de l'induction

L'équation de l'induction appliquée à un fluide conducteur en mouvement est établie à partir des équations de Maxwell et de la loi d'Ohm généralisée qui sont les équations fondamentales de l'électromagnétisme décrites entre autre par Moreau ^[21].

Dans l'approximation de la magnétohydrodynamique, les équations de Maxwell sont constituées de

- l'équation exprimant le fait que le champ magnétique doit être à divergence nulle :

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0 \quad (1.26)$$

- la loi de Faraday :

$$\overrightarrow{\operatorname{rot}} \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1.27)$$

où \vec{E} est le champ électrique.

- l'équation d'Ampère où le courant de déplacement est négligé devant le courant de conduction :

$$\overrightarrow{\operatorname{rot}} \vec{B} = \mu \vec{j} \quad (1.28)$$

avec μ et \vec{j} représentant respectivement la perméabilité magnétique et la densité de courant induit.

La loi d'Ohm généralisée relative à un conducteur en mouvement est définie par :

$$\vec{j} = \sigma (\vec{E} + \vec{u} \wedge \vec{B}) \quad (1.29)$$

où σ est la conductivité électrique du fluide supposée isotrope et \vec{u} est le champ de vitesse d'une particule fluide.

L'équation de l'induction s'obtient en prenant le rotationnel de l'équation (1.29) et en substituant les expressions de \vec{E} et \vec{j} par leurs expressions tirées des équations de Maxwell (1.27) et (1.28) :

$$\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \overrightarrow{\operatorname{rot}} (\vec{u} \wedge \vec{B}) + \frac{1}{\mu \sigma} \nabla^2 \vec{B} \quad (1.30)$$

Cette équation de l'induction montre que l'évolution de \vec{B} est le résultat de la superposition de deux phénomènes correspondant à chacun des deux termes du second membre de (1.30) :

- un phénomène de convection : $\overrightarrow{\operatorname{rot}} (\vec{u} \wedge \vec{B})$

- un phénomène de diffusion : $\frac{1}{\mu \sigma} \nabla^2 \vec{B}$

La mise sous forme adimensionnelle de l'équation de l'induction fait apparaître le nombre de Reynolds magnétique R_m qui est le rapport entre la convection du champ magnétique par le champ de vitesse et la diffusion du champ magnétique :

$$R_m = \mu \sigma U_o a \quad (1.31)$$

où U_o et a désignent respectivement une vitesse caractéristique et le rayon du creuset contenant le fluide conducteur.

A l'échelle du laboratoire et avec les métaux liquides classiques, le nombre de Reynolds magnétique est toujours faible devant l'unité ($R_m \ll 1$). Ainsi tout effet de convection du champ magnétique peut être négligé. L'équation de l'induction (1.30) se réduit à une équation classique de diffusion :

$$\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \frac{1}{\mu\sigma} \nabla^2 \vec{B} \quad (1.32)$$

L'équation (1.32) fait apparaître le nombre sans dimension R_ω , appelé paramètre d'écran, qui caractérise l'importance des phénomènes d'induction introduits par la non-stationnarité du champ magnétique :

$$R_\omega = \mu\sigma\omega a^2 \quad (1.33)$$

où $\omega = 2\pi f$ est la pulsation du champ magnétique de fréquence f .

Ce paramètre permet de définir la longueur caractéristique δ , appelée épaisseur de peau électromagnétique, qui correspond à la profondeur de pénétration du champ magnétique dans le fluide conducteur :

$$\delta = \left(\frac{2}{\mu\sigma\omega} \right)^{1/2} \quad (1.34)$$

Ainsi les variations du champ magnétique et donc des courants induits sont localisées dans l'épaisseur de peau δ , schématisée sur la figure 1.9. Dans notre étude, les valeurs du paramètre d'écran et de l'épaisseur de peau correspondant aux caractéristiques géométriques et physiques des différents matériaux (notés dans les tableaux 2.1 et A1.1) et aux valeurs des fréquences utilisées (notées dans le tableau 2.2) sont telles que

$$R_\omega \geq 750 \quad \text{et} \quad \delta/a \leq 0,05 \quad (1.35)$$

Nous sommes par conséquent dans le cas d'une fine épaisseur de peau, la pénétration des courants induits dans le métal est faible ($\delta/a \ll 1$).

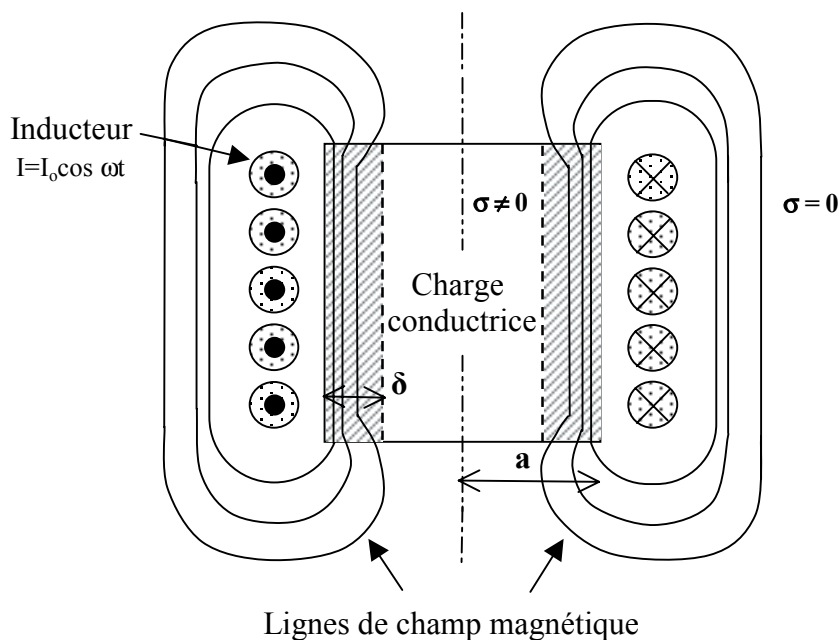


Figure 1.9 : Schéma de la pénétration des lignes de flux à l'intérieur de la charge conductrice d'électricité.

b) Expression des forces électromagnétiques

Dans la peau électromagnétique la présence des densités de courant induit \vec{j} et du champ magnétique \vec{B} donne naissance à des forces électromagnétiques (ou forces de Lorentz) \vec{F} telles que :

$$\vec{F} = \vec{j} \wedge \vec{B} \quad (1.36)$$

En introduisant l'équation d'Ampère (1.28) dans l'équation (1.36), il vient l'expression des forces électromagnétiques suivante :

$$\vec{F} = \frac{1}{\mu} \left(\vec{B} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \right) \vec{B} - \overrightarrow{\text{grad}} \frac{B^2}{2\mu} \quad (1.37)$$

Ces forces peuvent être décomposées en deux termes :

- un terme irrotationnel à l'origine de la pression magnétique

$$\vec{F}_p = -\overrightarrow{\text{grad}} \frac{B^2}{2\mu} \quad \text{avec comme ordre de grandeur} \quad F_p \sim \frac{B_o^2}{2\mu \delta} \quad (1.38)$$

où B_o correspond à une valeur maximale caractéristique du champ magnétique.

- un terme rotationnel à l'origine du mouvement du fluide

$$\vec{F}_r = \frac{1}{\mu} \left(\vec{B} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \right) \vec{B} \quad \text{avec comme ordre de grandeur} \quad F_r \sim \frac{B_o^2}{\mu a} \quad (1.39)$$

Le rapport adimensionnel entre ces deux termes est donc :

$$\frac{F_r}{F_p} \sim \frac{2\delta}{a} \sim R_\omega^{-1/2} \quad (1.40)$$

Lorsque la fréquence augmente, les effets de pression tendent à être dominants par rapport aux effets de mise en mouvement de la charge.

Puisque le champ magnétique comme les courants induits sont alternatifs, il en résulte que les forces de Lorentz présentent également un caractère alternatif. Elles comprennent une partie moyenne indépendante du temps et une partie oscillant à 2ω . Dans notre cas de fine épaisseur de peau (1.35) qui correspond à des valeurs de fréquences assez élevées comprises entre 14 kHz et 15 kHz , l'effet de la partie pulsante des forces de Lorentz sur l'hydrodynamique est négligeable à cause de l'inertie du fluide ^{[22], [23]}. Aussi nous ne retiendrons que la partie moyenne des forces dans la suite de notre étude.

Il faut noter que pour des valeurs de fréquences inférieures à 10 Hz , la partie pulsante des forces électromagnétiques devient prépondérante et excite les fréquences propres de la surface libre. Il apparaît alors des ondes de surface axisymétriques et azimutales ^[24].

c) Effets mécaniques dans la charge

Les deux principaux effets mécaniques provoqués par les forces de Lorentz dans la charge sont :

- la déformation de la surface libre sous la forme d'un dôme statique dû à la pression magnétique correspondant au terme irrotationnel \vec{F}_p des forces électromagnétiques.
- le brassage électromagnétique au cœur du bain métallique résultant du terme rotationnel \vec{F}_r .

• Déformation de la surface libre

On se place dans le cas d'une fine épaisseur de peau puisque dans notre étude les valeurs des paramètres d'écran sont toujours très supérieures à l'unité ($R_\omega \geq 750$). En conséquence le rapport (1.40) montre que le terme irrotationnel \vec{F}_p devient prédominant dans l'expression des forces de Lorentz. Ces forces se réduisent principalement à des forces normales à la paroi dérivant d'un potentiel P_m correspondant à la pression magnétique tel que^[25]:

$$P_m = \frac{B_\Sigma^2}{2\mu} \quad (1.41)$$

où B_Σ est la valeur moyenne temporelle du champ magnétique instantané le long de la surface libre.

En négligeant les effets du mouvement sur la déformation de la surface libre par rapport à la pression magnétique exercée par les forces de Lorentz, l'équilibre magnétostatique de la surface libre se traduit par la relation :

$$P_o + P_m + \rho g z = Cte \quad (1.42)$$

où P_o désigne la pression ambiante, g l'accélération de la pesanteur et z la cote du point considéré.

Barbier et col.^[25] ont résolu numériquement l'équation (1.42) afin d'obtenir la forme de la surface libre représentée par un dôme statique dans un système à géométrie axisymétrique. Ils obtiennent une échelle typique h_m de la hauteur du dôme qui peut être approchée par l'expression :

$$h_m \approx \frac{B_o^2}{2\mu \rho g} \quad (1.43)$$

où B_o est une valeur maximale caractéristique du champ magnétique.

• Brassage électromagnétique dans le bain métallique

La partie rotationnelle des forces de Lorentz est responsable du mouvement interne dans le métal. Ce mouvement est en général turbulent, il est constitué d'un écoulement moyen et de fluctuations turbulentes. Les caractéristiques de l'écoulement dépendent essentiellement des deux paramètres de similitude suivants :

- le paramètre d'écran R_ω défini en (1.33).
- le paramètre d'interaction R_i , qui représente le rapport entre les forces électromagnétiques et les forces de viscosité, tel que

$$R_i = \frac{U_A a}{\nu} \quad (1.44)$$

où ν désigne la viscosité cinématique du fluide et U_A la vitesse d'Alfvén définie par :

$$U_A = \frac{B_o}{\sqrt{\mu \rho}} \quad (1.45)$$

Dans notre étude, les valeurs du paramètres R_i sont telles que

$$R_i \geq 6400 \quad (1.46)$$

L'écoulement moyen est constitué de deux ou trois vortex contrarotatifs dans un plan méridien suivant les valeurs de R_ω ^[26] et suivant la position du bain métallique par rapport à l'inducteur. Le paramètre R_i n'a aucune influence sur la structure de l'écoulement moyen. Il intervient sur l'amplitude de la vitesse moyenne de l'écoulement U qui varie linéairement avec ce paramètre ^[27]. Cette vitesse est indépendante de la viscosité ν du métal pour les valeurs élevées de R_i .

Fautrelle et col. ^[28] montrent que la vitesse moyenne de l'écoulement U est directement proportionnelle à l'intensité B_o du champ magnétique pour une fréquence f donnée du champ magnétique. L'évolution du rapport U/U_A en fonction du paramètre d'écran R_ω est présentée sur la figure 1.10 où U est la valeur moyenne de la vitesse mesurée le long de l'axe du bain. On note une croissance de la vitesse en fonction de R_ω , un maximum de brassage vers $R_\omega \approx 30$ (Tarapore et Evans ^[29] trouvent un brassage maximum pour $R_\omega = 44$) puis une décroissance assez lente de la vitesse avec un comportement asymptotique en $R_\omega^{-1/4}$ pour les hautes fréquences.

L'évolution des fluctuations turbulentes en fonction de R_ω est illustrée sur la figure 1.10. Il ressort que le niveau de la turbulence est assez élevée. L'intensité turbulente au cœur du bain varie peu avec R_ω . Ce n'est pas le cas près de la paroi où l'intensité turbulente augmente pour les valeurs élevées de R_ω . Ceci s'explique par le fait qu'aux grandes valeurs de R_ω les forces électromagnétiques sont confinées dans l'épaisseur de peau et par des effets de cisaillement modifient les caractéristiques de la turbulence dans cette zone.

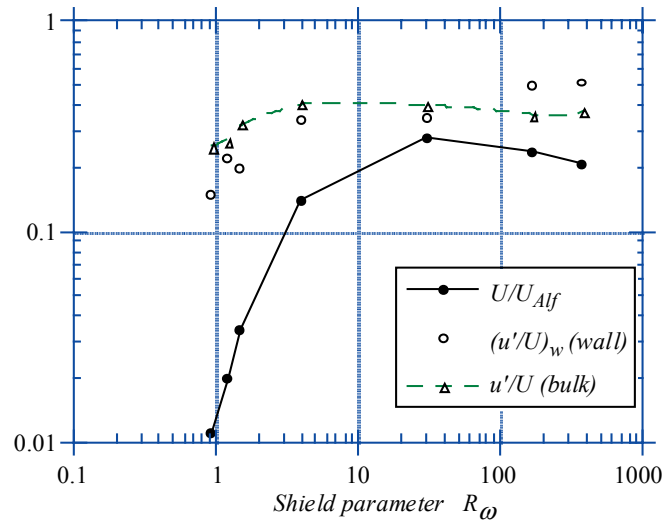


Figure 1.10 : Evolutions de la vitesse moyenne de l'écoulement U et de l'intensité des fluctuations turbulentes u'/U au cœur du bain et près de la paroi en fonction du paramètre d'écran R_ω d'après Fautrelle et col. ^[28].

1.2.2 Champ magnétique à deux fréquences

Dans notre étude, la valeur de la fréquence du champ magnétique doit être suffisamment élevée pour chauffer la charge par effet Joule et assurer un brassage convenable au cœur du bain métallique. De ce fait et pour les raisons électrotechniques exposées au paragraphe 2.4.2.b, la valeur de la fréquence du champ utilisée est comprise entre 14 kHz et 15 kHz ce qui correspond à une valeur de paramètre d'écran $R_\omega \geq 750$.

A cette valeur de R_ω , les forces électromagnétiques, qui sont essentiellement irrotationnelles, permettent de déformer la surface libre sous la forme d'un dôme statique mais pas de l'agiter efficacement. Aussi, afin d'obtenir des oscillations de surface et assurer ainsi une meilleure agitation de cette surface, on se propose de créer des oscillations verticales en modulant en amplitude les forces électromagnétiques. Cette modulation est rendue possible par l'utilisation d'un champ magnétique modulé en amplitude et possédant une deuxième fréquence, appelée fréquence de modulation, dont la valeur est inférieure à 10 Hz .

a) Ondes de surface induites par un champ oscillant à basse fréquence

Galpin et Fautrelle ^[18] ont étudié les déformations de la surface libre d'une cuve cylindrique de mercure placée à l'intérieur d'un inducteur solénoïdal. Ils ont exploré une gamme de fréquence du champ magnétique comprise entre 1 Hz et 10 Hz , ce qui correspond à une faible valeur du paramètre d'écran $R_\omega \leq 0,67$. Pour cette valeur de R_ω , la partie pulsante des forces électromagnétiques présentes dans le bain est prédominante.

Galpin et Fautrelle ^[18] ont observé différents systèmes d'ondes à la surface du mercure suivant les valeurs de l'intensité et de la fréquence du champ magnétique. En particulier aux faibles valeurs du champ magnétique ils ont observé un système d'ondes stationnaires axisymétriques oscillant à la fréquence des forces électromagnétiques d'excitation. Les modes

de surface excités étaient ceux dont la fréquence propre correspondait à la fréquence des forces électromagnétiques dans le bain.

Ainsi, en utilisant un champ magnétique à basse fréquence, ils ont mis en évidence la possibilité de créer à la surface du bain métallique des ondes de surface concentriques directement forcées par la partie pulsante des forces électromagnétiques.

b) Modulation du champ magnétique

La valeur élevée de la fréquence du champ magnétique dans notre système d'étude ne nous permet pas de créer des ondes de surface comme Galpin et Fautrelle^[18] puisque le fluide, en raison de son inertie, ne peut suivre l'excitation due à la partie oscillante des forces électromagnétiques. Aussi on se propose de moduler le champ magnétique en amplitude avec une basse fréquence inférieure à 10 Hz afin de donner un caractère pulsant basse fréquence aux forces électromagnétiques et pouvoir ainsi exciter les fréquences propres de la surface libre.

Un tel champ bifréquence est obtenu à partir d'un courant inducteur I possédant deux fréquences^[30] :

- une moyenne fréquence f_1 comprise entre 14 kHz et 15 kHz pour chauffer et assurer un brassage au sein de la charge.
- une basse fréquence f_2 comprise entre 1 Hz et 10 Hz destinée à agiter la surface libre de la charge.

Le courant inducteur de moyenne fréquence f_1 et d'intensité I_0 est modulé en amplitude par une fonction de modulation périodique $m(t)$ de basse fréquence f_2 . L'expression du courant inducteur I ainsi obtenu peut s'écrire :

$$I = m(t)I_0 \cos \omega_1 t \quad (1.47)$$

avec $\omega_1 = 2\pi f_1$.

Il est possible d'utiliser divers types de fonction de modulation. Ainsi par exemple, pour une modulation de type sinusoïdale la fonction de modulation est de la forme:

$$m(t) = 1 + \alpha \cos \omega_2 t \quad (1.48)$$

où $\alpha < 1$ désigne le taux de modulation et $\omega_2 = 2\pi f_2$ la pulsation de modulation.

Dans la limite $\frac{f_2}{f_1} \ll 1$, les forces électromagnétiques \vec{F}_p sont également modulées en amplitude et elles peuvent être exprimées sous la forme suivante^[31] :

$$\vec{F}_p = m^2(t)\vec{F}_p^o + O\left(\frac{f_2}{f_1}\right) \quad (1.49)$$

où \vec{F}_p^o correspond aux forces électromagnétiques en absence de modulation, c'est à dire pour $f_2 = 0$.

La fonction $m^2(t)$ peut se décomposer en deux parties distinctes :

$$m^2(t) = m_o^2 + \tilde{m}(t) \quad (1.50)$$

où m_o^2 représente la partie moyenne indépendante du temps définie par

$$m_o^2 = 1 + \frac{\alpha^2}{2} \quad (1.51)$$

et $\tilde{m}(t)$ la partie oscillante définie par

$$\tilde{m}(t) = 2\alpha \cos \omega_2 t + \frac{\alpha^2}{2} \cos 2\omega_2 t \quad (1.52)$$

En fonction de la forme de la fonction de modulation $m(t)$ il est possible de créer plusieurs effets. La partie moyenne m_o^2 contrôle le brassage électromagnétique à l'intérieur du bain tandis que la partie oscillante $\tilde{m}(t)$ agit à la fois sur l'amplitude et la fréquence des oscillations de la surface libre. Il est à noter que, d'après l'expression (1.52), les ondes de surface directement forcées par les forces électromagnétiques sont susceptibles d'osciller à l'une ou l'autre des fréquences d'oscillation possible correspondant à f_2 ou $2f_2$. Ceci sera confirmé par les mesures expérimentales des fréquences d'oscillation exposées dans le paragraphe 3.4.1b.

c) Exemple d'une étude réalisée avec un champ magnétique bifréquence

L'étude bibliographique que nous avons effectuée montre que très peu de travaux ont été réalisés avec des procédés de fusion inductifs utilisant un champ magnétique à deux fréquences. Nous allons exposer dans ce paragraphe l'étude réalisée par Chino et col. ^[32] concernant le contrôle de la forme de la surface libre d'un métal liquide soumis à des oscillations mécaniques et à un champ magnétique alternatif intermittent. Nous ne nous intéressons qu'à l'effet de l'application du champ magnétique sur la surface du métal liquide.

Chino et col. ^[32] ont placé un creuset cylindrique en acrylique de rayon $2,3 \text{ cm}$ contenant $0,8 \text{ Kg}$ de gallium liquide, soit une hauteur de gallium de 8 cm , au centre d'un inducteur solénoïdal. La forme du champ magnétique alternatif appliqué est illustrée sur la figure 1.11. Le champ magnétique de fréquence principale $f = 30 \text{ kHz}$ est modulé en amplitude à la fréquence f_i , appelée fréquence intermittente. Le champ possède alors deux valeurs d'amplitude possible $B_{min} = 9 \text{ mT}$ et $B_{max} = 23 \text{ mT}$ qui se répètent à la fréquence f_i , ce qui correspond à une fonction de modulation $m(t)$ en forme de créneaux.

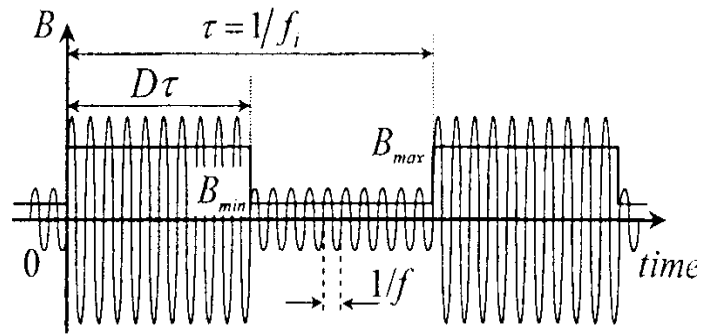


Figure 1.11 : Caractéristiques du champ magnétique alternatif intermittent utilisé par Chino et col. ^[32], possédant une basse fréquence f_i et une moyenne fréquence $f = 30 \text{ kHz}$.

Chino et col. ^[32] ont mesuré à l'aide d'un laser la hauteur η des déformations de la surface à 17 mm du centre du creuset. Ils ont noté qu'en appliquant une fréquence $f_i = 7 \text{ Hz}$ correspondant à la fréquence propre du mode de surface $(0,1)$, ils pouvaient créer à la surface libre du métal des ondes de surface oscillant à la fréquence 7 Hz et d'amplitude maximale 2 mm . La déformation de la surface libre correspondante est présentée sur la figure 1.12.

Chino et col. ^[32] ont montré que les ondes de surface obtenues étaient directement forcées par les forces électromagnétiques qui agissent sur le métal liquide comme des forces de pression pulsant à la fréquence intermittente f_i .

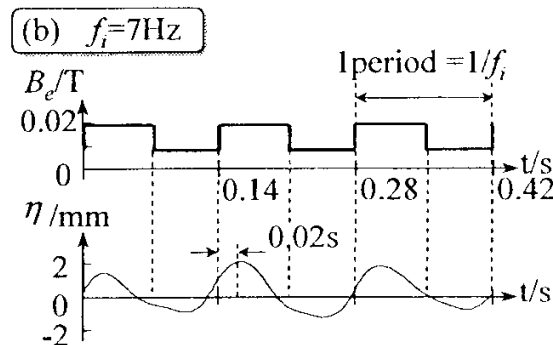


Figure 1.12 : Forme du champ magnétique et déformation de la surface libre du gallium liquide correspondante. Les hauteurs η sont mesurées à 17 mm du centre du creuset et pour une valeur de fréquence $f_i = 7 \text{ Hz}$ par Chino et col. ^[32].

1.2.3 Conclusions

L'action d'un champ magnétique alternatif monofréquence sur un métal liquide entraîne la formation de courants induits dans l'épaisseur de peau qui, en interagissant avec le champ magnétique inducteur, donnent naissance aux forces électromagnétiques. Il en résulte des

effets thermiques et mécaniques dans le métal tels que le chauffage par effet Joule, le brassage électromagnétique à cœur et une déformation de la surface libre du métal sous forme de dôme statique. Les grandeurs caractéristiques des effets mécaniques ont déjà fait l'objet de nombreuses études et leurs valeurs sont données dans la littérature en fonction de paramètres de similitudes tels que le paramètre d'écran R_ω et le paramètre d'interaction R_l .

Une agitation de la surface libre du métal, sous forme de système d'ondes concentriques, s'avère possible en modulant en amplitude le champ magnétique monofréquence. Le champ magnétique obtenu possède alors une deuxième fréquence f_2 , appelée fréquence de modulation. L'expression des forces électromagnétiques engendrées par un tel champ bifréquence est égale à l'expression des forces correspondant au champ monofréquence modulée par la fonction $m^2(t)$. Comme nous le verrons au paragraphe 3.4, les paramètres de cette fonction tels que le taux de modulation α et la fréquence de modulation f_2 permettent d'agir sur l'amplitude et la fréquence des oscillations de la surface libre du métal.

1.3 Conclusion sur le chapitre 1

L'étude cinétique qui nous a été confiée par le CEA concerne la réaction de transfert du zirconium d'un sel fluoré vers un métal liquide, et plus exactement la réduction du tétrafluorure de zirconium ZrF_4 contenu dans un solvant salin $LiF-CaF_2-MgF_2$ par l'aluminium liquide présent dans une matrice Al-Cu.

Dans ce type de réaction d'échange métal – laitier réalisée à haute température, la cinétique de réaction est généralement limitée par l'étape de transfert de masse à l'interface. Des modèles permettent de décrire la cinétique des transferts de masse entre le métal et le laitier. Dans notre cas, afin d'évaluer la cinétique du transfert du zirconium du sel fluoré vers le métal nous utiliserons le modèle cinétique basé sur la théorie du film qui aboutit à l'expression du coefficient de transfert de masse k . Des études expérimentales mettent en évidence l'importance de l'agitation interfaciale pour accélérer les transferts.

L'utilisation d'un four à induction avec un champ magnétique à une seule fréquence de valeur $14\text{ kHz} - 15\text{ kHz}$ permet, pour notre configuration d'étude, de chauffer et de brasser de façon significative le cœur du bain métallique. Cependant la valeur de la fréquence du champ magnétique est trop élevée pour pouvoir agiter de façon efficace la surface du métal dont la déformation engendrée par les effets de pression électromagnétique se présente sous la forme d'un dôme statique.

L'introduction d'une deuxième fréquence correspondant à la fréquence de modulation en amplitude du champ magnétique entraîne une pulsation des forces électromagnétiques et par conséquent une modulation du champ de pression à l'intérieur du bain. Quand la fréquence de modulation est égale à la fréquence propre d'un des modes de surface, pour une valeur de fréquence inférieure à 10 Hz , des oscillations directement forcées par les forces électromagnétiques sont créées à la surface du métal.

Le champ magnétique bifréquence utilisé pour moduler les forces électromagnétiques peut être obtenu en faisant circuler dans l'inducteur un courant alternatif spécifique dont la mise en œuvre et la caractérisation fera l'objet du prochain chapitre.

CHAPITRE 2

Analyse électrotechnique d'un procédé de fusion en creuset froid inductif utilisant un champ magnétique alternatif bifréquence

L'utilisation des champs magnétiques alternatifs monofréquences est très répandue dans les procédés métallurgiques car ils permettent d'introduire une énergie mécanique et thermique dans la charge sans contact entre la charge et la source d'énergie. Il s'avère qu'en fonction de la fréquence choisie du champ magnétique, les effets induits dans la charge sont très différents. Les principaux effets sont le chauffage, le brassage électromagnétique au cœur de la charge, la déformation et la stabilisation de la surface libre de la charge.

Afin de superposer plusieurs effets, on se propose de mettre en œuvre un nouveau procédé ^[33] basé sur l'utilisation d'un champ magnétique alternatif possédant deux fréquences. Ce type de champ magnétique est créé en faisant circuler dans l'inducteur un courant alternatif bifréquence dont une illustration est présentée sur la figure 2.1 suivante :

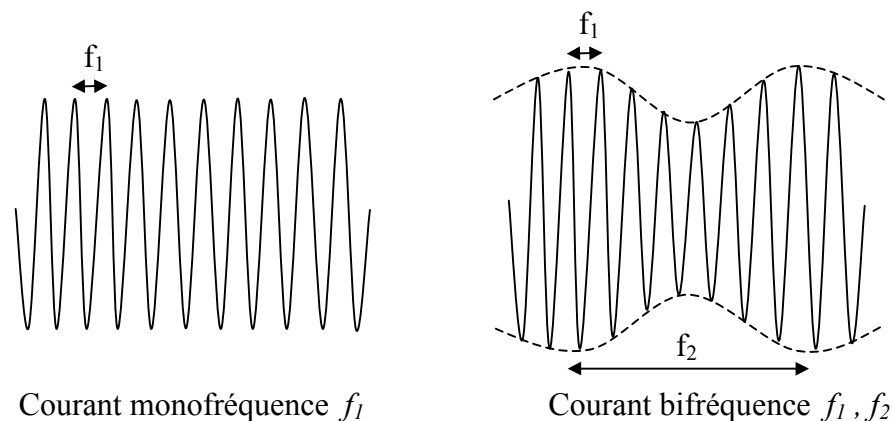


Figure 2.1 : Formes du courant alternatif inducteur possédant une ou deux fréquences.

Un tel courant inducteur bifréquence peut être obtenu en pilotant la consigne d'entrée du générateur à induction au moyen d'un signal sinusoïdal délivré par un simple générateur de fonctions. L'objectif du présent chapitre concerne la mise en œuvre d'un courant inducteur bifréquence et la caractérisation de ce courant en fonction des différents paramètres de consignes d'entrée imposés au générateur.

La première partie du chapitre est consacrée à la description de l'installation expérimentale et à la présentation des grandeurs électriques mises en jeu. L'expression théorique du courant inducteur issue d'une adaptation du modèle du transformateur au système inductif en creuset froid est notamment établie. Les différents moyens de mesures utilisés pour déterminer les caractéristiques électriques sont ensuite exposés. Les résultats des mesures expérimentales des grandeurs électriques sont reportés et analysés en fin de chapitre. On s'attachera plus particulièrement à évaluer l'influence des différents paramètres de consigne d'entrée sur le courant inducteur bifréquence obtenu dans le cadre des configurations expérimentales utilisées dans les chapitres 3 et 4.

2.1 Principe de fonctionnement de l'installation

Ce paragraphe est dédié à la présentation des divers éléments constituant l'installation de fusion en creuset froid inductif. De plus une modélisation électrique de l'installation est proposée en se basant sur la théorie du transformateur multisecondaire.

2.1.1 Eléments constitutifs de l'installation

Un schéma de l'installation de fusion en creuset froid inductif est représenté sur la figure 2.2. Les éléments constitutifs de l'installation sont :

- Un générateur à induction délivrant une puissance de quelques dizaines de kilowatts.
- Un générateur de fonctions permettant de piloter la consigne d'entrée du générateur à induction au moyen d'un signal sinusoïdal.
- Un système d'adaptation d'impédance constitué d'une batterie de condensateurs, d'un transformateur d'adaptation amont et d'un transformateur grille qui retourne une partie de la tension du circuit oscillant vers le générateur.
- Un inducteur en cuivre solénoïdal refroidi par une circulation d'eau interne et parcouru par un courant alternatif I possédant deux fréquences f_1 et f_2 .
- Un creuset cylindrique en cuivre placé au centre de l'inducteur et refroidi par une circulation d'eau interne. Il est constitué de secteurs isolés électriquement les uns des autres afin d'éviter un écrantage du champ magnétique^[34]. Cette sectorisation permet la formation de courants induits sur la périphérie des secteurs ne pouvant se refermer qu'en circulant dans la section de chacun de ceux-ci. Ainsi l'intérieur de la charge devient le siège de courants induits (cf. figure 2.3).
- Une charge placée sur un socle isolant au centre du creuset froid. La charge est constituée d'un système matériau électroconducteur + creuset cylindrique contenant le matériau.
- Un réacteur étanche en acier qui permet de travailler sous atmosphère d'argon et à l'intérieur duquel est placé l'ensemble inducteur + creuset froid + charge.

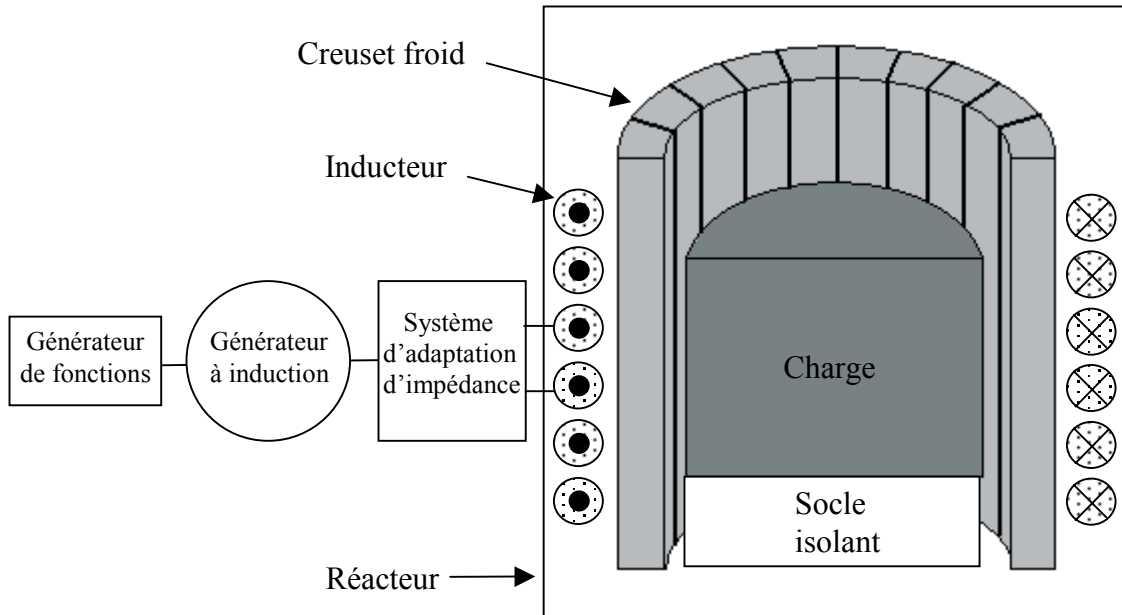


Figure 2.2 : Schéma de l'installation de fusion en creuset froid inductif.

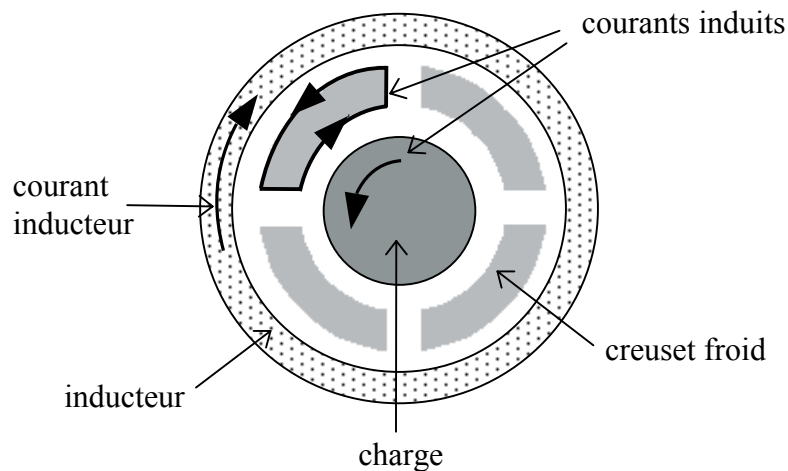


Figure 2.3 : Circulation des courants dans le système creuset froid + charge.

2.1.2 Modélisation électrique

Une méthode basée sur la théorie du transformateur multisecondaire ^{[35], [36]} permet une modélisation électrique de l'installation de fusion. Les secteurs du creuset froid et la charge sont considérés chacun comme un secondaire en court-circuit couplant sur l'inducteur, considéré comme primaire. Chaque élément est caractérisé par une résistance R et une inductance propre L . La batterie de condensateurs possède une capacité totale C_a . L'ensemble inducteur + creuset + charge forme un circuit oscillant de type RLC illustré sur la figure 2.4.

Le circuit oscillant possède une résistance totale R_t , une inductance totale L_t et une pulsation propre de résonance ω_l définie par

$$\omega_l = 2\pi f_l \quad (2.1)$$

où f_l est la fréquence propre de résonance du circuit.

A la résonance, les paramètres électriques du circuit sont reliés par la relation :

$$L_t C_a \omega_l^2 = 1 \quad (2.2)$$

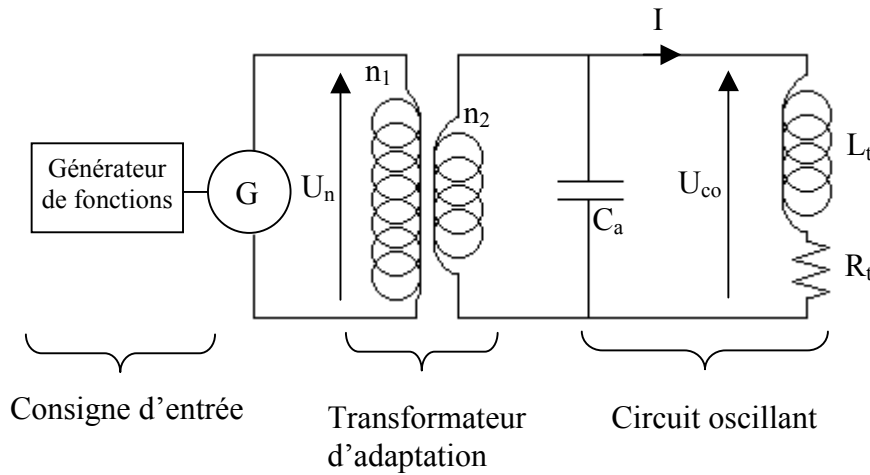


Figure 2.4 : Schéma électrique de l'installation.

L'écriture des équations du transformateur conduit à une équation générale du système ramené au primaire, permettant la construction du diagramme de Fresnel de toutes les différences de potentiel, résistives et inductives. De là, on déduit l'expression de l'intensité efficace I_{eff} du courant inducteur en fonction de la tension efficace $U_{co\,eff}$ du circuit oscillant suivante :

$$I_{eff} = \frac{U_{co\,eff}}{\sqrt{R_t^2 + L_t^2 \omega_l^2}} \quad (2.3)$$

La valeur de la fréquence f_l supérieure à 10 kHz est suffisamment élevée pour pouvoir négliger les chutes de tension résistives par rapport aux chutes de tension inductives :

$$I_{eff} \approx \frac{U_{co\,eff}}{L_t \omega_l} \quad (2.4)$$

2.1.3 Puissances électriques mises en jeu

Afin de caractériser le fonctionnement global du procédé, il est important de connaître la distribution de la puissance délivrée par le générateur dans le circuit oscillant et dans la charge.

La puissance utile P_u représente la puissance électrique injectée dans le circuit oscillant par le générateur à induction :

$$P_u = R_t I_{eff}^2 \quad (2.5)$$

La puissance Joule P_c dissipée dans la charge est définie par

$$P_c = R_c I_{eff}^2 \quad (2.6)$$

où R_c représente la résistance électrique dans la charge.

A partir de ces puissances, on calcule le rendement électrique du système à induction η_e qui est le rapport entre la puissance fournie au circuit oscillant par le générateur et la puissance dissipée dans la charge :

$$\eta_e = \frac{R_c}{R_t} \quad (2.7)$$

2.1.4 Condition d'adaptation d'impédance

Le générateur à induction qui fournit la puissance électrique est un générateur à triode apériodique de puissance nominale P_n et de tension nominale U_n . Il possède son impédance propre Z_g telle que

$$Z_g = \frac{U_n^2}{P_n} \quad (2.8)$$

L'impédance du circuit oscillant Z_{co} est définie par

$$Z_{co} = \frac{L_t}{R_t C_a} \quad (2.9)$$

Le rendement optimal du générateur est obtenu lorsque son impédance propre Z_g est égale à l'impédance du circuit oscillant $k_t^2 Z_{co}$ vue par le générateur. C'est la condition d'adaptation d'impédance :

$$Z_g = k_t^2 Z_{co} \quad (2.10)$$

où k_t est le rapport du transformateur amont dont l'expression est donnée par la relation suivante :

$$k_t = \frac{n_1}{n_2} \quad (2.11)$$

avec n_1 et n_2 correspondant respectivement au nombre de spires au primaire côté générateur et au nombre de spires au secondaire côté circuit oscillant.

L'adaptation d'impédance peut être approchée en choisissant la valeur du rapport k_t parmi les valeurs discrètes disponibles sur le transformateur amont.

2.2 Expression théorique du courant inducteur bifréquence

Le courant alternatif bifréquence circulant dans l'inducteur est obtenu en modulant la consigne d'entrée du générateur à induction à l'aide d'un signal sinusoïdal délivré par un générateur de fonctions. L'expression du courant inducteur en fonction des différents

paramètres du signal de consigne d'entrée est établie d'abord en absence de modulation de la consigne d'entrée puis avec modulation.

2.2.1 Sans modulation de la consigne d'entrée

En utilisation classique du générateur à induction, c'est à dire sans modulation de la consigne d'entrée, le contrôle de la puissance électrique délivrée par le générateur s'effectue à l'aide d'un potentiomètre situé sur le boîtier de commande de l'appareil. Ce potentiomètre commande la consigne d'entrée qui est une tension continue U_c comprise entre 0 et $5 V_{eff}$.

Un étalonnage du générateur permet de déterminer la relation linéaire entre la tension de consigne d'entrée U_c et la tension efficace aux bornes de l'inducteur $U_{co_{eff}}$:

$$U_{co_{eff}} = a_c U_c - b_c \quad (2.12)$$

où a_c et b_c sont les coefficients de consigne d'entrée déterminés expérimentalement.

En introduisant l'expression (2.12) de la tension efficace aux bornes de l'inducteur dans l'équation (2.4), on obtient l'expression de l'intensité efficace du courant inducteur en fonction de la consigne d'entrée suivante:

$$I_{eff} = \frac{a_c}{L_t \omega_1} U_c - \frac{b_c}{L_t \omega_1} \quad (2.13)$$

On suppose que le courant inducteur I de fréquence f_1 délivré par le générateur à induction est de la forme :

$$I = I_o \cos \omega_1 t \quad (2.14)$$

où $I_o = \sqrt{2} I_{eff}$ est l'intensité maximale du courant inducteur.

Il vient l'expression du courant inducteur I en fonction de la tension de consigne d'entrée U_c :

$$I = \sqrt{2} \left(\frac{a_c}{L_t \omega_1} U_c - \frac{b_c}{L_t \omega_1} \right) \cos \omega_1 t. \quad (2.15)$$

2.2.2 Avec modulation de la consigne d'entrée

La modulation du courant inducteur est obtenue en modulant la tension de consigne d'entrée U_c du générateur à l'aide d'un signal électrique sinusoïdal. Dans ce cas, la consigne d'entrée est de la forme

$$U_c = U_{cm} (1 + \beta \cos \omega_2 t) \quad (2.16)$$

où U_{cm} est la valeur moyenne de la tension de consigne d'entrée.

ω_2 est la pulsation de modulation correspondant à la fréquence de modulation f_2 .

β est le taux de modulation de consigne d'entrée.

Le taux de modulation β est défini par le rapport :

$$\beta = \frac{U_{c\max} - U_{cm}}{U_{cm}} \quad (2.17)$$

où $U_{c\max}$ représente la valeur maximale de la tension de consigne d'entrée.

En introduisant l'expression (2.16) de la tension efficace aux bornes de l'inducteur dans l'équation (2.15), il vient l'expression du courant inducteur bifréquence I en fonction des paramètres de la consigne d'entrée suivante:

$$I = \sqrt{2} \left(\frac{a_c}{L_t \omega_1} U_{cm} - \frac{b_c}{L_t \omega_1} \right) \left(1 + \frac{\beta}{\left(1 - \frac{b_c}{a_c U_{cm}} \right)} \cos \omega_2 t \right) \cos \omega_1 t \quad (2.18)$$

Cette dernière expression du courant peut s'écrire de manière simplifiée :

$$I = I_o (1 + \alpha \cos \omega_2 t) \cos \omega_1 t \quad (2.19)$$

où $\alpha = \frac{\beta}{\left(1 - \frac{b_c}{a_c U_{cm}} \right)}$ représente le taux de modulation du courant inducteur. (2.20)

et I_o représente toujours l'intensité maximale du courant en absence de modulation.

Dans l'expression (2.19) du courant modulé, il apparaît la fonction de modulation $m(t)$ définie au chapitre 1 par l'expression (1.48) :

$$m(t) = 1 + \alpha \cos \omega_2 t$$

Afin de pouvoir déterminer les puissances électriques injectées dans le circuit oscillant (2.5) et dans la charge (2.6), il est nécessaire de calculer l'intensité efficace du courant inducteur correspondant à l'expression (2.19).

Par définition

$$I_{eff}^2 = \frac{1}{T_2} \int_0^{T_2} I^2 dt \quad (2.21)$$

où T_2 est la période correspondant à la fréquence de modulation f_2 .

La résolution de cette intégrale aboutit à l'expression de l'intensité efficace du courant inducteur bifréquence suivante :

$$I_{eff} = \left(\frac{a_c}{L_t \omega_1} U_{cm} - \frac{b_c}{L_t \omega_1} \right) (1 + \alpha^2)^{\frac{1}{2}} \quad (2.22)$$

Ainsi les caractéristiques (I_{eff} , α , f_2) du courant inducteur bifréquence peuvent être exprimées à partir des trois paramètres de consigne d'entrée que sont la tension moyenne U_{cm} , le taux de modulation β et la fréquence de modulation f_2 . Le réglage de ces paramètres s'effectue uniquement au niveau de la façade de commande du générateur de fonctions.

2.3 Moyens de mesure des grandeurs électriques

Ce paragraphe présente les différents moyens de mesure utilisés pour déterminer les grandeurs électriques des éléments de l'installation. On s'intéresse en particulier aux caractéristiques électriques du circuit oscillant, à la composante verticale du champ magnétique B_z et aux caractéristiques du courant inducteur I .

2.3.1 Caractéristiques électriques du circuit oscillant

La détermination des caractéristiques électriques du circuit oscillant est assez complexe pour plusieurs raisons. D'une part l'apparition d'effets de proximité entre les spires de l'inducteur et la charge entraînent une non uniformité des densités de courant dans l'inducteur et dans l'épaisseur de peau électromagnétique de la charge. D'autre part il faut tenir compte des résistances et inductances parasites dues aux connexions et aux amenées de courant. Enfin la géométrie du système est parfois complexe, notamment du fait de la forme solénoïdale de l'inducteur.

Aussi deux méthodes sont utilisées pour mesurer les grandeurs électriques du circuit oscillant, la méthode expérimentale du décrétement logarithmique ^[37] et la modélisation numérique en utilisant le logiciel Ophélie ^{[38], [39]}.

a) Méthode du décrétement logarithmique

La méthode du décrétement logarithmique permet la mesure de la résistance totale R_t , de l'inductance totale L_t et de la pulsation propre ω_l du circuit oscillant pour une capacité C_a donnée en dehors du fonctionnement du générateur à induction.

Le principe de la mesure consiste à charger le condensateur du circuit oscillant par une tension continue U_{oco} , puis à analyser la décroissance de la tension $U_{co}(t)$ correspondant à la décharge du condensateur.

L'évolution de la tension $U_{co}(t)$ en fonction du temps est illustrée sur la figure 2.5, son expression est :

$$U_{co}(t) = U_{oco} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \cos \omega_l t \quad (2.23)$$

où $\tau = 2 \frac{L_t}{R_t}$ est la constante d'amortissement du circuit oscillant.

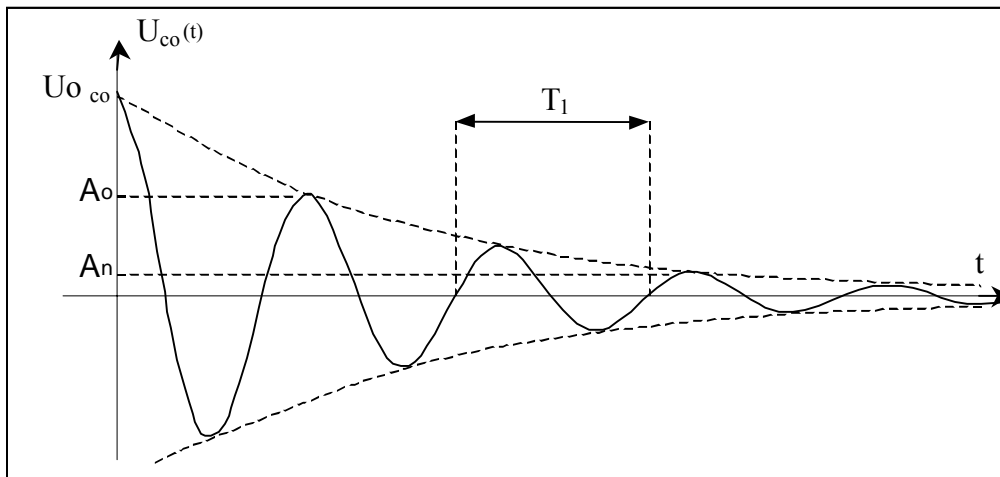


Figure 2.5 : Amortissement du signal $U_{co}(t)$ en fonction du temps.

On mesure sur l'enregistrement du signal $U_{co}(t)$ en fonction du temps la période T_1 et les amplitudes A_0 et A_n respectivement de la première et de la n-ième crête. Ces paramètres permettent de calculer les grandeurs électriques du circuit oscillant :

- la pulsation de résonance ω_1 est définie par l'expression

$$\omega_1 = \frac{2\pi}{T_1} \quad (2.24)$$

- l'inductance totale L_t est donnée par

$$L_t = \frac{I}{C_a \omega_1^2} \quad (2.25)$$

- la résistance totale R_t est déduite des mesures des amplitudes A_0 et A_n de la façon suivante :

$$R_t = \frac{L_t \omega_1}{n\pi} \ln\left(\frac{A_0}{A_n}\right) \quad (2.26)$$

Il est à noter que la mesure des grandeurs électriques se faisant sans le fonctionnement du générateur à induction, la température dans la charge lors des mesures de décrément ne correspond pas à la température en fonctionnement. Or les caractéristiques électriques telles que la résistivité varient avec la température. Aussi pour se placer dans des conditions de température identiques au fonctionnement nominal, on peut d'abord chauffer la charge puis effectuer la mesure juste après l'arrêt du générateur. On peut aussi faire la mesure en utilisant un matériau de simulation ayant les mêmes caractéristiques électriques à température ambiante que la charge à la température de fonctionnement.

b) Modélisation numérique

Une simulation numérique des phénomènes électromagnétiques est réalisée en utilisant le logiciel Ophélie. Ce logiciel est basé sur le principe de résolution de la loi d'Ohm par la méthode intégrale. Pour une fréquence f_i et une intensité de courant inducteur I_{eff} données, le logiciel permet de déterminer les caractéristiques électriques (inductance et résistance) de chaque élément ainsi que la répartition du champ magnétique à la surface de la charge électroconductrice. Il donne également les puissances électriques dissipées dans les divers éléments de l'installation et par voie de conséquence le rendement électrique de l'installation.

Le calcul utilise la loi d'Ohm généralisée et la relation de Biot et Savart incluant les effets de proximité. Il est basé sur la théorie des circuits couplés par maillage des éléments dans lesquels les densités de courant locales sont calculées numériquement. Ce logiciel permet de ne modéliser que les parties électriquement actives de l'installation. Dans notre configuration, les épaisseurs de peau électromagnétique δ étant faibles devant les dimensions caractéristiques des éléments on utilise un maillage surfacique. Les grandeurs électromagnétiques sont maximales à la surface et décroissent selon une loi exponentielle de la surface vers le centre du matériau.

Les simplifications suivantes ont été adoptées afin de faciliter les calculs :

- La charge et l'inducteur sont supposés axisymétriques alors que le creuset froid est tridimensionnel et de périodicité azimutale.
- La forme de la charge liquide est assimilée à un cylindre tronqué perpendiculairement à sa génératrice. Ainsi le calcul ne tient pas compte de la déformation de la charge sous l'effet de la pression électromagnétique.
- La résistivité électrique de la charge est supposée constante dans tout le volume liquide pour une température donnée.

Les résultats de la simulation numérique effectuée sur deux configurations différentes de l'installation sont présentés en annexe 2. Ces résultats seront comparés avec les mesures expérimentales dans le chapitre 2.4.2.

2.3.2 Composante verticale du champ magnétique

La valeur de la composante verticale du champ magnétique B_z est mesurée à l'aide d'un capteur inductif à spires ^[40] illustré sur la figure 2.6.

Le capteur est constitué d'une tige isolante autour de laquelle est bobiné un fil de cuivre de manière à obtenir n spires de section (S). Si le champ magnétique \vec{B} est perpendiculaire à la section (S), les spires deviennent le siège d'une différence de potentiel e telle que

$$e = n\omega B_z S \quad (2.27)$$

où ω correspond à la pulsation du champ magnétique.

La mesure de la tension e au moyen d'un oscilloscope permet de déterminer la valeur de la composante du champ B_z en utilisant la relation (2.27).

Il est à noter que la section (S) doit être assez petite pour obtenir un champ magnétique constant dans toute la section. Il convient également de torsader les amenées du capteur de manière à réduire les flux parasites.

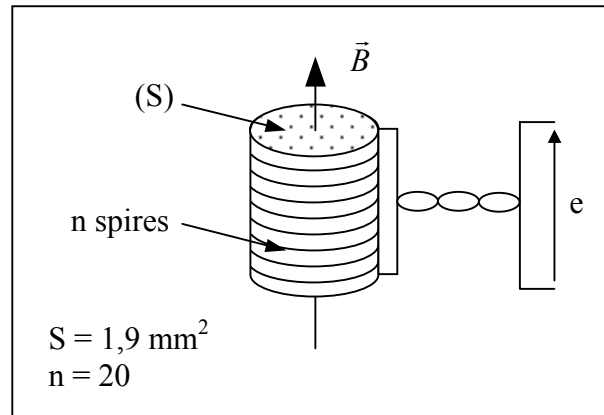


Figure 2.6 : Schéma du capteur inductif à spires.

2.3.3 Caractéristiques du courant inducteur bifréquence

Ce paragraphe présente le dispositif de mesure et la méthode d'analyse adoptés afin de caractériser le courant inducteur bifréquence.

a) Description du capteur de courant inductif

Le courant circulant dans l'inducteur est mesuré à l'aide d'une sonde de Rogowski ^{[41], [42]}. Un schéma de la sonde est présenté sur la figure 2.7.

Ce capteur de courant est constitué d'un tore en matière synthétique de section transversale rectangulaire S , de rayon moyen r autour duquel est bobiné un fil de cuivre émaillé de manière à obtenir n spires. Le capteur est placé autour de l'amenée de l'inducteur et il doit être éloigné de tout autre conducteur. Lorsque l'inducteur est parcouru par un courant alternatif I , le capteur développe à ses bornes une tension e proportionnelle à I_{eff} , telle que

$$e = \frac{n\omega\mu S}{2\pi r} I_{eff} \quad (2.28)$$

L'acquisition de la tension e s'effectue à l'aide d'un oscilloscope numérique de type TEKTRONIX TDS 210. Cet oscilloscope est relié par liaison série à un micro-ordinateur sur lequel est installé le logiciel WSTRO qui permet de réaliser l'enregistrement sur le micro-ordinateur du signal acquis par l'oscilloscope. Ce signal est ensuite traité afin de calculer les caractéristiques du courant inducteur (cf. paragraphe 2.3.3c).

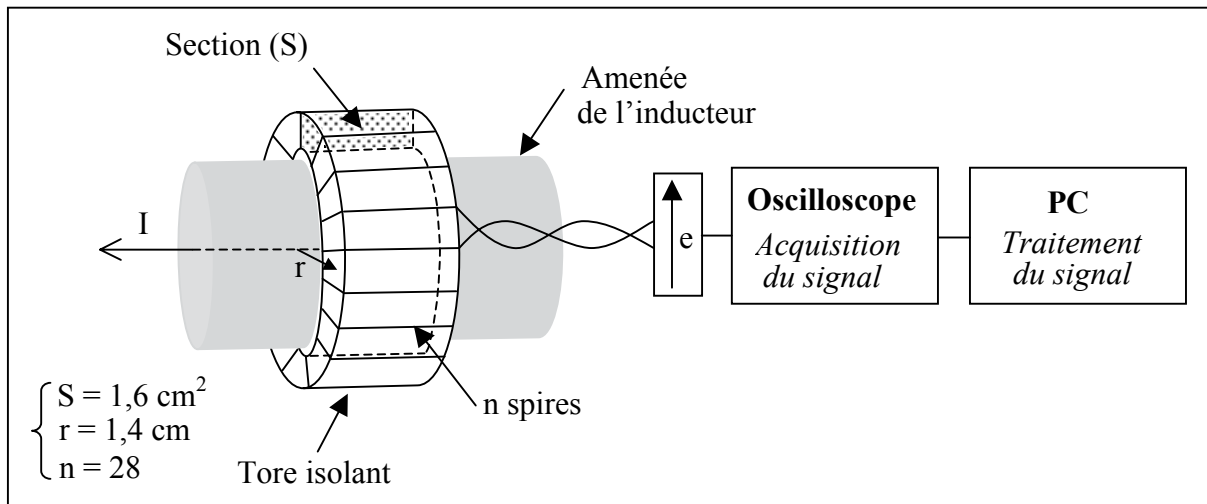


Figure 2.7 : Schéma de la chaîne de mesure.

b) Acquisition du signal

La tension $e(t)$ aux bornes du capteur de courant possède deux fréquences, la fréquence de résonance du circuit oscillant f_1 comprise entre 14 kHz et 15 kHz et la fréquence de modulation f_2 comprise entre 1 Hz et 10 Hz . L'acquisition de cette tension est réalisée à l'aide de l'oscilloscope numérique. Un exemple d'une copie d'écran d'un signal mesuré à l'oscilloscope est représenté sur la figure 2.8.

L'oscilloscope échantillonne le signal analogique à des intervalles réguliers pour construire le signal numérique. La longueur d'enregistrement est fixée par le logiciel WSTRO à 2500 points de mesure et la durée d'enregistrement correspond à dix fois la base de temps choisie sur l'oscilloscope. Par conséquent la fréquence d'échantillonnage est contrôlée par la base de temps de l'oscilloscope.

D'après le théorème de Shannon, pour pouvoir reconstruire le signal à temps continu à partir du signal échantillonné et ne pas perdre d'informations, il faut utiliser une fréquence d'échantillonnage f_e au moins égale à deux fois la fréquence maximale f_1 du signal. Cela correspond à une fréquence d'échantillonnage $f_e = 30 \text{ kHz}$, soit une base de temps de l'oscilloscope de $8,4 \text{ ms}$.

Il s'avère que l'utilisation d'une telle fréquence d'échantillonnage de 30 kHz n'est pas compatible avec les valeurs de la fréquence f_2 comprises entre 1 Hz et 10 Hz qui requiert des bases de temps plus importantes. A titre d'exemple, pour pouvoir observer la période d'un signal oscillant à la fréquence de 1 Hz , il faut utiliser une base de temps de 100 ms (soit une durée d'enregistrement de 1 s). De ce fait deux fréquences d'échantillonnage f_e ont été adoptées en fonction de la fréquence f_2 afin de représenter le signal le plus correctement possible :

- $f_e = 5 \text{ kHz}$ pour les fréquences $f_2 > 5 \text{ Hz}$
- $f_e = 2,5 \text{ kHz}$ pour les fréquences $f_2 < 5 \text{ Hz}$

Des mesures de courant ont été réalisées à $f_e = 100 \text{ kHz}$ en absence de modulation du courant. Cette fréquence f_e permet d'acquérir le signal avec exactitude et vérifie le théorème de Shannon puisque la fréquence d'échantillonnage est supérieure à 30 kHz . On trouve que les valeurs d'intensité efficace du courant mesurées sont presque identiques (1% d'écart) à celles

obtenues avec les fréquences de 2,5 et 5 kHz. Cette bonne corrélation entre les valeurs d'intensité mesurées permet de valider le choix des fréquences d'échantillonnage. Pour ces valeurs de fréquence f_e , il semble que le sous échantillonnage, qui engendre des phénomènes de distorsion de repliement du signal, influe peu sur les valeurs des caractéristiques du courant inducteur.

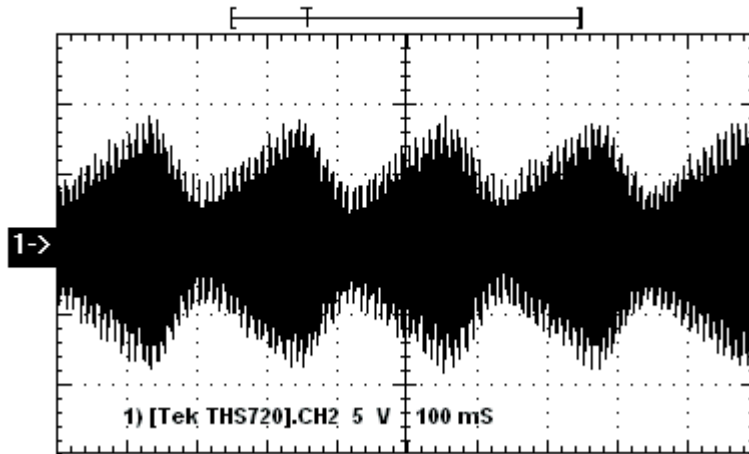


Figure 2.8 : Copie d'écran de l'oscilloscope représentant le signal $e(t)$ aux bornes du capteur de courant. Le signal possède deux fréquences $f_1 = 14$ kHz et $f_2 = 4,7$ Hz. La fréquence d'échantillonnage est de 2,5 kHz. Les caractéristiques du signal de consigne d'entrée sont $U_{cm} = 0,5 V_{eff}$, $\beta = 0,45$ et $f_2 = 4,7$ Hz.

c) Traitement du signal

L'évolution du courant inducteur $I=f(t)$ est obtenue à partir de l'enregistrement du signal $e(t)$ mesuré à l'oscilloscope et en appliquant la relation (2.28). Le traitement du signal consiste à déterminer à partir du tracé du graphe $I=f(t)$ les caractéristiques du courant inducteur bifréquence, à savoir l'intensité efficace I_{eff} , le taux de modulation α ainsi que la fréquence de modulation f_2 .

On rappelle que l'expression du courant inducteur bifréquence, définie par (2.19), est de la forme

$$I = I_o(1 + \alpha \cos \omega_2 t) \cos \omega_1 t$$

avec
$$I_{eff} = \frac{I_o}{\sqrt{2}}(1 + \alpha^2)^{\frac{1}{2}} \quad \text{et} \quad \omega_2 = 2\pi f_2$$

La détermination des caractéristiques du courant s'effectue de la manière suivante :

- L'intensité efficace I_{eff} du courant inducteur bifréquence est calculée en intégrant le carré du signal $I=f(t)$ sur une période T_2 correspondant à la fréquence de modulation f_2 :

$$I_{eff}^2 = \frac{1}{T_2} \int_0^{T_2} I^2(t) dt$$

- Le taux de modulation α du courant inducteur est mesuré en utilisant la moyenne mobile $M(t)$ de la valeur absolue du signal. Cet outil d'analyse permet de déterminer la valeur moyenne de la variable sur un nombre donné n de points de mesure précédents. Dans un graphique la moyenne mobile atténue les variations de données et permet de dégager plus clairement la tendance. Le taux de modulation α est défini comme étant le rapport :

$$\alpha = \frac{M_{max} - M_{moy}}{M_{moy}} \quad (2.29)$$

où M_{max} et M_{moy} correspondent respectivement à la valeur maximale et à la valeur moyenne de la moyenne mobile du signal $|I| = f(t)$ calculée sur $n = 100$ points de mesure. Un exemple de tracé de la moyenne mobile du courant inducteur, correspondant au signal présenté sur la figure 2.8, est illustré sur la figure 2.9.

- La fréquence de modulation f_2 est déterminée à partir du tracé de la moyenne mobile du signal $|I| = f(t)$ en mesurant la période de la moyenne mobile T_M (cf. figure 2.9):

$$f_2 = \frac{1}{T_M} \quad (2.30)$$

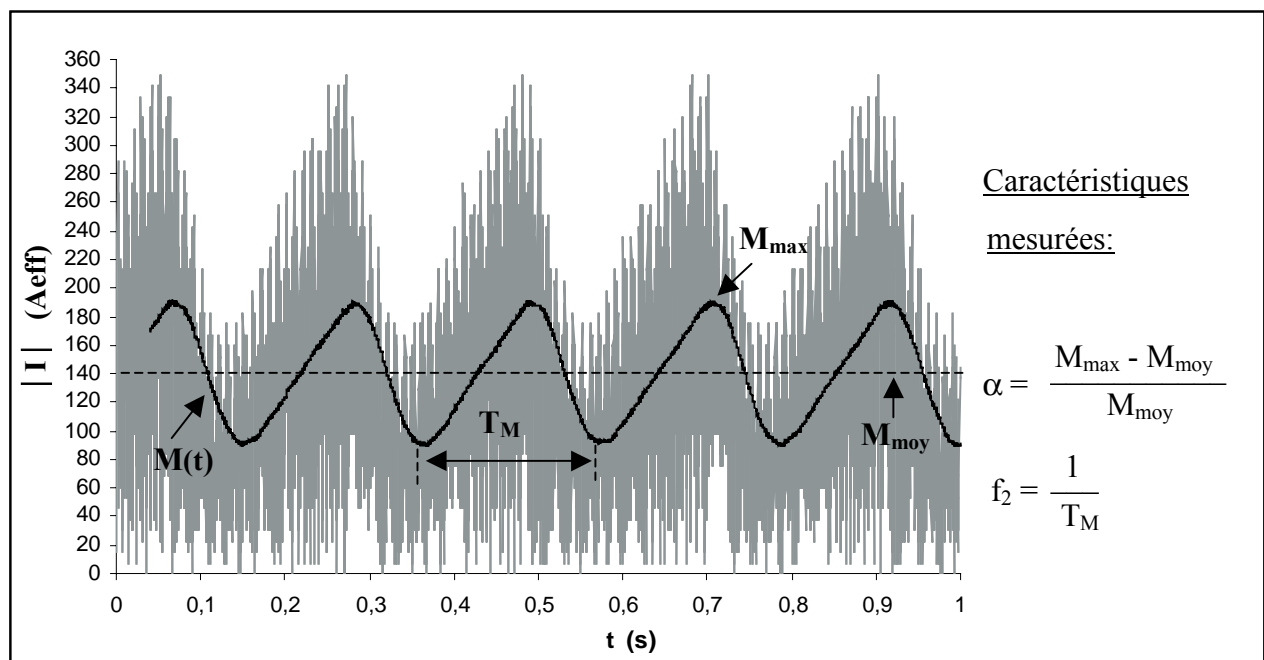


Figure 2.9: Méthode de mesure des caractéristiques du courant inducteur $I=f(t)$. Les paramètres du signal de consigne d'entrée sont $U_{cm} = 0,5 V_{eff}$, $\beta = 0,45$ et $f_2 = 4,7 Hz$.

2.4 Déterminations expérimentales des grandeurs électriques

Après une description chiffrée des différents éléments constituant l'installation de fusion en creuset froid inductif, les grandeurs électriques des éléments sont déterminées expérimentalement à l'aide des moyens de mesures présentés au paragraphe 2.3.

2.4.1 Description de l'installation expérimentale

Les éléments constituant l'installation ont été brièvement présentés en début de chapitre, leurs caractéristiques sont maintenant décrites plus en détail.

- Le générateur à induction

Le générateur à induction qui fournit la puissance électrique est un générateur de marque CELES à triode apériodique moyenne fréquence,

- de puissance nominale $P_n = 100 \text{ kW}$
- de tension nominale $U_n = 800 V_{eff}$
- d'impédance propre $Z_g = 6,4$

Ce générateur fonctionne dans la gamme de fréquence f_1 comprise entre 10 kHz et 30 kHz .

- Le générateur de fonctions

Le générateur de fonctions, commercialisé par la société METRIX sous la désignation GX 245, délivre un signal électrique sinusoïdal de la forme

$$U_c = U_{cm}(1 + \beta \cos \omega_2 t)$$

qui correspond à la consigne d'entrée du générateur à induction. Les valeurs des paramètres de consigne d'entrée utilisés lors des expériences pour moduler le courant inducteur sont les suivantes : $0,2 V_{eff} < U_{cm} < 2,1 V_{eff}$, $1 \text{ Hz} < f_2 < 10 \text{ Hz}$, $0 < \beta < 0,65$.

- Le système d'adaptation d'impédance

Une photographie du système d'adaptation d'impédance est présentée sur la figure 2.10. La batterie de condensateurs possède une capacité totale $C_a = 51,9 \mu F$. Afin de s'approcher le plus possible de la condition d'adaptation d'impédance définie au chapitre 2.1.4, la valeur du rapport k du transformateur amont est fixée à $\frac{8}{3}$ quelque soit la nature de la charge.

- L'inducteur

Une photographie de l'ensemble inducteur + creuset froid + charge est présentée sur la figure 2.11. L'inducteur est un tube de cuivre de forme solénoïdale, d'épaisseur 1 cm et de hauteur totale 10 cm . Il est constitué de 6 spires de diamètre intérieur 14 cm .

- Le creuset froid

Le creuset froid en cuivre est placé au centre de l'inducteur. Il est cylindrique de hauteur 20 cm et de diamètre intérieur 10 cm . Il est découpé en 18 secteurs de surface longitudinale 3 cm^2 . Le nombre de secteurs a été déterminé de manière à obtenir un rendement électrique maximum pour l'installation en considérant les caractéristiques de l'inducteur et de la charge [36].

- La charge

La charge est constituée d'un système matériau électroconducteur + creuset cylindrique contenant le matériau. Elle est placée au centre du creuset froid. Deux systèmes différents ont été utilisés et sont décrits dans le tableau 2.1. Ils correspondent aux configurations expérimentales des expériences réalisées dans la suite de cette étude :

- Le système n°1 correspond à l'étude du comportement de la déformation de la surface libre du gallium liquide soumis à un champ alternatif bifréquence traité au chapitre 3.
- Le système n°2 est utilisé lors de l'étude cinétique du transfert de masse d'un sel fluoré vers un métal liquide exposée dans le chapitre 4.

	Métal		Creuset			
	nature	hauteur	nature	hauteur	diamètre intérieur	épaisseur
Système n°1	Ga	45 mm	pyrex	150 mm	84 mm	1,5 mm
Système n°2	Al-Cu	47 mm	graphite	130 mm	90 mm	5 mm

Tableau 2.1 : Caractéristiques des charges utilisées.

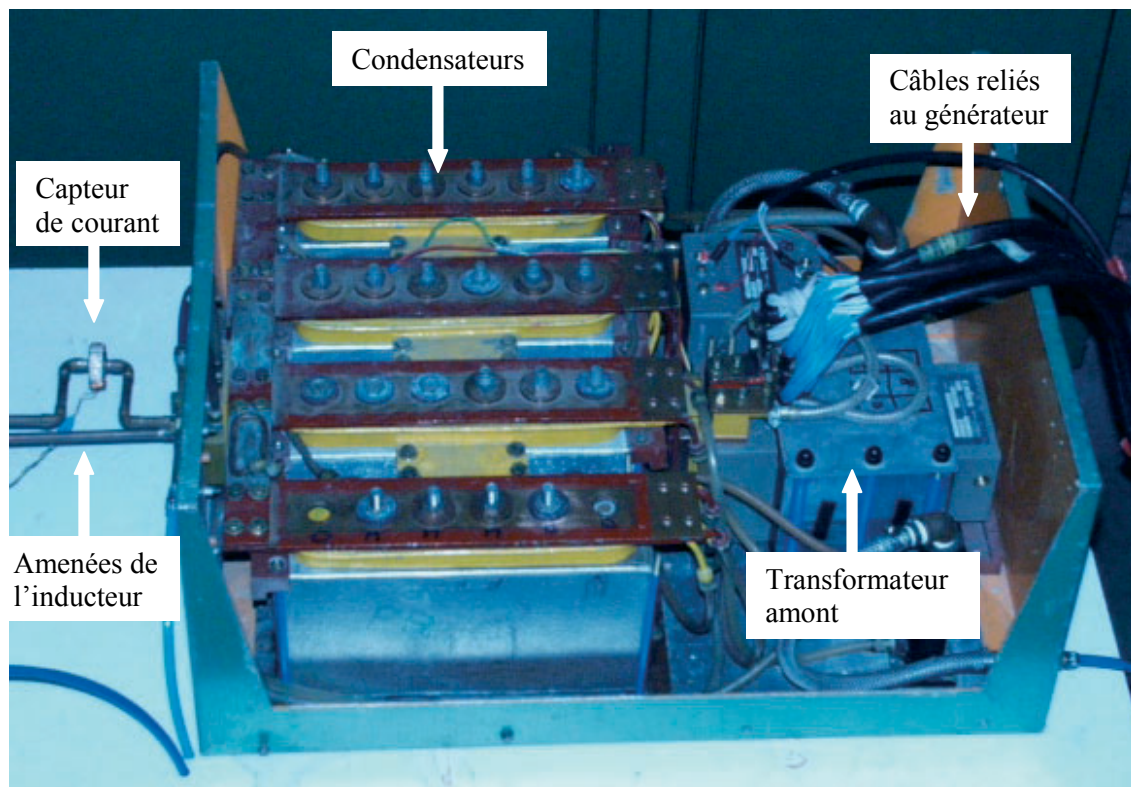


Figure 2.10 : Vue du système d'adaptation d'impédance.

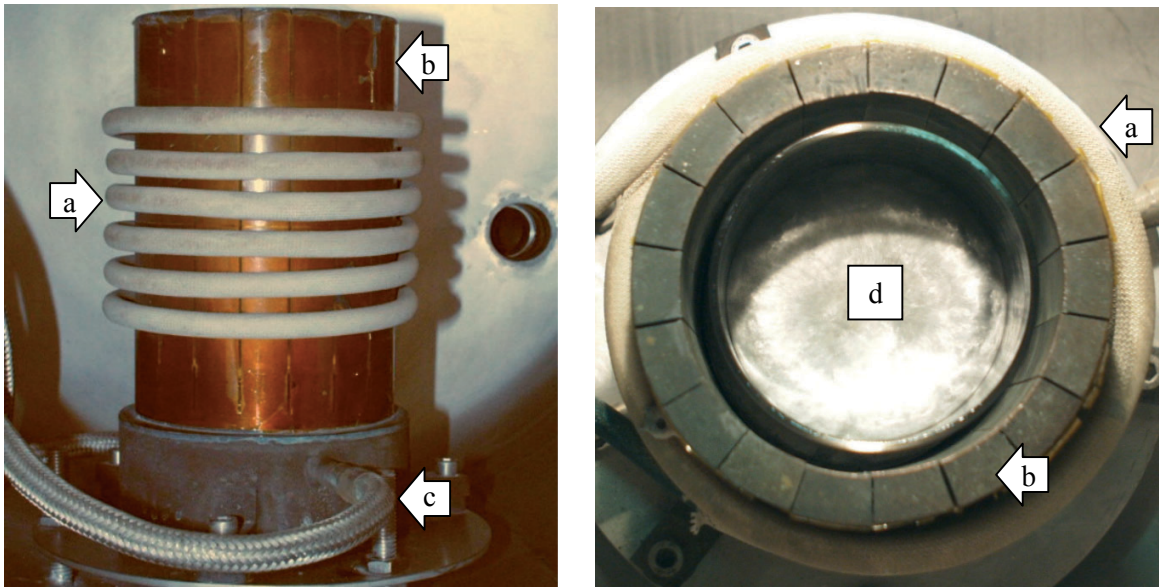


Figure 2.11 : Vues de coté et de dessus de l'ensemble constitué de l'inducteur (a) entourant le creuset froid (b) relié à un circuit de refroidissement (c) et dans lequel est placé la charge (d).

2.4.2 Mesures des grandeurs électriques

Les mesures des grandeurs électriques telles que la résistance R_l et l'inductance L_l du circuit oscillant, la fréquence de résonance f_l et les coefficients de consigne d'entrée a_c et b_c sont nécessaires afin de caractériser le courant circulant dans l'inducteur et de connaître la distribution de la puissance Joule dans les divers éléments (voir paragraphes 2.1.3 et 2.2.2). Les mesures de ces grandeurs sont réalisées pour chacune des deux configurations expérimentales correspondant aux systèmes n°1 et n°2 décrits au paragraphe 2.4.1.

a) Coefficients de consigne d'entrée

Les coefficients de consigne d'entrée a_c et b_c caractérisent la relation linéaire entre la tension de consigne d'entrée U_c délivrée par le générateur de fonction et la tension efficace $U_{co\,eff}$ aux bornes de l'inducteur: Afin de déterminer ces coefficients, on mesure à l'aide d'un voltmètre branché aux bornes de l'inducteur la tension $U_{co\,eff}$ en fonction de la tension de consigne continue U_c imposée par le générateur de fonctions. Ces mesures ont été réalisées à la température de $50\text{ }^\circ\text{C}$ pour le système n°1 (gallium) et $850\text{ }^\circ\text{C}$ pour le système n°2 (alliage aluminium-cuivre) afin d'être le plus proche possible des conditions expérimentales puisque des caractéristiques électriques des matériaux comme la résistivité varie avec la température.

Le tracé des graphes $U_{co\,eff} = f(U_c)$ est présenté sur la figure 2.12. Les valeurs des coefficients de consigne d'entrée correspondant sont :

- Pour le système n°1 : $a_c = 150,3$ et $b_c = 21,0$
- Pour le système n°2 : $a_c = 75,2$ et $b_c = 8,6$

On remarque que pour une tension de consigne U_c fixée, la tension $U_{co\,eff}$ aux bornes de l'inducteur et par voie de conséquence l'intensité efficace du courant inducteur I_{eff} et la valeur

du champ magnétique B_z sont presque deux fois plus élevées dans le cas du système n° 1. On retrouve ce résultat dans les mesures des grandeurs électriques du circuit oscillant et du champ magnétique présentées plus loin. Ceci peut s'expliquer par le fait que dans le système n° 2, le creuset contenant l'alliage métallique est en graphite. Ce matériau électroconducteur sous l'effet du champ magnétique devient le siège de courant induit qui engendrent une diminution du champ magnétique dans l'épaisseur de peau du graphite et une perte de puissance par effet Joule. La simulation numérique effectuée pour le système n° 2 (cf. annexe 2) montre que 47 % de la puissance électrique totale est dissipée dans le creuset graphite. Ce résultat concorde avec le facteur proche de 2 trouvé sur la mesure des coefficients de consigne entre le système sans et avec creuset graphite.

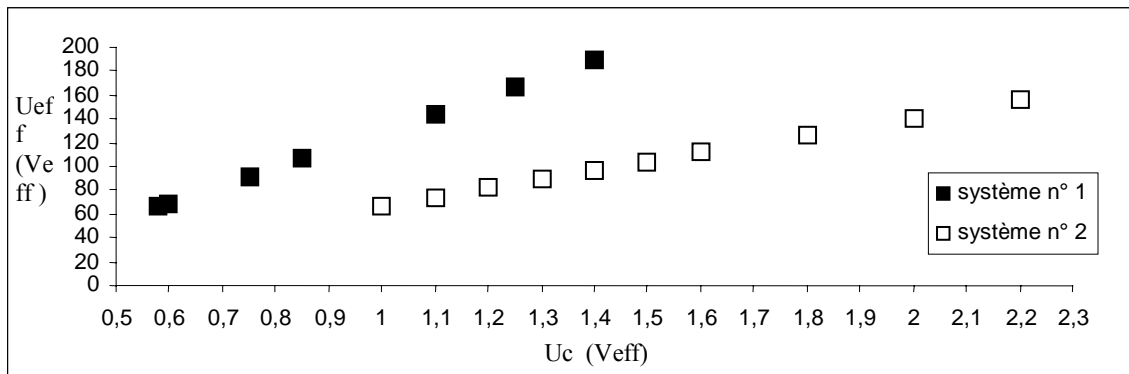


Figure 2.12 : Evolution de la tension U_{coeff} aux bornes de l'inducteur en fonction de la tension de consigne continue U_c imposée par le générateur de fonctions.

b) Grandeurs électriques du circuit oscillant

Les valeurs des grandeurs électriques du circuit oscillant sont mesurées expérimentalement à l'aide du décrémenteur logarithmique juste après l'arrêt du générateur de manière à obtenir des charges liquides à la température voisine des conditions opératoires. Les valeurs expérimentales sont comparées aux valeurs issues de la simulation numérique réalisée à l'aide du logiciel Ophélie. L'analyse des résultats notés dans le tableau 2.2 amène plusieurs remarques :

① L'écart maximal sur la détermination des valeurs de la résistance R_t et de l'inductance L_t par la méthode du décrétement et par la modélisation numérique est de 20 % pour les deux systèmes. Cet écart peut s'expliquer

- d'une part par l'incertitude sur la valeur de la conductivité électrique des métaux entrée dans le logiciel qui est estimée à partir des valeurs prises à la température de fusion.

- d'autre part par la modélisation qui ne prend pas en compte la déformation de la surface libre du métal en forme de dôme qui est susceptible de créer des points singuliers et une répartition des courants induits non conforme à la réalité.

② La condition d'adaptation d'impédance est bien réalisée dans le cas du système n°1 puisque l'impédance $k_t^2 Z_{co}$ vue par le générateur est proche de l'impédance propre $Z_g = 6,4 \Omega$ du générateur. Ce n'est pas le cas pour le système n°2 puisque l'impédance vue

par le générateur est presque deux fois supérieure à l'impédance propre du générateur. En conséquence, le rendement électrique dans le cas du système n°2 ne sera pas optimal.

Les valeurs des impédances vues par le générateur pour les deux systèmes sont les suivantes :

- Système n°1 : $k_t^2 Z_{co} = 7,46 \Omega$
- Système n°2 : $k_t^2 Z_{co} = 12,94 \Omega$

③ Dans le système n°2 le fait que le creuset contenant le métal liquide soit en graphite entraîne une augmentation de la valeur de résistance R_t du circuit oscillant d'un facteur allant de 1,6 (décroissement) à 1,9 (modélisation). Une grande partie de la puissance utile délivrée par le générateur est ainsi dissipée par effet Joule dans le graphite.

④ La valeur de la fréquence de résonance f_l du circuit oscillant est comprise entre 14 kHz et 15 kHz pour les deux systèmes n°1 et n°2. Des études antérieures menées par Delage^[36] et Taberlet^[43] ont respectivement montré que pour obtenir un rendement électrique et un brassage interne optimale la valeur de la fréquence f_l doit être choisie selon le critère suivant :

$$\frac{r}{\delta} \approx 4 \quad (2.31)$$

où r représente le rayon intérieur du creuset contenant le métal liquide et δ l'épaisseur de peau électromagnétique dans le métal définie par

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu\sigma\omega_l}}$$

En considérant le critère (2.31) on obtient une fréquence optimale de l'ordre de 0,5 kHz pour les deux systèmes. Compte tenu des caractéristiques électriques C_a et L_t du circuit oscillant et de la gamme de fréquence 10 kHz – 30 kHz du générateur, la valeur de fréquence f_l comprise entre 14 kHz et 15 kHz est la valeur accessible la plus proche possible de la fréquence optimale définie suivant le critère (2.31).

	Expérience				Modélisation numérique		
	L_t 10 ⁻⁶ μH	R_t mΩ	f_l kHz	Z_{co}	L_t 10 ⁻⁶ μH	R_t mΩ	R_c mΩ
Système n°1	2,43	26,1	14,0	1,82	2,15	20,8	5,3
Système n°2	2,30	41,0	14,8	1,05	1,83	39,8	24,0

Tableau 2.2 : Grandeurs électriques du circuit oscillant avec $C_a = 51,9 \mu F$.

c) Composante verticale du champ magnétique

La valeur de la composante verticale du champ magnétique B_z est mesurée au centre du creuset froid en fonction de l'intensité efficace I_{eff} du courant inducteur. Pour les deux systèmes, la mesure est effectuée en absence de métal du fait de l'altération du capteur inductif due à l'élévation de température créée par les courants induits dans le métal. Dans le cas du système n°2, on utilise des faibles valeurs du courant pour éviter de trop chauffer le creuset en graphite.

La variation de B_z en fonction de I_{eff} est linéaire pour les deux systèmes:

- Pour le système n°1 :
$$B_z(mT) = 0,031.I_{eff} - 0,12 \quad (2.32)$$

avec comme coefficient de corrélation $r = 0,999$ dans la gamme $210 A_{eff} < I_{eff} < 1180 A_{eff}$

- Pour le système n°2 :
$$B_z(mT) = 0,012.I_{eff} + 0,19 \quad (2.33)$$

avec comme coefficient de corrélation $r = 0,999$ dans la gamme $17 A_{eff} < I_{eff} < 125 A_{eff}$

La modélisation numérique effectuée en annexe 2 pour le système n°1 a permis d'établir la distribution de B_z à la surface du métal en fonction du rayon de la charge. Avant que le champ magnétique ne pénètre dans l'épaisseur de peau δ du métal (en $r = a$), la modélisation donne une valeur de champ $B_z = 9,5 mT$ pour une intensité $I_{eff} = 259 A_{eff}$ (cf. figure A2.3). En appliquant la relation (2.32) on obtient une valeur expérimentale du champ magnétique en absence de charge et au centre du creuset $B_z = 7,9 mT$ pour $I_{eff} = 259 A_{eff}$. Cette valeur est assez proche de la valeur issue de la modélisation numérique $B_z = 9,5 mT$ bien que les conditions d'étude soient différentes dans les deux cas. En effet la valeur du champ magnétique issue de la modélisation est supérieure à la valeur expérimentale car

- d'une part elle est déterminée au niveau de la paroi du creuset ($r = a$) donc à une distance plus proche de l'inducteur que la valeur expérimentale mesurée au centre du creuset ($r = 0$).

- d'autre part elle est calculée en tenant compte de la présence de la charge électroconductrice qui modifie la répartition des lignes de champ magnétique à l'intérieur de l'inducteur.

La modélisation numérique représente un bon moyen pour obtenir une échelle de grandeur de l'intensité du champ magnétique présent à la surface de la charge pendant les expériences où les conditions de température rendent impossible les mesures de champ à l'aide d'une sonde comme celle décrite au paragraphe 2.3.2.

2.5 Mesures du courant inducteur

Le courant alternatif bifréquence circulant dans l'inducteur est obtenu en modulant la consigne d'entrée du générateur à induction à l'aide d'un signal sinusoïdal délivré par un générateur de fonctions. Du point de vue de l'expérimentateur, il est primordial de caractériser la réponse du système en fonction des différents paramètres du signal de consigne U_{cm} , β et f_2 . En effet pour des valeurs élevées des paramètres de consigne d'entrée, le générateur à induction n'est plus en mesure de suivre les consignes d'entrée. Un écart apparaît alors entre les valeurs affichées du taux de modulation α et de l'intensité efficace I_{eff} du courant inducteur et les valeurs mesurées.

L'objectif de ce paragraphe est de caractériser l'influence des paramètres de consigne sur le courant inducteur et de quantifier les écarts entre les valeurs théoriques et les valeurs mesurées du courant inducteur. Des mesures sont d'abord réalisées avec le système n°1 (gallium liquide) afin de déterminer l'influence des paramètres de consigne sur les caractéristiques du courant inducteur. Des mesures spécifiques à l'étude cinétique des transferts de masse présentée au chapitre 4 et correspondant au système n°2 sont ensuite effectuées pour des valeurs de β et f_2 fixées.

2.5.1 Influence des paramètres de consigne

On étudie l'influence des paramètres de consigne sur les caractéristiques du courant inducteur en utilisant le dispositif de mesure et la méthode d'analyse du courant décrits au paragraphe 2.3.3. La configuration expérimentale correspond au système n°1 (gallium liquide). Des exemples de la forme du courant inducteur obtenu pour différentes valeurs des paramètres de consigne d'entrée sont présentés sur la figure 2.13 et en annexe 3.

Une première observation des graphes montre que le signal se dissymétrise quand les valeurs des paramètres de consigne β , f_2 et U_{cm} augmentent : le temps de montée du signal est plus long que celui de la descente. On s'attend par conséquent à mesurer des valeurs de α et I_{eff} inférieures aux valeurs issues des expressions théoriques (2.20) et (2.22).

Afin de quantifier cet écart, on introduit les rapports R_I et R_α définis par les relations suivantes :

$$R_I = \frac{I_{eff}(exp)}{I_{eff}(th)} \quad (2.34)$$

où $I_{eff}(exp)$ correspond à l'intensité efficace du courant inducteur mesurée et $I_{eff}(th)$ à l'intensité efficace déterminée à partir de l'expression théorique (2.22),

et

$$R_\alpha = \frac{\alpha(exp)}{\alpha(th)} \quad (2.35)$$

où $\alpha(exp)$ est le taux de modulation du courant inducteur mesuré et $\alpha(th)$ est le taux de modulation calculé à partir de l'expression théorique (2.20).

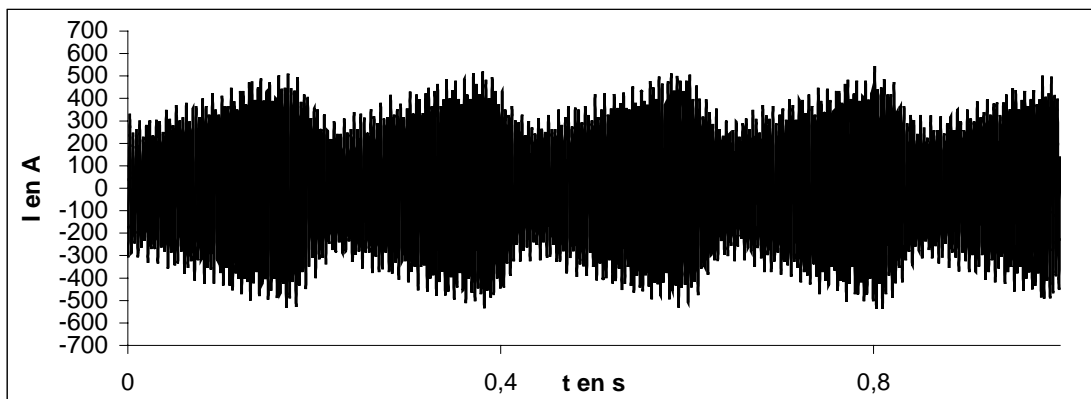


Figure 2.13 : Forme du courant inducteur obtenu pour $f_2 = 4,7$ Hz, $U_{cm} = 0,89 V_{eff}$, $\beta = 0,45$.

a) Evolution de la fréquence de modulation

La figure 2.14 représente la fréquence de modulation du courant en fonction de la fréquence du signal de consigne d'entrée pour deux couples de valeurs des paramètres de consigne. On observe que la fréquence de modulation f_2 du courant inducteur est toujours identique à la fréquence de modulation imposée par le générateur de fonctions et ce quelque soit les valeurs des paramètres de consigne. Ceci est toujours vérifié même pour les valeurs de consigne élevées $U_{cm} = 1,11 V_{eff}$, $\beta = 0,65$ comme le montre la figure 2.14.

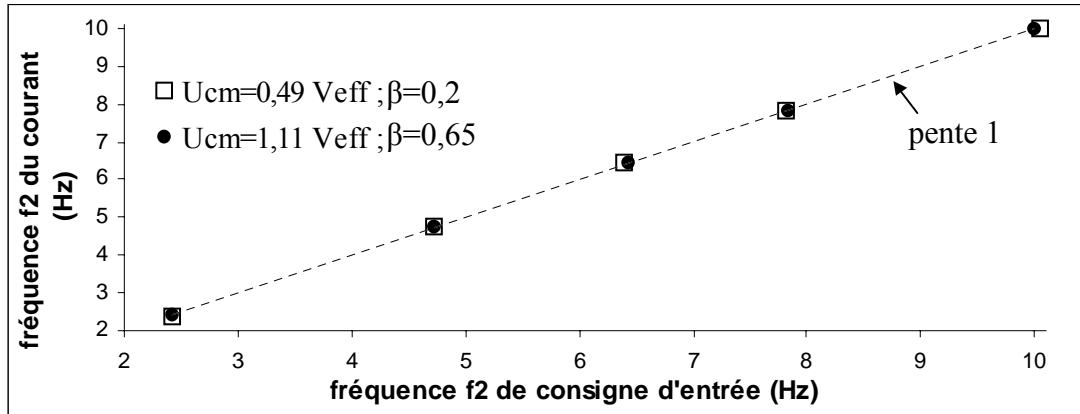


Figure 2.14 : Evolution de la fréquence de modulation du courant inducteur en fonction de la fréquence de consigne d'entrée pour le système n°1.

b) Evolution de l'intensité efficace

La figure 2.15 présente l'évolution du rapport R_I en fonction de la fréquence de modulation f_2 pour différentes valeurs des paramètres de consigne β et U_{cm} . Il apparaît que les valeurs expérimentales de l'intensité efficace sont inférieures aux valeurs théoriques. Elles sont identiques seulement pour les faibles valeurs des paramètres de consigne.

D'après la figure 2.15, le rapport R_I de l'intensité efficace mesurée à l'intensité efficace théorique :

- décroît lorsque la tension moyenne U_{cm} et le taux de modulation β augmentent.
- décroît lorsque la fréquence f_2 augmente jusqu'à environ 6 Hz puis se stabilise.
- est de 45 % dans les conditions les plus défavorables (valeurs de U_{cm} et de β élevées).

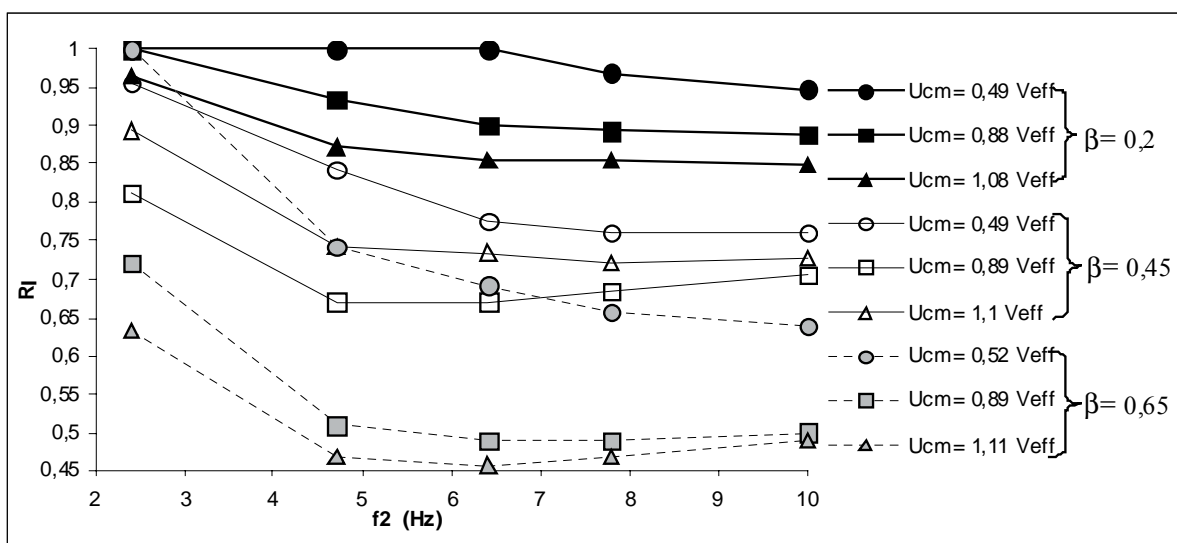


Figure 2.15 : Evolution du rapport R_I en fonction des paramètres f_2 , U_{cm} et β pour le système n°1.

c) Evolution du taux de modulation

La figure 2.16 présente l'évolution du rapport R_α en fonction de la fréquence de modulation f_2 pour différentes valeurs des paramètres de consigne β et U_{cm} . D'après la figure 2.16, le rapport R_α du taux de modulation du courant inducteur mesuré au taux de modulation théorique décroît avec la fréquence f_2 et la tension moyenne U_{cm} à β donné. Cette décroissance ne présente pas de plateau pour des valeurs de f_2 élevées contrairement au rapport R_I . Par contre le rapport R_α tend vers une valeur limite quand le taux de modulation β augmente, la valeur de R_α n'est alors presque pas modifiée malgré une augmentation de β de 0,45 à 0,65.

Il est à noter que pour les valeurs des paramètres de consigne les plus élevées ($\beta = 0,65$; $U_{cm} = 1,11 V_{eff}$; $f_2 = 10\text{Hz}$) l'écart entre le taux de modulation mesuré et le taux de modulation théorique devient très important : $R_\alpha \approx 0,2$.

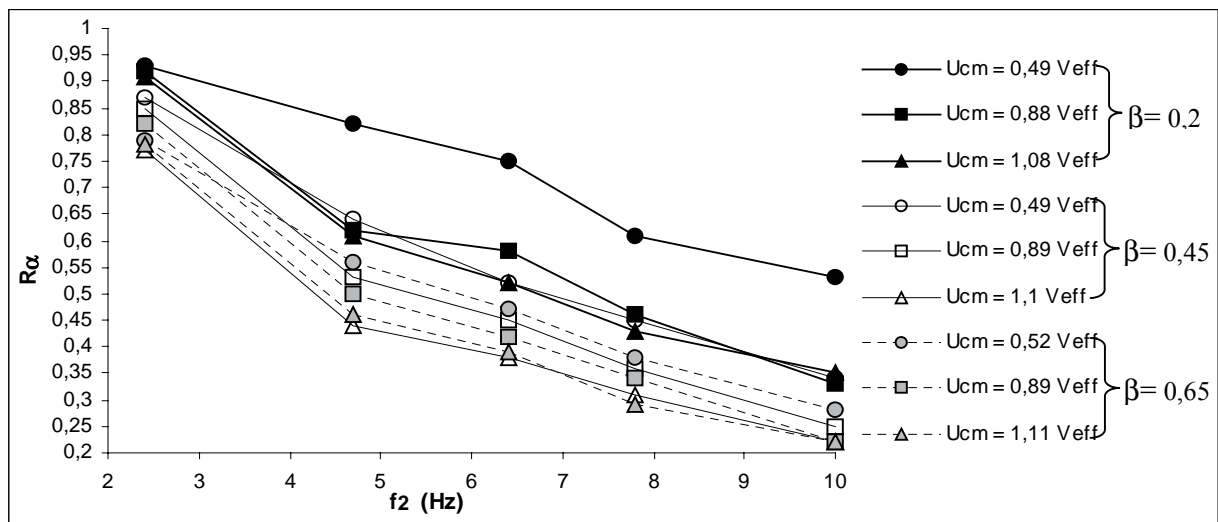


Figure 2.16 : Evolution du rapport R_α en fonction des paramètres f_2 , U_{cm} et β pour le système n°1.

d) Conclusions

L'analyse des mesures du courant inducteur bifréquence montre qu'il existe un écart entre les valeurs théoriques de l'intensité efficace et du taux de modulation affichées et les valeurs réelles mesurées au niveau de l'inducteur. Cet écart augmente au fur et à mesure que la fréquence de modulation, le taux de modulation et la tension moyenne du signal de consigne d'entrée augmentent. Ceci conduit à une limitation importante dans la pratique : le générateur à induction peine à suivre les consignes de modulation.

Des lois empiriques basées sur les variations des rapports R_I et R_α en fonction des paramètres de consigne d'entrée du générateur à induction permettent de connaître les caractéristiques réelles du courant bifréquence circulant dans l'inducteur.

2.5.2 Mesures spécifiques au système n°2

Des mesures du courant inducteur spécifiques à l'étude cinétique des transferts de masse présentée au chapitre 4 sont effectuées pour le système n°2. Les caractéristiques du courant sont analysées en fonction de la tension moyenne U_{cm} pour des valeurs de β et f_2 fixées. Le choix de ces valeurs a été défini en tenant compte des résultats de l'étude hydrodynamique présentée au chapitre 3 concernant l'état d'agitation de la surface libre du métal liquide.

Les variations des rapport R_I et R_α en fonction des paramètres de consigne d'entrée sont illustrées respectivement sur les figures 2.17 et 2.18. L'analyse des mesures de courant montre que les rapports R_I et R_α diminuent quand les paramètres de consigne U_{cm} et f_2 augmentent. On retrouve la tendance observée sur les mesures de courant effectuées pour le système n°1.

A partir des figures 2.17 et 2.18 et dans la gamme de tension moyenne $1 V_{eff} < U_{cm} < 2,5 V_{eff}$ on déduit les lois empiriques suivantes :

$$\text{- pour } f_2 = 2,38\text{Hz et } \beta = 0,45 : R_I \approx 0,076 U_{cm}^2 - 0,351 U_{cm} + 1,025 \quad (2.36)$$

$$R_\alpha \approx 0,074 U_{cm}^2 - 0,459 U_{cm} + 1,136 \quad (2.37)$$

$$\text{- pour } f_2 = 4,79\text{Hz et } \beta = 0,45 : R_I \approx 0,042 U_{cm}^2 - 0,196 U_{cm} + 0,808 \quad (2.38)$$

$$R_\alpha \approx 0,058 U_{cm}^2 - 0,358 U_{cm} + 0,766 \quad (2.39)$$

Ces lois seront utiles pour déterminer les caractéristiques réelles du courant inducteur lors des expériences de transferts de masse. Elles permettront entre autre de connaître la puissance électrique injectée dans le circuit oscillant.

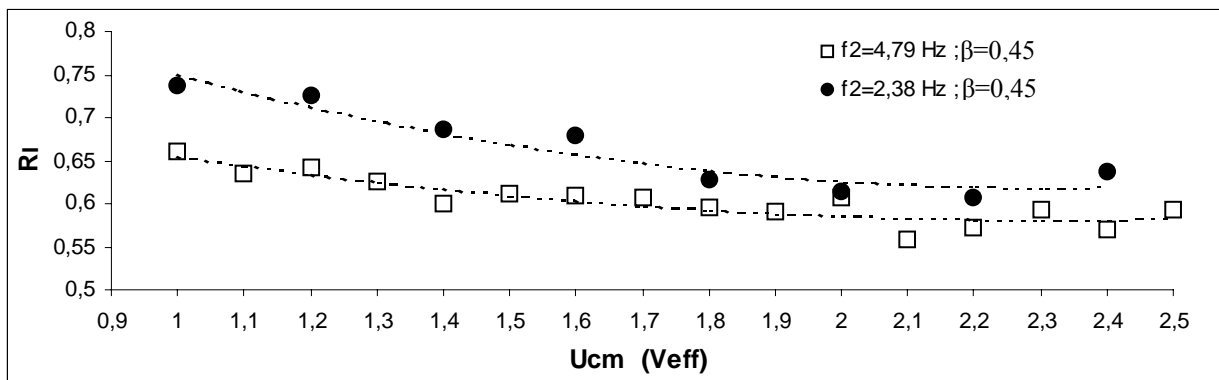


Figure 2.17 : Variation du rapport R_I en fonction de la tension moyenne U_{cm} pour des valeurs des paramètres f_2 et β données (système n°2).

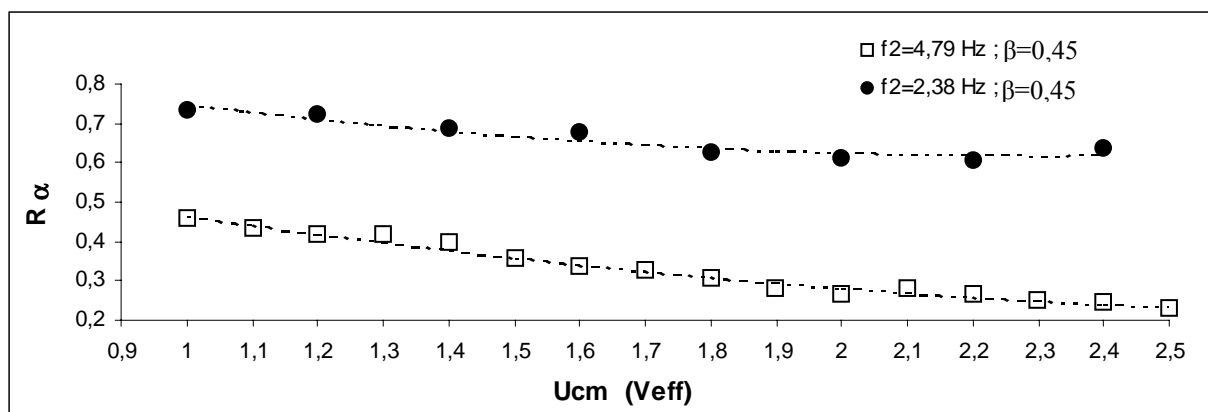


Figure 2.18 : Variation du rapport R_α en fonction de la tension moyenne U_{cm} pour des valeurs des paramètres f_2 et β données (système n°2).

2.6 Conclusion sur le chapitre 2

En modulant la consigne d'entrée d'un générateur à induction au moyen d'un signal sinusoïdal délivré par un générateur de fonctions, nous avons obtenu un courant dans l'inducteur présentant une basse fréquence f_2 comprise entre 1 Hz et 10 Hz et une moyenne fréquence f_1 comprise entre 14 kHz et 15 kHz. La possibilité de moduler un courant électrique dans un inducteur par modulation de la consigne d'entrée du générateur à induction à l'aide d'un générateur de fonctions est donc clairement établie.

Les caractéristiques du courant inducteur peuvent être pilotées à l'aide des trois paramètres de contrôle du signal de consigne d'entrée que sont le taux de modulation β , la tension moyenne U_{cm} et la fréquence de modulation f_2 .

L'analyse électrotechnique du système a permis de montrer qu'il existait un écart entre les valeurs théoriques de l'intensité efficace I_{eff} et du taux de modulation α du courant et les valeurs réelles mesurées au niveau de l'inducteur. Cet écart augmente au fur et à mesure que les valeurs des paramètres de consigne β , U_{cm} et f_2 augmentent.

Des lois empiriques de variation des caractéristiques électriques du courant inducteur en fonction des paramètres de consigne d'entrée ont été établies à partir des mesures expérimentales du courant. Elles vont nous permettre de définir le courant bifréquence circulant dans l'inducteur pour une consigne d'entrée donnée dans le cadre des expériences menées dans les chapitres 3 et 4.

Les expériences réalisées lors de cette première partie de l'étude ont montré la faisabilité du procédé sur le plan du fonctionnement électrique. La prochaine phase de l'étude consiste à étudier le comportement hydrodynamique de la surface libre d'un métal liquide (gallium) soumis aux forces électromagnétiques créées par un courant inducteur bifréquence.

CHAPITRE 3

Etudes théoriques et expérimentales de la déformation de la surface libre d'un métal liquide soumis à un champ magnétique alternatif bifréquence

Lorsqu'un métal liquide est soumis à un champ magnétique oscillant à deux fréquences il est possible, suivant la valeur de ces fréquences, de donner naissance à des variations temporelles des forces électromagnétiques dans le métal entraînant une modulation du champ de pression magnétique. Quand la fréquence de modulation correspond à la fréquence propre d'un des modes de surface, des oscillations directement forcées par les forces électromagnétiques peuvent être créées à la surface libre du métal.

Ce chapitre concerne l'étude du comportement hydrodynamique de la surface libre d'un métal liquide soumis aux forces électromagnétiques engendrées par un champ magnétique alternatif possédant une basse fréquence f_2 , appelée fréquence de modulation et une moyenne fréquence f_1 . La façon de créer de telles forces a été décrite dans le paragraphe 1.2.2b. Il s'agit ici de caractériser les déformations de la surface libre obtenues pour différentes valeurs des paramètres de modulation de la consigne d'entrée pilotant le générateur à induction.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la description du dispositif expérimental utilisé lors de cette étude. Un modèle analytique est ensuite développé afin de décrire les déformations de la surface libre créées par des forces électromagnétiques modulées. Dans la partie expérimentale de ce chapitre, nous présentons des mesures de l'amplitude maximale et de la fréquence des déformations en fonction des paramètres de modulation de la consigne d'entrée que sont la fréquence de modulation f_2 , le taux de modulation β et la tension moyenne U_{cm} . L'influence de ces paramètres sur les déformations est analysée. Les résultats expérimentaux sont comparés à ceux prédits par le modèle heuristique analytique. En fin de chapitre un système original de détection de résonance est décrit.

3.1 Dispositif expérimental

L'installation en creuset froid inductif utilisée lors de cette étude est décrite au chapitre 2.4.1. La charge est constituée de gallium liquide et correspond au système d'étude n°1 (cf. tableau 2.1). Les grandeurs électriques de l'installation ainsi que les caractéristiques du courant inducteur pour ce système d'étude sont présentées respectivement aux chapitres 2.4.2 et 2.5.1.

3.1.1 Géométrie du système et protocole expérimental

Le métal liquide utilisé pour étudier les déformations de la surface libre engendrées par le champ magnétique bifréquence est du gallium.

La gallium a été choisi comme métal d'étude pour les raisons suivantes :

- La puissance électrique nécessaire pour fondre le gallium est faible car il possède une basse température de fusion $T_{fus} = 29,8 \text{ } ^\circ\text{C}$.
- La valeur de sa conductivité électrique à $30 \text{ } ^\circ\text{C}$ est très proche de celle de l'alliage Al-Cu à $800 \text{ } ^\circ\text{C}$ utilisé lors des réactions de transfert (cf. annexe 1).
- L'utilisation du gallium ne requiert pas de conditions de sécurité particulières semblables par exemple à celles liées à l'utilisation du mercure.

Une quantité de $1,52 \text{ kg}$ de gallium solide est placée dans un creuset cylindrique en Pyrex, de rayon $a = 4,2 \text{ cm}$, situé à l'intérieur du creuset froid. La position du bain de gallium par rapport au système inductif est illustrée sur la figure 3.1.

Afin d'éviter une oxydation quasi instantanée du gallium en présence d'air, il est nécessaire de travailler sous atmosphère d'argon. Aussi, après avoir réalisé un vide d'environ 6.10^{-2} mbar , l'enceinte expérimentale est mise en légère surpression d'argon. Le gallium est ensuite fondu avec une puissance électrique utile $P_u = 6 \text{ kW}$ pendant 10 minutes. Cette valeur de puissance correspond à une valeur de la tension continue de la consigne d'entrée $U_{cm} = 0,8 V_{eff}$.

La durée des expériences n'excèdent pas généralement 30 minutes. En effet, au delà de cette période une couche d'oxyde commence à apparaître à la surface de gallium. Cette couche passivante empêche toutes mesures à l'aide d'une sonde de contact. Elle change aussi les conditions hydrodynamiques du milieu, notamment la valeur de la tension superficielle à la surface libre du métal.

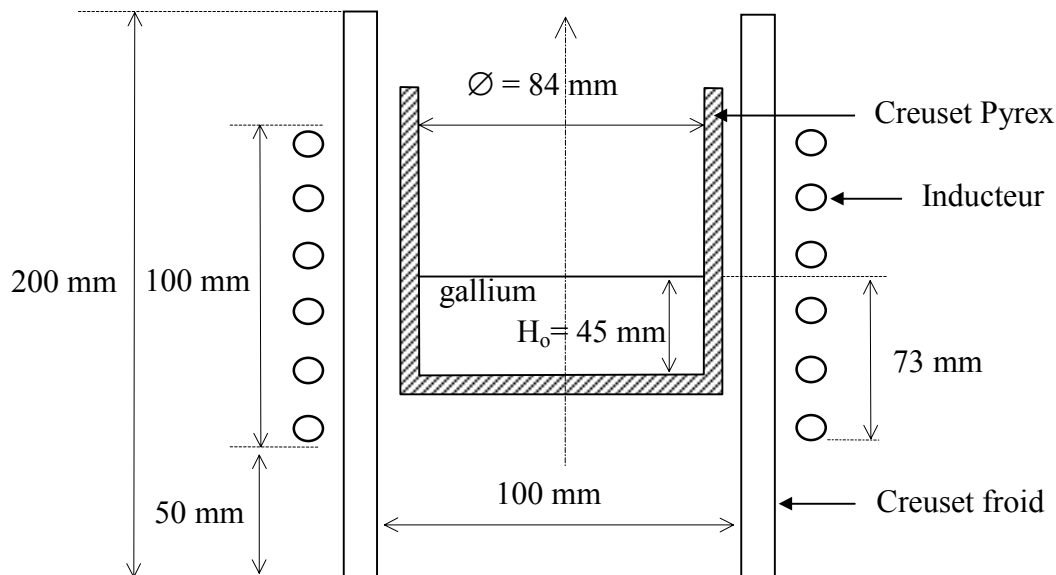


Figure 3.1 : Position de la charge dans le système inductif.

3.1.2 Moyens de mesure

La caractérisation des déformations implique la connaissance de l'amplitude et de la fréquence des déformations. Il existe en principe plusieurs façons de mesurer le niveau de liquide dans une poche. La méthode de mesure optique basée sur la réflexion d'un rayon laser à la surface libre permet de mesurer des déformations de surface de très faibles amplitudes ^{[44], [45]} ($\geq 10^{-2} mm$). Cette méthode n'est pas appropriée dans notre cas car le laser doit être placé à moins de 20 cm des déformations de la surface à mesurer. Ce dispositif de mesure pourrait alors être endommagé par le rayonnement de la surface libre métallique qui engendre des températures au dessus du bain métallique supérieures à 80 °C.

Les premières mesures des déformations de la surface de gallium ont été réalisées à l'aide d'une sonde résistive en constantan (55% Cu - 45% Ni) développée par Etay et col. ^[46]. Cette sonde permet une mesure en continu du niveau de la surface de gallium en un point. Toute variation de la partie immergée du fil résistant en constantan dans le gallium se traduit par une variation de la résistance, on peut ainsi en déduire la hauteur et la fréquence des déformations. Les résultats des premières mesures ont montré que le gallium réagissait chimiquement avec le constantan pour former un amalgame comme avec de nombreux métaux. Par conséquent l'utilisation d'une telle sonde résistive a du être abandonnée. Nous nous sommes orientés vers un système de pointe de contact en acier inoxydable.

Le schéma de principe des mesures réalisées avec la pointe de contact est illustré sur la figure 3.2. La pointe est constituée d'une aiguille en acier inoxydable de faible diamètre afin de limiter les effets de capillarité. Elle est montée sur une table millimétrique et reliée à une alimentation + 12V. Une deuxième pointe en acier, placée à l'intérieur du bain de manière à ne pas perturber les instabilités de surface, permet de boucler le circuit électrique. Quand la pointe est en contact avec la surface du gallium, l'alimentation est court-circuitée et la valeur de la tension à ses bornes devient nulle.

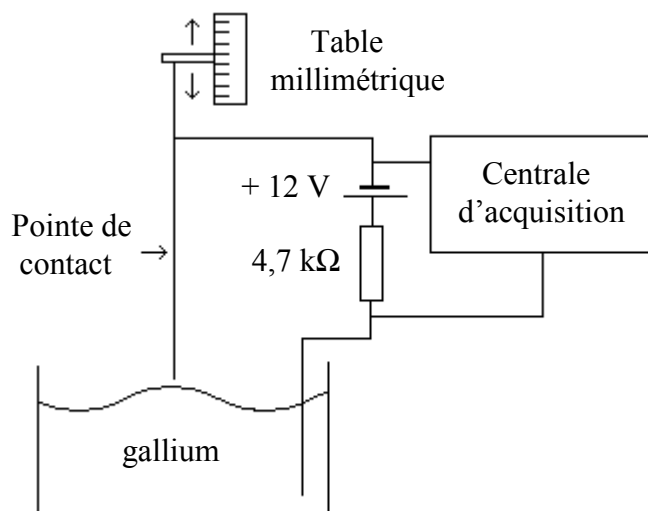


Figure 3.2 : Schéma de principe de mesure de l'amplitude maximale et de la fréquence des déformations de la surface libre du gallium.

La valeur de la tension aux bornes de l'alimentation est enregistrée à l'aide d'une centrale d'acquisition de type Fluke (modèle 2640 A) à la fréquence d'échantillonnage de 80 Hz. On obtient ainsi un signal $0 - 12V_{eff}$ dont la fréquence correspond à la fréquence des déformations

de la surface libre. La précision de mesure de la fréquence des déformations est de $\pm 0,2 \text{ Hz}$. Un exemple du signal obtenu au centre du creuset pour une fréquence de modulation $f_2 = 4,73 \text{ Hz}$ est présenté sur la figure 3.3.

L'amplitude maximale des déformations est donnée par la table millimétrique. La précision de mesure de l'amplitude est estimée à $\pm 0,1 \text{ mm}$.

Le courant électrique circulant dans l'inducteur est enregistré au moyen d'un capteur de courant inductif (cf. paragraphe 2.3.3a) dans le but d'analyser l'influence des paramètres de modulation de la consigne d'entrée sur les déformations de surface.

Les résultats des mesures seront détaillés dans les paragraphes 3.3 et 3.4.

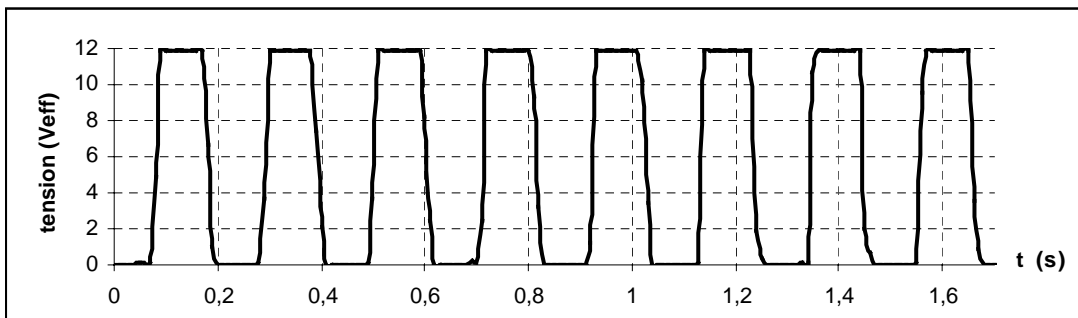


Figure 3.3 : Signal électrique $0 - 12 V_{eff}$ mesuré par la pointe de contact au centre du creuset pour une fréquence de modulation $f_2 = 4,73 \text{ Hz}$ et des paramètres $\beta = 0,45$, $U_{cm} = 0,5 V_{eff}$.

3.2 Modèle analytique des déformations

Afin de mieux interpréter les résultats expérimentaux, nous présentons ici une théorie linéaire sur les ondes stationnaires axisymétriques créées à la surface d'un métal liquide par l'action d'un champ magnétique possédant une moyenne fréquence f_1 et une basse fréquence de modulation f_2 .

3.2.1 Hypothèses de travail

Dans le cadre de l'élaboration du modèle analytique, nous effectuons les hypothèses suivantes :

- Le fluide est supposé incompressible et sa viscosité est négligée.
- Le brassage électromagnétique au cœur du bain est considéré comme négligeable comparé aux mouvements induits par les ondes de surface. Dans nos conditions expérimentales, cette hypothèse est justifiée par le fait que la valeur du rapport F_a entre la vitesse moyenne U de l'écoulement dans le bain (cf. figure 1.10) et la vitesse de déplacement de la surface ωh est faible, à savoir:

$$F_a = \frac{U}{\omega h} \approx 0,13 \quad (3.1)$$

en prenant comme valeurs typiques des expériences $U = 2 \text{ cm.s}^{-1}$ et $\omega h = 26 \text{ cm.s}^{-1}$.

- La ligne de contact entre la surface libre du métal et les parois du creuset est considérée comme libre en $r = a$. Cette condition de glissement sans frottement, qui équivaut à ne pas considérer les effets de mouillage des parois, implique que la surface libre reste toujours perpendiculaire aux parois verticales du creuset, c'est à dire :

$$\left. \frac{d u_z}{d r} \right|_{r=a} = 0 \quad (3.2)$$

où r représente la coordonnée radiale et u_z désigne la composante verticale du champ de vitesse de l'écoulement.

3.2.2 Forme de la pression électromagnétique le long de la surface libre

Dans la limite $\frac{f_2}{f_1} \ll 1$, les forces électromagnétiques \vec{F}_p créées par le champ magnétique bifréquence ont pour expression (cf. paragraphe 1.2.2) :

$$\vec{F}_p = m^2(t) \vec{F}_p^o + O\left(\frac{f_2}{f_1}\right) \quad (3.3)$$

où \vec{F}_p^o correspond aux forces électromagnétiques créées par un champ magnétique à une seule fréquence f_1 et $m^2(t)$ désigne la fonction de modulation définie par l'équation (1.50).

Pour notre configuration expérimentale et avec une seule fréquence $f_1 = 14 \text{ kHz}$, nous sommes dans le cas d'une fine épaisseur de peau ($\frac{\delta}{a} \ll 1$). Les forces électromagnétiques \vec{F}_p^o sont principalement irrotationnelles et donc dérivent d'un potentiel électromagnétique dont la valeur moyenne temporelle P_m^o est définie par :

$$\vec{F}_p^o = \vec{\nabla} P_m^o + O\left(\frac{\delta}{a}\right) \quad (3.4)$$

En introduisant l'équation (3.4) dans l'équation (3.3), on trouve que les forces \vec{F}_p créées par le champ magnétique bifréquence dérivent également d'un potentiel électromagnétique P_m tel que

$$P_m \approx m^2(t) P_m^o \quad (3.5)$$

Pour poursuivre l'étude des déformations, il est nécessaire de connaître la distribution de la pression magnétique P_m^o le long de la surface libre. Cette distribution peut être approchée par l'expression suivante :

$$P_m^o = \frac{B_o^2}{2\mu} f\left(\frac{r}{a}\right) \quad (3.6)$$

où B_o est une valeur maximale caractéristique du champ magnétique et $f\left(\frac{r}{a}\right)$ une fonction de forme qui est nulle au centre du creuset ($r = 0$) et atteint une valeur maximale au niveau des parois ($r = a$).

Dans notre étude, compte tenu de l'évolution du champ magnétique le long de la surface libre du gallium qui présente un méplat très marqué au centre du creuset (cf. figure A2.2), nous utiliserons pour la fonction $f\left(\frac{r}{a}\right)$ l'expression suivante :

$$f\left(\frac{r}{a}\right) \approx \left(\frac{r}{a}\right)^4 \quad (3.7)$$

La valeur de l'exposant 4 dans l'expression de la fonction de forme (3.7) a été choisie arbitrairement dans le but de représenter cet effet de méplat de la forme du champ magnétique au centre du creuset. Cette valeur est sans doute sous-estimée.

3.2.3 Expression de la déformation de la surface libre

La configuration étudiée consiste en un bain axisymétrique cylindrique de métal liquide de hauteur H_o en absence de champ magnétique et contenu dans un creuset de rayon a . Dans le système de coordonnées cylindriques (r, θ, z) , on considère une déformation axisymétrique de la surface libre de faible amplitude $\eta(r, z, t) \ll H_o$. La déformation de la surface est schématisée sur la figure 3.4.

Pour décrire l'évolution de la surface libre on s'appuie sur la théorie des ondes de surface irrotationnelles de faibles amplitudes développée par Lamb ^[47] pour les systèmes cylindriques. Les hypothèses de travail utilisées pour établir le modèle analytique sont décrites dans le paragraphe 3.2.1.

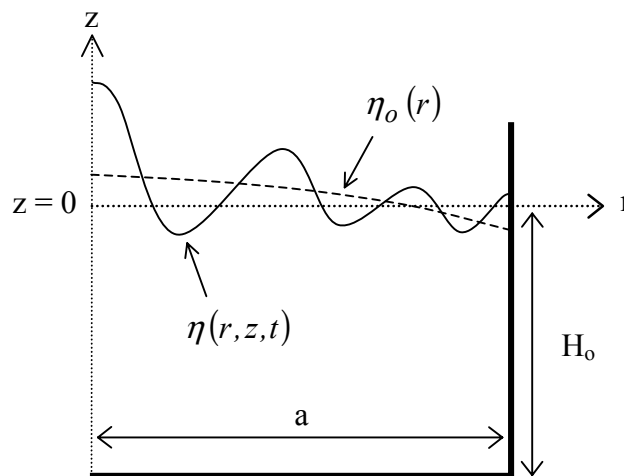


Figure 3.4 : Déformation de la surface libre.

La faible perturbation de surface $\eta(r, z, t)$ peut être exprimée sous la forme d'une série de Fourier-Bessel :

$$\eta(r, t) = \eta_0(r) + \sum_{n=1}^{\infty} a_n(t) J_0(\lambda_n r) \quad (3.8)$$

où $J_0(x)$ est la fonction de Bessel d'ordre zéro et $\lambda_n a$ est le $n^{\text{ième}}$ zéro de $J_0'(x)$.

D'après l'expression (3.8), $\eta(r, z, t)$ peut se décomposer en deux termes :

- un terme indépendant du temps $\eta_0(r)$ qui correspond à l'amplitude du dôme statique,
- une partie oscillante qui est constituée d'une superposition de modes concentriques stationnaires notés $(0, n)$ où n représente le nombre de maxima suivant la direction radiale.

Le champ de vitesse de l'écoulement \vec{u} dérive d'un potentiel scalaire harmonique $\Phi(r, z, t)$ ^[47] tel que $\vec{u} = \vec{\nabla} \cdot \Phi$. L'équation de continuité $\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0$ entraîne que ce potentiel $\Phi(r, z, t)$ doit satisfaire les conditions aux limites qui imposent que les vitesses normales aux parois et au fond du creuset soient nulles. Aussi l'expression du potentiel du champ de vitesse^[47] est

$$\Phi(r, z, t) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n'(t) J_0(\lambda_n r) \frac{ch(\lambda_n(z + H_0))}{\lambda_n sh(\lambda_n H_0)} \quad (3.9)$$

Les équations régissant les mouvements de faible amplitude de la surface libre sont les équations d'Euler linéarisées. L'intégration de ces équations permet d'accéder à l'équation de Bernoulli qui contient le terme supplémentaire de pression électromagnétique. En appliquant la relation de Bernoulli à la surface libre (Σ) du métal, il vient l'équation suivante :

$$\rho \left(\frac{\partial \Phi}{\partial t} \right)_{\Sigma} + \rho g \eta + \delta p + (P_m)_{\Sigma} = c \quad (3.10)$$

$c, \rho, g, \delta p$ et $(P_m)_{\Sigma}$ désignent respectivement une constante, la masse volumique du fluide, l'accélération de la pesanteur, le saut de pression à la surface libre dû à la tension superficielle et la pression magnétique à la surface libre.

La déformation de la surface libre étant supposée petite, la linéarisation de la courbure en un point de la surface permet d'aboutir à l'expression du saut de pression suivante :

$$\delta p = \gamma \nabla_s^2 \eta \quad (3.11)$$

où γ est le coefficient de tension superficielle du fluide et $\nabla_s^2 \eta$ l'opérateur laplacien à la surface libre.

La constante c de l'équation (3.10) peut être déterminée en considérant la condition de conservation du volume global

$$\int_0^a 2\pi r \eta dr = 0 \quad (3.12)$$

et en intégrant l'équation (3.10), dans laquelle on introduit l'expression (3.5) de la pression électromagnétique, entre $r=0$ et $r=a$. On aboutit à

$$c = \frac{2m^2}{a^2} \int_0^a P_m^o r dr \quad (3.13)$$

En introduisant les expressions (3.6),(3.8) et (3.9) dans l'équation de la surface libre (3.10), cette dernière équation peut s'écrire

$$\sum_{n=1}^{\infty} \left(a_n'' \frac{s_n}{g} + a_n (1 + \lambda_n^2 l_c^2) \right) J_o(\lambda_n r) + \eta_o + l_c^2 \nabla_s^2 \eta_o = m^2 h_m g \left(\frac{r}{a} \right) \quad (3.14)$$

où $g \left(\frac{r}{a} \right) = \frac{1}{3} - \left(\frac{r}{a} \right)^4$, $h_m = \frac{B_o^2}{2\mu\rho g}$ est l'échelle typique de la hauteur du dôme électromagnétique (cf. paragraphe 1.2.1c), $l_c^2 = \frac{\gamma}{\rho g}$ est l'échelle gravito-capillaire et

$$s_n = \frac{l}{\lambda_n \tanh(\lambda_n H_o)}.$$

D'après l'expression (1.50) de la fonction de modulation $m^2(t)$, on peut séparer l'équation (3.14) en une partie stationnaire et une partie oscillante.

- Pour la partie stationnaire, nous obtenons :

$$\eta_o + l_c^2 \nabla_s^2 \eta_o = m_o^2 h_m g \left(\frac{r}{a} \right) \quad (3.15)$$

Dans notre étude, l'échelle gravito-capillaire l_c^2 est faible devant le rayon, le second terme de gauche de l'équation (3.15) est négligeable comparé au premier terme. Ainsi une forme approchée de l'expression de la déformation de la surface libre η_o due à l'action de la partie moyenne des forces électromagnétiques est donnée par

$$\eta_o = m_o^2 h_m g \left(\frac{r}{a} \right) \quad (3.16)$$

- Pour la partie dépendante du temps, il vient :

$$\sum_{n=1}^{\infty} \left(a_n'' + a_n \Omega_n^2 \right) J_o(\lambda_n r) = \tilde{m}(t) g h_m \lambda_n \tanh(\lambda_n H_o) g \left(\frac{r}{a} \right) \quad (3.17)$$

avec $\Omega_n^2 = \lambda_n g (1 + l_c^2 \lambda_n^2) \tanh(\lambda_n H_o)$.

Ainsi on introduit la fréquence propre $f_{0,n}$ du mode $(0,n)$ définie par

$$f_{0,n} = \frac{\Omega_n}{2\pi} \quad (3.18)$$

En multipliant l'équation (3.17) par le terme $r J_o(\lambda_k r)$, en intégrant cette équation entre $r=0$ et $r=a$ et en utilisant la propriété d'orthogonalité des fonctions de Bessel on obtient l'équation différentielle suivante pour les coefficients a_n :

$$a_n'' + \Omega_n^2 a_n = \tilde{m}(t) h_m F_n \quad (3.19)$$

où les coefficients F_n sont de la forme

$$F_n = \frac{2 \Omega_n^2}{a^2 J_o^2(\lambda_n a)} \int_0^a r J_o(\lambda_n r) g\left(\frac{r}{a}\right) dr \quad (3.20)$$

L'équation (3.19) peut être facilement résolue en remplaçant l'expression de $\tilde{m}(t)$ par son expression (1.52). La solution pour les coefficients a_n est alors

$$a_n = h_m F_n \left(\frac{2\alpha}{(\Omega_n^2 - \omega_2^2)} \cos \omega_2 t + \frac{\alpha^2}{2(\Omega_n^2 - 4\omega_2^2)} \cos 2\omega_2 t \right) \quad (3.21)$$

Finalement en remplaçant dans l'équation (3.8) les expressions de η_o et a_n par les équations (3.16) et (3.21), il vient l'expression complète de la déformation de la surface libre η :

$$\frac{\eta}{h_m} = m_o^2 g\left(\frac{r}{a}\right) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha F_n}{(\Omega_n^2 - \omega_2^2)} J_o(\lambda_n r) \cos \omega_2 t + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha^2 F_n}{2(\Omega_n^2 - 4\omega_2^2)} J_o(\lambda_n r) \cos 2\omega_2 t \quad (3.22)$$

On remarque que le premier terme de droite de l'équation (3.22) représente la déformation statique de la surface libre tandis que les deuxième et troisième termes correspondent respectivement à des déformations de la surface oscillant aux fréquences f_2 et $2f_2$. L'expression (3.22) montre qu'il existe deux fréquences de résonance possibles survenant lorsque la fréquence de modulation f_2 est égale à $\frac{f_{0,n}}{2}$ ou $f_{0,n}$. La valeur infinie de l'amplitude η près des points de résonance n'est pas réaliste. Cette singularité pourrait être corrigée en introduisant dans la théorie des effets d'amortissement.

3.3 Mesures expérimentales des déformations sans modulation du courant inducteur

La déformation de la surface libre a été mesurée sans modulation du courant inducteur ($\alpha = 0$). La surface libre se présente sous la forme classique d'un dôme statique ^{[26], [29]} dû à l'action de la partie moyenne des forces électromagnétiques \vec{F}_p^o , responsable de la pression électromagnétique dans le métal. L'évolution de l'amplitude des déformations $\eta_o(r=0)$ au centre du creuset en fonction de l'intensité du champ magnétique B_o est présentée sur la figure 3.5. La valeur maximale caractéristique du champ B_o utilisée dans les calculs est la valeur mesurée au centre du creuset et en absence de charge. Son expression en fonction de l'intensité efficace du courant inducteur est donnée par l'équation (2.32).

On trouve que les valeurs expérimentales de $\eta_o(r=0)$ augmentent avec l'intensité du champ magnétique. Pour des valeurs du champ B_o inférieures à 30 mT , les valeurs des amplitudes des déformations mesurées sont en assez bon accord avec les valeurs théoriques obtenues à partir de l'équation (3.16) et qui ont pour expression :

$$\eta_o(r=0) = \frac{B_o^2}{6\mu\rho g} = \frac{h_m}{3} \quad (3.23)$$

Pour des valeurs élevées du champ B_o ($\geq 30\text{ mT}$), une divergence apparaît entre les valeurs mesurées et les valeurs théoriques issues de l'équation (3.23). Cet écart peut s'expliquer en partie par le fait que la valeur du champ B_o , que l'on utilise dans l'expression théorique (3.23), est donnée par l'équation (2.32) et donc ne correspond pas exactement à la valeur du champ magnétique B_o situé à la surface libre et en $r = a$ telle qu'il faudrait introduire dans l'équation 3.23. En raison de l'augmentation du champ magnétique près des coins ("effet de coin"), la valeur caractéristique du champ B_o utilisée pour le calcul théorique est sous estimée. Ceci peut expliquer le fait que les valeurs théoriques des déformations deviennent plus faibles que les valeurs expérimentales quand l'intensité du champ magnétique augmente.

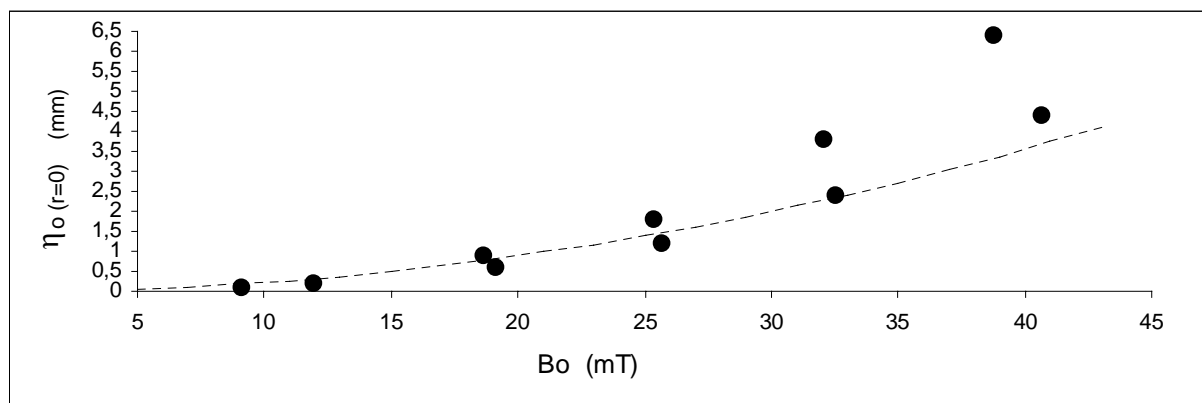


Figure 3.5 : Déformation statique de la surface libre au centre du creuset pour différentes intensités du champ magnétique ($\alpha = 0$); Les valeurs caractéristiques du champ B_o sont déterminées à partir de l'expression (2.32); les pointillés correspondent aux valeurs théoriques obtenues à partir de l'équation (3.23).

3.4 Mesures expérimentales des déformations avec modulation du courant inducteur

La modulation du courant inducteur entraîne une modulation des forces électromagnétiques \vec{F}_p^o susceptible de générer des oscillations à la surface libre du métal. Cette modulation est contrôlée par les paramètres de modulation de la consigne d'entrée du générateur que sont la fréquence de modulation f_2 , le taux de modulation β et la tension moyenne U_{cm} . Dans la gamme des valeurs des paramètres utilisée ici, seules des ondes concentriques ont été observées.

Afin de décrire ces déformations de la surface libre, l'amplitude maximale et la fréquence des déformations sont mesurées dans le paragraphe 3.4.1 en fonction de la fréquence de modulation f_2 . Les mouvements de la surface libre sont analysés à partir d'enregistrements vidéo dans le but d'identifier les différents modes de surfaces excités. Les mesures expérimentales sont comparées avec les valeurs théoriques données par le modèle analytique.

L'influence respective de l'intensité I_{eff} et du taux de modulation α du courant inducteur (contrôlés par les paramètres U_{cm} et β) sur l'amplitude maximale des déformations au centre du creuset est étudiée dans le paragraphe 3.4.2.

3.4.1 Influence de la fréquence de modulation

On fixe les valeurs des paramètres de modulation $U_{cm} = 0,5 V_{eff}$, $\beta = 0,45$ et on fait varier la valeur de la fréquence de modulation f_2 de 1 Hz à 10 Hz.

On rappelle que, d'après l'étude expérimentale exposée dans le paragraphe 2.5 concernant l'influence des paramètres de consigne d'entrée sur les caractéristiques du courant inducteur, il ressort que les valeurs de l'intensité efficace du courant I_{eff} et du taux de modulation α diminuent quand la fréquence de modulation f_2 augmente. Les lois d'évolutions des valeurs de l'intensité du champ magnétique B_o et du taux de modulation α en fonction de f_2 sont données par les équations (A4.2) et (A4.3) de l'annexe 4.

a) Mesure de l'amplitude maximale des déformations

La hauteur des déformations de la surface de gallium a été mesurée au centre et au $\frac{3}{4}$ du rayon du creuset pour plusieurs fréquences de modulation f_2 . L'évolution de l'amplitude maximale en fonction de f_2 est montrée sur la figure 3.6.

Les écarts de mesures d'amplitude entre les expériences réalisées dans les mêmes conditions électriques peuvent s'expliquer par l'oxydation très rapide de la surface libre du gallium qui peut changer de façon significative les conditions hydrodynamiques du milieu. Néanmoins, la figure 3.6 montre clairement l'existence de pics de résonance. Pour chaque pic de résonance, le mode de surface dominant a été identifié (cf. paragraphe 3.4.1c). Il est noté au dessus du pic correspondant sur la figure 3.6.

On note que l'amplitude des déformations est assez élevée compte tenu de la faible intensité du champ magnétique utilisée. L'amplitude maximale la plus élevée est observée pour la fréquence de modulation f_2 proche de 4,8 Hz.

Les amplitudes maximales des déformations mesurées au $\frac{3}{4}$ du rayon du creuset (au bord du creuset) sont faibles ce qui est caractéristique des modes de surface axisymétriques.

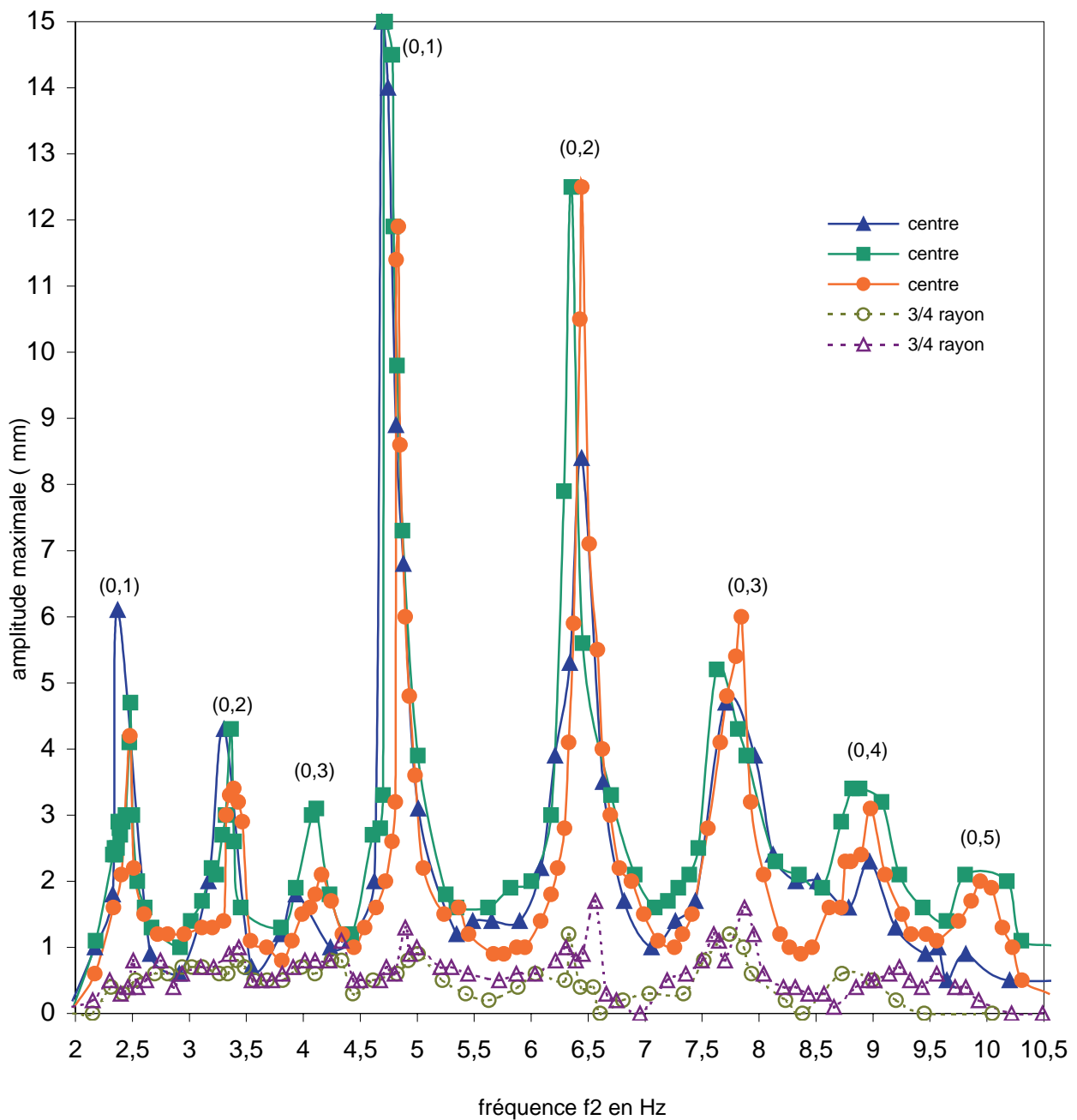


Figure 3.6 : Amplitude maximale des déformations de la surface libre pour différentes fréquences de modulation f_2 ; Les modes de surface $(0,n)$ identifiés à partir d'enregistrements vidéo sont notés au dessus des pics de résonance correspondants; les paramètres de modulation de la consigne d'entrée sont $U_{cm} = 0,5 V_{eff}$ et $\beta = 0,45$.

b) Mesure de la fréquence des déformations

La fréquence des déformations de la surface libre du gallium f_{Σ} a été mesurée au centre du creuset pour plusieurs fréquences de modulation f_2 .

Deux exemples de mesure des fréquences des déformations concernant les pics de résonance situés à $f_2 \approx 2,4 \text{ Hz}$ et $f_2 \approx 4,8 \text{ Hz}$ sont portés sur la figure 3.7. Cette figure représente des copies d'écran d'oscilloscope sur lequel sont enregistrés le courant alternatif inducteur bifréquence et le signal électrique $0 - 12V_{eff}$ mesuré par la pointe de contact. D'après la figure 3.7, bien que les deux pics correspondent au même mode de surface $(0,1)$, on trouve que le premier pic observé situé à $f_2 \approx 2,4 \text{ Hz}$ correspond à une onde de surface qui oscille à la fréquence $2f_2 \approx 4,8 \text{ Hz}$ tandis que le pic le plus élevé observé à la fréquence $f_2 \approx 4,8 \text{ Hz}$ oscille à la fréquence f_2 .

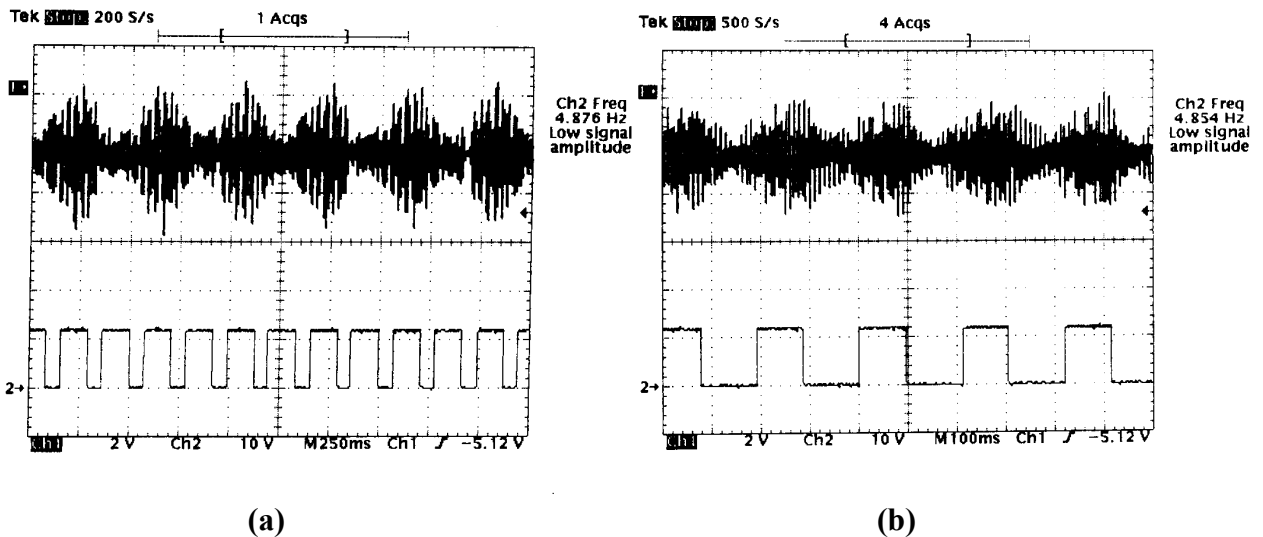


Figure 3.7 : Copies d'écran d'oscilloscope sur lequel sont enregistrés le courant alternatif inducteur modulé par la basse fréquence f_2 (en haut de l'écran ,voie 1) et le signal électrique $0 - 12V_{eff}$ mesuré par la pointe de contact et de fréquence f_{Σ} (en bas de l'écran, voie 2) ; figure (a): pic de résonance situé à $f_2 \approx 2,4 \text{ Hz}$ oscillant à la fréquence $2f_2 \approx 4,8 \text{ Hz}$; figure (b): pic de résonance observé à la fréquence $f_2 \approx 4,8 \text{ Hz}$ et oscillant à la fréquence f_2 ; les paramètres de modulation de la consigne d'entrée sont $U_{cm} = 0,5 V_{eff}$ et $\beta = 0,45$.

L'évolution de la fréquence des déformations mesurée pour chaque pic de résonance en fonction de f_2 est montrée sur la figure 3.8. Suivant la valeur de la fréquence de modulation f_2 , la surface oscille à la fréquence f_2 ou $2f_2$. Un tel comportement s'explique par la forme particulière de la fonction de modulation relative à la partie oscillante des forces électromagnétiques et donnée par l'expression (1.52). Une interprétation de ce comportement de la surface libre sera développée plus en détail dans le paragraphe 3.4.1d.

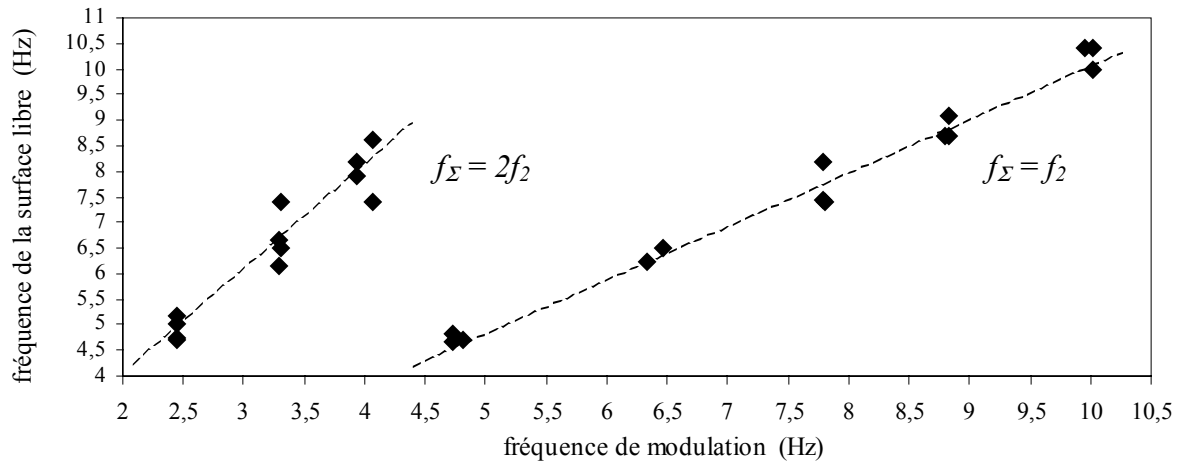


Figure 3.8 : Fréquence des déformations de la surface libre du gallium f_Σ au centre du creuset pour plusieurs fréquences de modulation f_2 ; les traits en pointillés correspondent respectivement aux droites d'équation $f_\Sigma = 2f_2$ et $f_\Sigma = f_2$; les paramètres de modulation de la consigne d'entrée sont $U_{cm} = 0,5 V_{eff}$ et $\beta = 0,45$.

c) Identification des modes de surface

Les différents modes de surface excités par la partie oscillante des forces électromagnétiques ont été identifiés à l'aide de l'enregistrement vidéo des mouvements de la surface libre. Dans la gamme de fréquence de modulation $f_2 = 1-10 \text{ Hz}$, ces modes axisymétriques $(0, n)$ ont 0 et n ($n=1, \dots, 5$) maxima respectivement dans la direction azimutale et radiale. Les modes de surface ainsi identifiés sont notés au dessus des pics de résonance correspondant sur la figure 3.6.

La figure 3.9 montre des photographies de la surface libre du gallium pour différentes fréquences de modulation f_2 . Pour chaque mode, le nombre et la position des maxima concordent avec ceux de la fonction de Bessel $J_0(\lambda_n r)$ qui correspond au mode $(0, n)$. Pour aider la visualisation de ces modes, les fonctions de Bessel sont tracées en fonction de la coordonnée radiale r sur la figure 3.9.

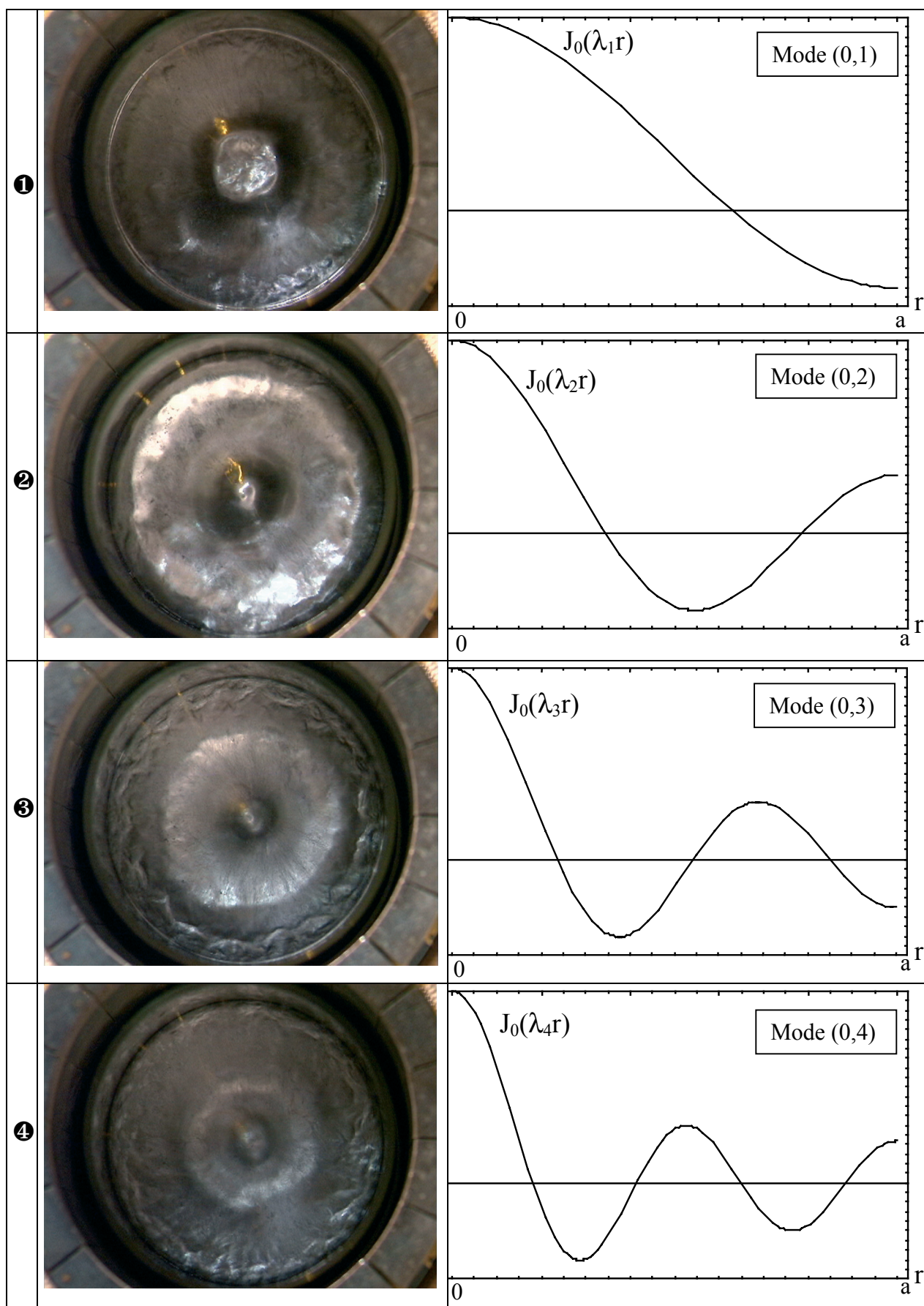


Figure 3.9: Photographies de la surface libre en fonction de f_2 (❶ $f_2=4.7$ Hz, ❷ $f_2=6.4$ Hz, ❸ $f_2=7.8$ Hz, ❹ $f_2=8.9$ Hz) et fonctions de Bessel correspondantes; $U_{cm} = 0,9 V_{eff}$ et $\beta = 0,45$.

d) Comparaison avec le modèle analytique et discussion

Les caractéristiques expérimentales des oscillations de la surface libre sont comparées avec celles prédites par le modèle analytique.

On s'intéresse tout d'abord aux fréquences propres des modes axisymétriques excités. On rappelle que, dans le cas d'un fluide idéal et en supposant que la ligne de contact entre la surface libre du métal et les parois du creuset est libre de tout mouvement, l'expression des fréquences propres théoriques $f_{0,n}$ des modes $(0,n)$ est donnée par l'équation (3.18). Les valeurs des fréquences propres correspondantes sont notées dans le tableau 3.1. On remarque que les valeurs des fréquences propres théoriques sont assez différentes des valeurs expérimentales. L'écart entre ces valeurs augmente avec le nombre n .

Des explications sont données par Douady ^[44] et par Miles ^[48]. Le premier a mené des expériences sur les instabilités de Faraday. Il a lié l'écart entre les valeurs des fréquences propres expérimentales et théoriques à la présence d'un ménisque sur les bords des parois. Un tel ménisque peut produire des oscillations isochrones dont la longueur d'onde est proche de la longueur capillaire l_c .

Sur la figure 3.9, les photographies de la surface libre montrent au niveau des bords du creuset la présence d'ondulations produites par le ménisque, spécialement dans le cas des modes $(0,3)$ et $(0,4)$. Cette observation semble indiquer que lorsque $n \geq 3$, la longueur capillaire du ménisque n'est plus négligeable comparée à la longueur d'onde des oscillations de la surface libre. Par conséquent les conditions aux limites utilisées pour développer la théorie linéaire, en particulier l'hypothèse d'une surface libre toujours perpendiculaire aux parois (cf. équation (3.2)), sont mises en défaut par rapport aux expériences.

Miles ^[48] a montré que le ménisque diminue la fréquence de résonance des modes excités, laquelle peut être approchée par l'expression suivante:

$$(2\pi f_{0,n}^{\Delta})^2 = (2\pi f_{0,n})^2(1 - 2\Delta) \quad (3.24)$$

où $\Delta = \frac{\lambda_n \gamma}{\rho g a} \left(1 + \frac{2\lambda_n H_o}{\sinh(2\lambda_n H_o)} \right)$ est un décrement qui correspond à l'effet du ménisque sur la valeur de la fréquence propre $f_{0,n}^{\Delta}$.

Le tableau 3.1 indique que les fréquences propres $f_{0,n}^{\Delta}$ sont en meilleur accord avec les fréquences expérimentales que $f_{0,n}$. Néanmoins il existe toujours un écart pour $n \geq 3$. Cet écart croît avec n .

Nous avons reporté dans le tableau 3.1 les valeurs des fréquences propres $f_{0,n}^*$ obtenues à partir de l'approximation des fréquences suivante qui ne tient pas compte de l'effet de la tension superficielle :

$$(2\pi f_{0,n}^*)^2 = \lambda_n g \tanh(\lambda_n H_o) \quad (3.25)$$

L'expression (3.25) donne des valeurs de fréquence $f_{0,n}^*$ très proches des fréquences propres expérimentales. Même quand $n \geq 3$, l'écart ne dépasse jamais 1%. Aucune conclusion n'a pu être tirée de cette observation.

L'écart entre les estimations théoriques et les expériences peut s'expliquer par plusieurs facteurs comme par exemple des effets de viscosité, des effets du brassage électromagnétique interne sur la surface libre ou encore la présence d'une couche d'oxydation à la surface du gallium.

mode (0,n)	fréquence propre expérimentale (Hz)	$f_{0,n}$ (Hz) (eq. 3.18)	$f_{0,n}^{\Delta}$ (Hz) (eq. 3.24)	$f_{0,n}^*$ (Hz) (eq. 3.25)
(0,1)	4,75 ± 0,25	4,95	4,76	4,76
(0,2)	6,45 ± 0,15	7,23	6,68	6,44
(0,3)	7,75 ± 0,15	9,65	8,59	7,76
(0,4)	8,95 ± 0,15	12,37	10,58	8,88
(0,5)	9,95 ± 0,25	15,48	12,72	9,87

Tableau 3.1: Comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques des fréquences propres de la surface libre du gallium; les propriétés physiques du gallium utilisées pour les calculs des fréquences sont notées en annexe 1.

Nous avons comparé les amplitudes des déformations prédites par l'équation (3.22) à celles mesurées sur notre installation. Pour le calcul de l'expression théorique des déformations (3.22), on utilise les valeurs des fréquences propres théoriques $f_{0,n}^*$ données par l'équation (3.25). La résolution numérique de ce calcul est détaillée en annexe 4.

La figure 3.10 présente les valeurs théoriques issues de l'équation (3.22) et les mesures expérimentales de l'amplitude maximale des déformations de la surface libre $\eta_{max}(r=0)$ au centre du creuset en fonction de la fréquence de modulation f_2 . On note que les amplitudes théoriques des déformations sont en assez bon accord avec les hauteurs mesurées expérimentalement. L'amplitude mesurée au centre du creuset décroît quand n augmente. Ceci est dû à la conservation du volume initial. L'augmentation du nombre de maxima dans la direction radiale entraîne une diminution de l'amplitude de la déformation située au centre du creuset.

La forme particulière des amplitudes des déformations de la surface libre donnée par l'équation (3.22) permet d'interpréter les deux types de mode d'oscillations axisymétriques observées :

- Le premier type de résonance est caractérisé par une surface libre oscillant à la fréquence $2f_2$. Il survient à la fréquence d'excitation $f_2 \approx \frac{f_{0,n}^*}{2}$ et peut être relié à l'excitation créée par le troisième terme de droite de l'équation (3.22).

- Le second type de résonance est caractérisé par une surface libre oscillant à la fréquence f_2 . Il survient à la fréquence $f_2 \approx f_{0,n}^*$ et correspond au second terme de droite de l'équation (3.22).

Dans le cas du second type de résonance, les pics tant expérimentaux que théoriques sont plus larges que dans le cas du premier type de résonance. On remarque également que les trois premiers modes, respectivement pour $n = 1, 2, 3$, sont observés deux fois : aux fréquences

$f_2 \approx \frac{f_{0,n}^*}{2}$ et $f_2 \approx f_{0,n}^*$. Les pics de résonance de faible amplitude correspondant aux modes $(0,4)$ et $(0,5)$ et survenant aux fréquences d'excitation $f_2 \approx \frac{f_{0,4}^*}{2}$ et $f_2 \approx \frac{f_{0,5}^*}{2}$ n'apparaissent pas sur le tracé. Ils sont "englobés" dans le pic de résonance $(0,1)$ situé à $f_2 \approx 4,8\text{Hz}$ qui possède une amplitude et une largeur assez importantes.

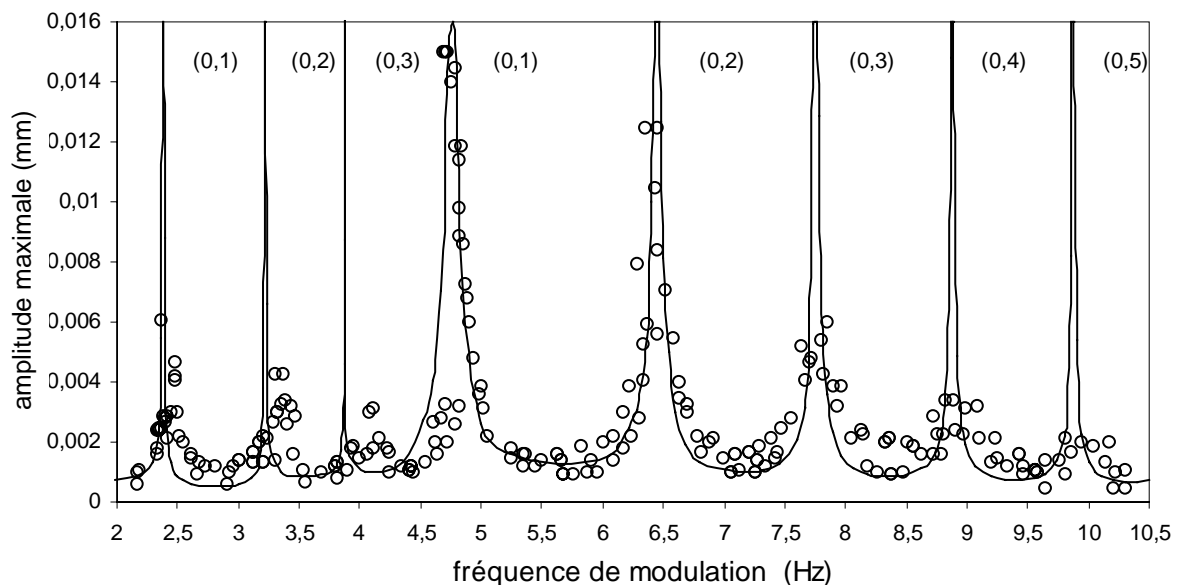


Figure 3.10 : Amplitude maximale des déformations de la surface libre pour différentes fréquences de modulation f_2 ; Les points correspondent aux résultats expérimentaux; la courbe continue représente les résultats théoriques obtenus à partir de l'équation (3.22); les paramètres de la consigne d'entrée sont $U_{cm} = 0,5 V_{eff}$ et $\beta = 0,45$.

3.4.2 Influence de l'intensité et du taux de modulation du courant inducteur

Afin de donner une loi empirique caractérisant l'influence des paramètres électriques I_{eff} et α du courant inducteur sur l'amplitude maximale des déformations η_{max} , on se place à la fréquence de modulation $f_2 \approx f_{0,1}^*$ correspondant au pic de résonance dont la largeur et l'amplitude sont les plus importantes.

Deux séries de mesure sont réalisées en fixant la valeur du taux de modulation β et en faisant varier la valeur de la tension moyenne U_{cm} qui contrôle la valeur de l'intensité efficace I_{eff} du courant inducteur (cf. équation (2.22)). Les mesures des amplitudes maximales des déformations en fonction de I_{eff} sont réalisées au centre et au $\frac{3}{4}$ du rayon du creuset. Elles sont présentées sur la figure 3.11 pour des valeurs du taux de modulation $\beta = 0,2$ et $\beta = 0,45$.

La figure 3.11 montre que l'amplitude maximale des déformations augmente avec l'intensité et le taux de modulation du courant. L'analyse de cette figure permet de déterminer les lois de variation de l'amplitude maximale des déformations suivantes:

$$\text{- à } \beta = 0,2: \quad \eta_{max} \approx 0,07 I_{eff}^{0,9} \text{ au centre du creuset.} \quad (3.26)$$

$$\eta_{max} \approx 8.10^{-4} I_{eff}^{1,4} \text{ au } \frac{3}{4} \text{ du rayon du creuset.} \quad (3.27)$$

$$\text{- à } \beta = 0,45 \quad \eta_{max} \approx 0,23 I_{eff}^{0,8} \text{ au centre du creuset.} \quad (3.28)$$

$$\eta_{max} \approx 1,9.10^{-3} I_{eff}^{1,3} \text{ au } \frac{3}{4} \text{ du rayon du creuset.} \quad (3.29)$$

Ces lois de variation de l'amplitude maximale ne peuvent pas être interprétées à l'aide du modèle analytique développé au paragraphe 3.2. En effet ce modèle est basé sur une théorie linéaire des déformations de faible amplitude avec une variation quadratique en I_{eff}^2 .

Pour la fréquence de modulation $f_2 \approx f_{0,1}^*$ où l'amplitude des déformations est importante au centre du creuset (régime non linéaire), un ordre de grandeur de l'amplitude maximale η_{max} peut être obtenu en équilibrant les effets inertiels supposés prépondérants et les forces électromagnétiques. Le terme inertiel quadratique est supposé de la forme

$$\left| \left(\vec{u} \cdot \vec{\nabla} \right) \vec{u} \right| \approx \frac{\rho}{a} (\omega_2 \eta_{max})^2 \quad (3.30)$$

Les forces électromagnétiques irrotationnelles et modulées en amplitude par la fonction $m^2(t)$ sont telles que

$$\left| \vec{F}_p \right| \approx \alpha \frac{B_o^2}{2\mu a} \quad (3.31)$$

L'équilibre inertie – forces électromagnétiques permet d'obtenir l'ordre de grandeur de η_{max} au centre du creuset suivant:

$$\eta_{max}(r=0) = O(\alpha B_o^2)^{1/2} = O(\alpha^{1/2} I_{eff}) \quad (3.32)$$

La figure 3.11 montre que l'évolution de l'amplitude des déformations mesurée au centre du creuset est en assez bon accord avec la loi de variation linéaire (3.32) de l'amplitude en fonction de l'intensité du courant I_{eff} . Pour les valeurs de I_{eff} élevées ($\geq 400 A_{eff}$), on observe un écart entre l'expérience et la théorie pour les amplitudes correspondant au taux de modulation $\beta = 0,45$. Cet écart peut s'expliquer par le fait que, comme nous l'avons montré dans le paragraphe 2.5.1, la valeur du taux de modulation α du courant décroît quand l'intensité du courant inducteur augmente. Cette diminution de α est d'autant plus importante que la valeur du taux de modulation β est élevée et entraîne, d'après l'équation (3.32), une diminution de l'amplitude $\eta_{max}(r=0)$.

On voit sur la figure 3.11 que l'amplitude des déformations mesurée au $\frac{3}{4}$ du rayon du creuset reste assez faible quand l'intensité du courant inducteur augmente. Ceci confirme le fait que seuls les modes de surface axisymétriques $(0,n)$ sont excités, même aux valeurs de I_{eff} élevées.

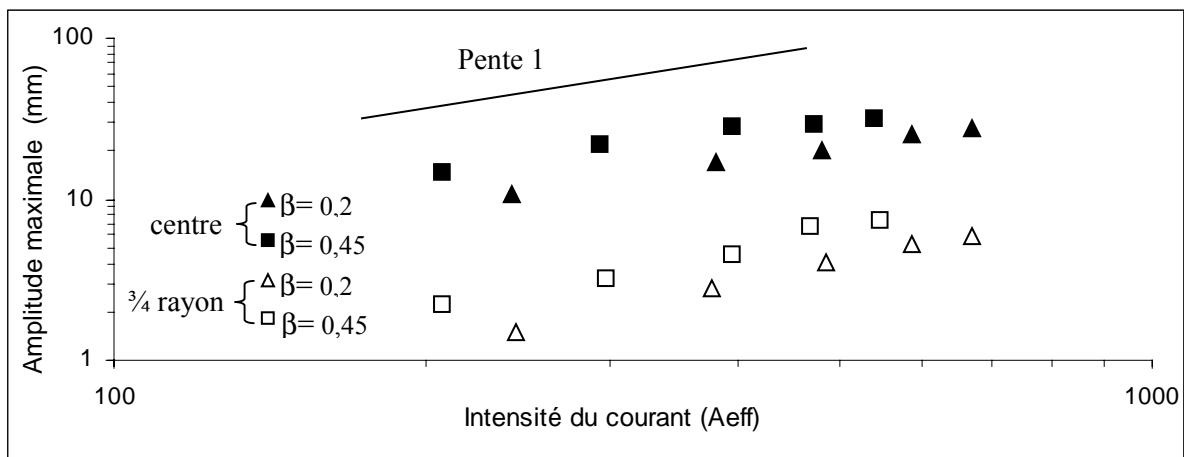


Figure 3.11: Evolution de l'amplitude maximale des déformations de la surface libre correspondant au mode de surface $(0,1)$ pour des valeurs du taux de modulation de la consigne d'entrée $\beta = 0,2$ et $\beta = 0,45$; la fréquence de modulation est $f_2 \approx f_{0,1}^*$.

3.5 Mise au point d'un système de détection de résonance

Les valeurs des fréquences de modulation f_2 pour lesquelles on mesure les amplitudes maximales des déformations des modes de surface $(0,n)$ ne sont pas parfaitement reproductibles. En effet, on observe une variation de $\pm 0,1 Hz$ parmi les valeurs de f_2 mesurées. D'après la forme des pics de résonance portés sur la figure 3.6, et en particulier pour les pics de faible largeur et correspondant aux fortes amplitudes des déformations, un

écart de $\pm 0,1 Hz$ sur les fréquences excitatrices paraît suffisant pour passer à coté de la résonance.

Dans la réaction de transfert que l'on souhaite étudier, le métal est recouvert d'un laitier ce qui exclut tout moyen de mesure de type contact ou optique pour mesurer l'état de la forme de la surface métallique. Aussi, on présente dans ce paragraphe un système de détection de résonance destiné à caractériser l'état de la surface métallique sans contact avec celle-ci. Ce système pourra notamment être utilisé afin de s'assurer que la valeur de la fréquence de modulation f_2 employée correspond bien aux déformations maximales du mode de surface $(0,n)$ obtenues à la résonance.

3.5.1 Principe du système de détection

L'installation de fusion en creuset froid inductif, présentée dans le paragraphe 2.1, est constituée d'un circuit oscillant de type RLC formé par l'ensemble inducteur + creuset froid + charge (cf. figure 2.4). Ce circuit possède une fréquence propre f_1 telle que

$$f_1 = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_t C_a}} \quad (3.33)$$

où L_t et C_a désignent l'inductance totale et la capacité.

A l'aide de la théorie du transformateur multisecondaire ^{[35], [36]} appliquée au cas du creuset froid inductif, l'inductance totale L_t peut être exprimée à partir des inductances de chacun des éléments:

$$L_t = L_l - C_{se}L_{se} - C_c L_c \quad (3.34)$$

où L_l , L_{se} , L_c représentent respectivement les inductances de l'inducteur à vide, des secteurs du creuset froid, de la charge électroconductrice et C_{se} , C_c les coefficients de couplage inducteur - secteurs et inducteur - charge.

Dans l'expression (3.34), le coefficient de couplage C_c et l'inductance L_c de la charge dépendent de paramètres géométriques propres au système d'étude et dépendent de la hauteur h de la charge à l'intérieur de l'inducteur.

D'après les équations (3.33) et (3.34), une variation de la hauteur Δh de la charge entraîne une variation Δf_1 de la fréquence du circuit oscillant, définie par:

$$\Delta f_1 = f_{1max} - f_{1min} \quad (3.35)$$

où f_{1min} et f_{1max} sont les valeurs minimales et maximales de la fréquence f_1 .

Le principe du système de détection de résonance que l'on souhaite mettre en œuvre repose sur le fait que des déformations importantes de la surface libre du métal au centre du creuset engendrent une variation de la fréquence de base f_1 . L'enregistrement en continu de cette

fréquence, mesurée aux bornes de l'inducteur, permet de suivre l'état de la surface du métal. On pourra ainsi déterminer la valeur de la fréquence de modulation f_2 adéquate pour obtenir les amplitudes maximales des déformations de la surface rencontrées à la résonance.

3.5.2 Dispositif de mesure

Le courant inducteur est mesuré avec le capteur de courant inductif décrit au paragraphe 2.3.3. Il est placé autour de l'amenée de l'inducteur.

L'acquisition de la fréquence f_I du courant inducteur s'effectue à l'aide d'un fréquencemètre de type Hewlett-Packard HP 34401A relié au capteur de courant. La fréquence d'échantillonnage est de 20 Hz. Le fréquencemètre est connecté à un micro-ordinateur à partir duquel l'utilisation du logiciel Labview 6 permet l'enregistrement et l'analyse en continu de la fréquence f_I en fonction du temps.

3.5.3 Mesures expérimentales

La configuration de l'installation et le protocole expérimental sont les mêmes que ceux utilisés lors de l'étude des déformations de la surface du gallium décrits au paragraphe 3.1.1. Dans un premier temps, on détermine la faisabilité du procédé en absence de modulation du courant inducteur afin d'analyser l'influence de la déformation du dôme statique sur la variation de fréquence. Dans un deuxième temps, on étudie l'influence des ondes de surfaces créées à la résonance sur la variation Δf_I . Un exemple d'utilisation du dispositif de détection de résonance est présenté en fin de paragraphe.

a) Sans modulation du courant inducteur

En absence de modulation du courant ($\alpha = 0$) et pour une valeur d'intensité du courant inducteur I_{eff} fixée, la valeur de la fréquence f_I mesurée est quasiment constante, on observe une variation de fréquence inférieure à 1 Hz.

La figure 3.12 montre l'évolution de la fréquence f_I mesurée en fonction de l'intensité du courant inducteur. On note que la valeur de la fréquence f_I diminue quand l'intensité du courant augmente, c'est à dire quand l'amplitude du dôme statique de la surface du gallium augmente.

D'après la figure 3.12, une variation de hauteur du dôme de 1,7 mm, correspondant à une augmentation de l'intensité du courant de $I_{eff} = 240 A_{eff}$ à $I_{eff} = 550 A_{eff}$, entraîne une variation de fréquence f_I d'environ 60 Hz. Une telle variation de fréquence sera facilement détectable dans le cas d'un courant inducteur modulé où l'on obtient des déformations de surface d'amplitudes supérieures au centimètre au centre du creuset quand on est à la résonance.

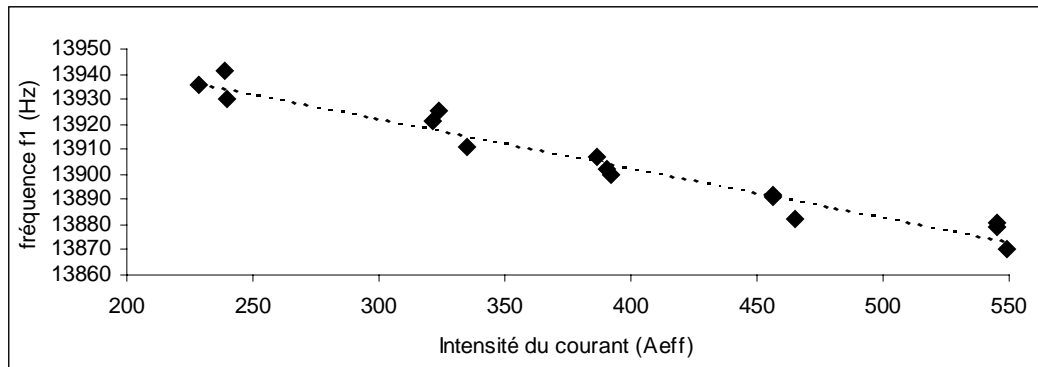


Figure 3.12 : Evolution de la fréquence f_1 du courant inducteur en fonction de l'intensité I_{eff} du courant inducteur non modulé ($\alpha = 0$); l'expérience est réalisée avec du gallium; les hauteurs du dôme statique correspondantes sont portées sur la figure 3.5.

b) Avec modulation du courant inducteur

La figure 3.13 présente l'évolution de la variation de la fréquence Δf_1 en fonction de la fréquence de modulation f_2 mesurée pour les valeurs des paramètres de consigne d'entrée $U_{cm} = 0,5 V_{eff}$, $\beta = 0,45$ et $f_2 > 3,5 \text{ Hz}$.

La figure 3.13 montre clairement l'existence de deux pics de variation de fréquence Δf_1 . Ces deux pics sont obtenus pour des valeurs de fréquence de modulation $f_2 \approx 4,8 \text{ Hz}$ et $f_2 \approx 6,3 \text{ Hz}$ correspondant respectivement aux fréquences propres des modes de surface $(0,1)$ et $(0,2)$ pour lesquels les amplitudes maximales des déformations de la surface sont les plus importantes. Ceci est bien mis en évidence par la figure 3.14, sur laquelle sont superposées les figures 3.6 et 3.13 présentant respectivement les évolutions de l'amplitude η_{max} et de la variation de fréquence Δf_1 en fonction de la fréquence de modulation f_2 . On remarque que les modes de surface de nombre radial $n \geq 3$ ont des amplitudes de déformations trop petites pour engendrer une variation significative de la fréquence f_1 .

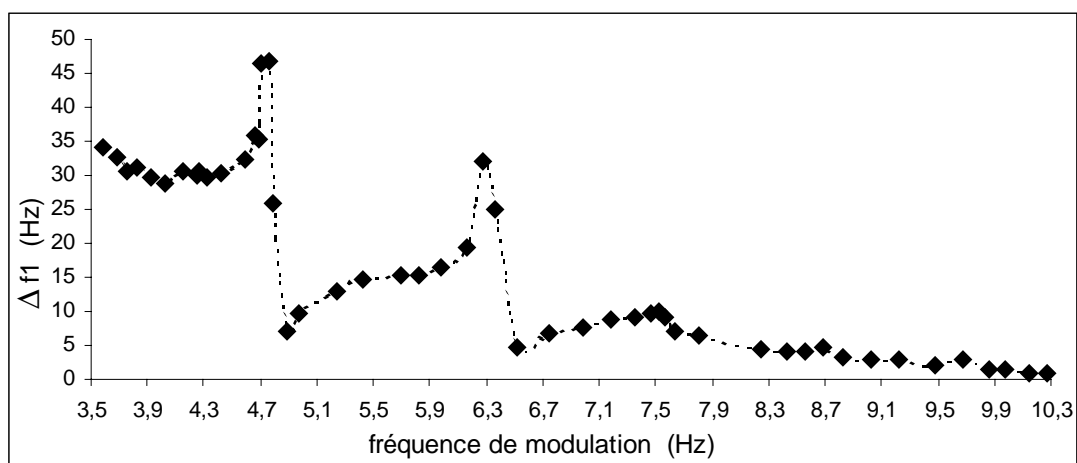


Figure 3.13 : Evolution de la variation de la fréquence Δf_1 en fonction de la fréquence de modulation f_2 pour les valeurs des paramètres de modulation $U_{cm} = 0,5 V_{eff}$, $\beta = 0,45$ et $f_2 > 3,5 \text{ Hz}$.

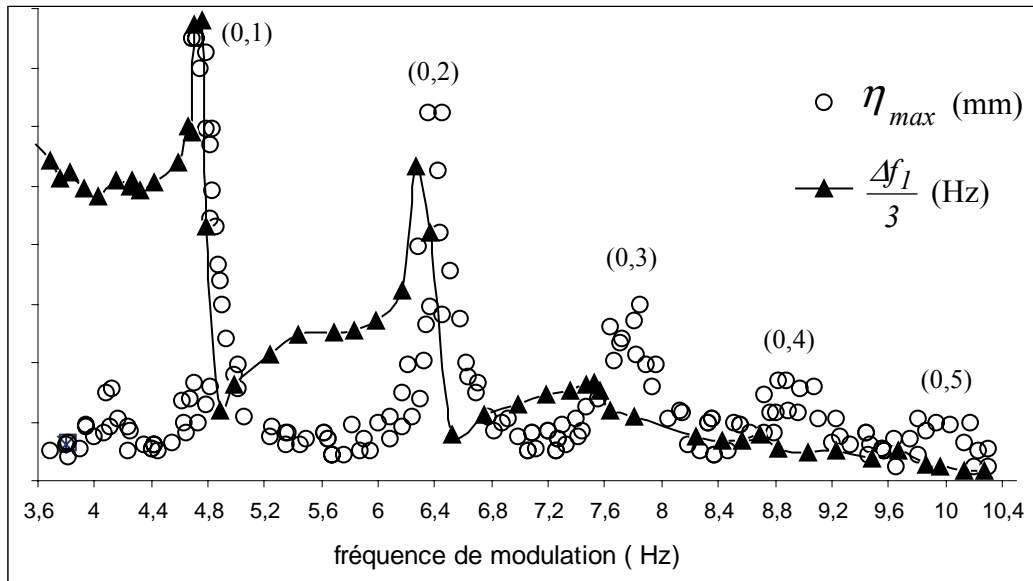


Figure 3.14 : Evolution de l'amplitude maximale η_{max} des déformations de la surface libre au centre du creuset et évolution de la variation de la fréquence Δf_1 en fonction de la fréquence de modulation f_2 ; Les ronds correspondent à η_{max} et les triangles correspondent à $\frac{\Delta f_1}{3}$; Les modes de surface $(0,n)$ identifiés à partir d'enregistrements vidéo sont notés au-dessus des pics de résonance correspondants ; les paramètres de modulation de la consigne d'entrée sont $U_{cm} = 0,5 V_{eff}$ et $\beta = 0,45$.

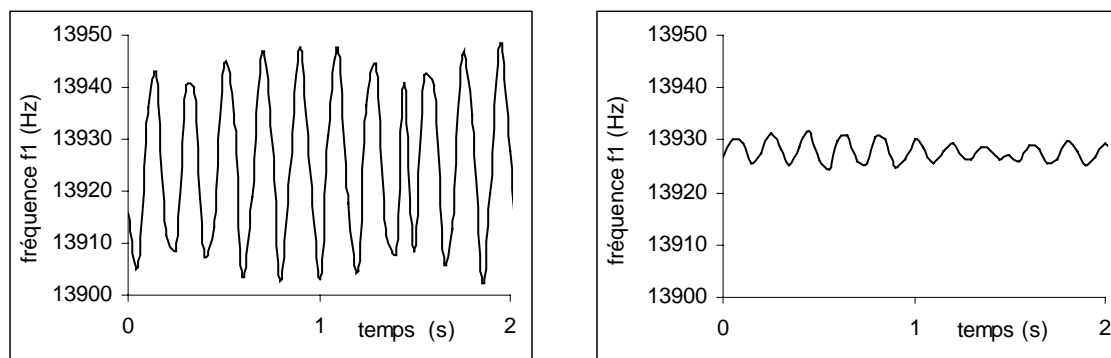
3.5.4 Exemple d'utilisation du dispositif de détection de résonance

Dans notre étude cinétique des transferts de masse entre un métal et un laitier placé en couverture, ce dispositif de détection pourra être utilisé afin de s'assurer que la valeur de la fréquence de modulation f_2 employée correspond à la fréquence de résonance pour laquelle les déformations de la surface libre du métal sont maximales. En effet, on a vu au paragraphe 3.4.2 qu'une légère variation de la valeur de la fréquence de modulation suffit pour passer à côté de la résonance.

La figure 3.15 illustre l'exemple d'une même expérience réalisée avec deux valeurs de fréquence de modulation très proches de la valeur de la fréquence propre du mode de surface $(0,1)$. On s'aperçoit qu'une différence de $0,13 \text{ Hz}$ sur la valeur de la fréquence f_2 entraîne un état de la surface libre différent. Dans ce cas précis, le dispositif représente un bon moyen de détection de la résonance du mode de surface $(0,1)$.

Des améliorations du système de détection sont envisageables. Une étude mériterait d'être réalisée sur la possibilité de relier la fréquence de variation de f_1 à la fréquence des déformations de la surface métallique. En effet l'analyse de la figure 3.15a montre que la fréquence de variation de f_1 correspondante est de l'ordre de 5 Hz . Cette valeur de fréquence est très proche de la valeur de la fréquence des déformations de la surface libre mesurée au paragraphe 3.4.1b pour le mode $(0,1)$ et égale à $4,8 \text{ Hz}$.

On pourrait également envisager d'estimer la hauteur des déformations au centre du creuset à partir de la mesure de Δf_1 . A partir d'une simple mesure de la fréquence du courant inducteur, on serait ainsi capable de déterminer non seulement la fréquence mais aussi l'amplitude des oscillations de la surface du métal.



a) $f_2 = 4,76 \text{ Hz} \Rightarrow$ **résonance**

b) $f_2 = 4,89 \text{ Hz} \Rightarrow$ **on quitte la résonance**

Figure 3.15 : Variation de la fréquence f_1 du courant inducteur pour deux valeurs de fréquence de modulation f_2 très proches de la valeur de la fréquence propre du mode de surface $(0,1)$; les paramètres de modulation sont $U_{cm} = 0,5 V_{eff}$ et $\beta = 0,45$.

3.6 Conclusion sur le chapitre 3

L'étude du comportement hydrodynamique de la surface libre du gallium soumis aux forces électromagnétiques engendrées par un champ magnétique alternatif bifréquence a montré la possibilité d'exciter des modes de surfaces axisymétriques $(0,n)$ à la surface libre du métal liquide.

Les caractéristiques des ondes de surface correspondantes (amplitude maximale, fréquence) ont été déterminées en fonction de la fréquence de modulation, de l'intensité et du taux de modulation du courant inducteur. Il ressort que, même pour des basses valeurs d'intensité du champ magnétique, les amplitudes des déformations de la surface libre sont assez élevées pourvu que l'on se place à la résonance.

Les caractéristiques des ondes de surface peuvent être expliquées par la forme particulière des forces de Lorentz dans une telle configuration électromagnétique. Un modèle analytique permet d'interpréter les oscillations de la surface libre. Une bonne adéquation entre ce modèle et les mesures a été trouvée.

Un système de détection de résonance a été mis en œuvre afin de pouvoir déterminer l'état d'agitation de la surface métallique lorsque celle-ci sera recouverte d'un laitier.

En conclusion, l'utilisation d'un champ magnétique bifréquence a montré son efficacité en terme de niveau d'agitation de la surface libre d'un métal liquide. La phase d'étude ultérieure consiste à déterminer son efficacité à accélérer les transferts de masse entre un métal liquide et un laitier placé en couverture.

CHAPITRE 4

Etude cinétique du transfert de zirconium d'un sel fluoré vers un métal liquide

L'étude cinétique traitée dans ce chapitre s'inscrit dans le cadre du programme de traitement des déchets nucléaires mené par le CEA. Elle concerne le transfert du zirconium, d'un mélange salin fluoré vers un métal liquide réducteur (cf. paragraphe 1.1.2). Le zirconium est utilisé ici comme un simulant des actinides présents dans les produits de fission. Afin de réaliser cette extraction pyrométallurgique, on se propose d'utiliser un four inductif à creuset froid alimenté par un courant alternatif bifréquence pour fondre, brasser les phases métalliques et salines et transférer le zirconium du sel fluoré vers le métal liquide réducteur. L'objectif est d'étudier l'influence de l'agitation interfaciale entre le métal et le sel créée par la modulation du courant inducteur sur la cinétique de transfert de masse entre les deux phases. Pour cela nous nous appuyerons sur l'étude hydrodynamique présentée au chapitre 3 concernant l'influence des paramètres de modulation du courant inducteur sur la déformation de la surface libre du gallium liquide.

La première partie de ce chapitre concerne la mise en œuvre d'un protocole et d'un dispositif expérimentaux appropriés à l'extraction du zirconium d'un mélange salin fluoré vers un métal réducteur. Des études antérieures ont montré que la mise en contact d'un métal liquide avec des sels fluorés à haute température s'accompagne dans certaines conditions de phénomènes pouvant gêner voire empêcher tout transfert entre les deux phases. Aussi, nous décrivons le mode opératoire utilisé afin de supprimer ces phénomènes. Nous présentons également l'enceinte expérimentale et le dispositif de prélèvements d'échantillons métalliques mis au point dans le cadre de cette étude.

La seconde partie du chapitre est consacrée aux résultats des expériences de transfert du zirconium du sel vers le métal. Ces expériences sont réalisées dans un premier temps sans modulation du courant inducteur puis avec modulation. A partir de l'analyse des résultats nous pourrions déterminer les effets du brassage électromagnétique interne, de la température et surtout de la modulation du courant inducteur, responsable de l'agitation interfaciale, sur la cinétique de transfert entre les phases métalliques et salines.

4.1 Mise en œuvre du protocole et du dispositif expérimentaux

Des résultats d'expériences réalisées sur des systèmes d'étude constitués d'un métal liquide et de sels fondus sont d'abord présentés. Au regard de ces résultats, le protocole expérimental permettant la préparation, la fusion et la mise en contact des phases métalliques et salines est décrit. Nous présentons ensuite un dispositif original de prélèvements d'échantillons ainsi que le réacteur expérimental mis au point pour l'étude cinétique. En fin de paragraphe, les

résultats qualitatifs des premiers essais de transfert sont analysés afin de valider le choix du dispositif expérimental adopté.

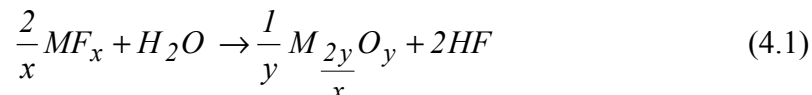
4.1.1 Phénomènes rencontrés lors de la mise en contact d'un métal et de sels fluorés

La mise en contact d'un métal liquide et de sels fluorés à haute température peut provoquer des phénomènes perturbateurs pour l'étude cinétique du transfert d'éléments à l'interface ^{[2], [10], [49]}. Ces phénomènes sont, entre autre, caractérisés par des macroémulsions de métal dans le sel, par la passivation de l'interface ou encore par des problèmes de digestion par le métal de particules métalliques réduites dans le sel.

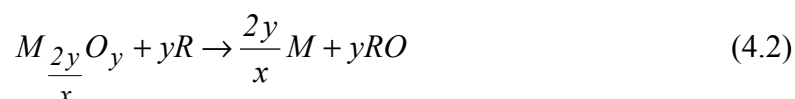
a) Emulsions de métal dans le sel et passivation de l'interface

Dans une étude menée sur la séparation des actinides et des lanthanides dans les déchets nucléaires, Lemort ^[2] a mis en équilibre thermodynamique dans un creuset en graphite un mélange salin fluoré constitué de $\text{LiF-CaF}_2\text{-BaF}_2\text{-ZrF}_4$ et un alliage métallique Mg-Zn-Cu . Il a observé la présence de gouttes de métal de Zn-Cu visibles à l'œil nu dans le sel rendant l'étude cinétique difficile. Il a démontré que la présence d'oxygène sous forme d'oxydes ou d'eau entraîne la formation d'une couche d'oxyde passivante à l'interface métal-sel. Les réactions chimiques mises en jeu lors de ce processus sont les suivantes:

- une pyrohydrolyse du sel MF_x à température élevée pour former des oxydes:



- une réduction des oxydes ainsi formés par le réducteur métallique R et formation de la couche passivante RO :



La rupture de la couche d'oxyde RO au niveau de l'interface provoque la formation de gouttelettes de métal se détachant dans le sel. Aussi, afin d'éliminer ce phénomène de macroémulsion de métal dans le sel, il apparaît indispensable de travailler sous atmosphère neutre et de désoxygéner les phases salines et métalliques avant leur mise en contact. Ce traitement comprenant une désoxydation du métal et une déshydratation des sels est décrit dans le paragraphe 4.1.2.

b) Problème d'extraction d'espèces réduites directement dans le sel

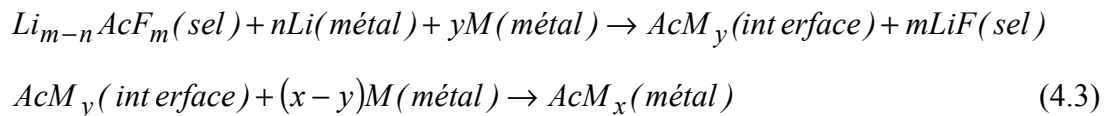
Les résultats de trois études menées sur les transferts d'actinides entre des sels fluorés et un métal liquide réducteur sont exposés. Ils mettent en évidence un problème d'extraction par le métal de composés métalliques formés à l'intérieur de la phase saline.

i) Au cours de son étude menée sur la séparation actinides-lanthanides en milieu fluorure avec comme réducteur le magnésium, Lemort ^[2] a observé qu'en absence d'agitation certains éléments tels que l'uranium ou le zirconium peuvent être réduits directement au sein du sel et former des précipités métalliques.

Il explique ce phénomène de "réduction à distance" par la diffusion possible des éléments réducteurs (magnésium ou électrons) loin de l'interface. En particulier la présence d'une microcouche d'oxyde de magnésium à l'interface pourrait permettre au magnésium métal d'aller réduire les éléments à distance. Ainsi d'après Lemort ^[2], l'absence d'agitation induit une réduction des éléments directement au sein du sel. Il préconise donc d'agiter l'interface afin de limiter au maximum la formation de composés métalliques dans le sel. Dans l'hypothèse de la formation d'une couche d'oxyde à l'interface, l'agitation de l'interface permettrait de casser cette couche passivante.

ii) La réduction des éléments directement dans le sel a également été observé par Moriyama et col. ^[10]. Ils ont étudié l'extraction par voie pyrochimique sous atmosphère neutre des actinides en milieu fluorure LiF-BeF₂ à 823-973 K en utilisant du bismuth liquide comme solvant métallique et du lithium comme métal réducteur. Ils ont montré que la plupart des actinides se retrouvent à l'interface sous forme de composés intermétalliques. Ces composés, formés par les espèces réduites dans le sel et le solvant métallique sont présents au dessus de l'interface dans une couche de sel de couleur sombre de quelques millimètres d'épaisseur.

Moriyama et col ^[10] proposent le mécanisme réactionnel suivant pour décrire l'extraction d'un actinide *Ac* depuis un sel fluoré par un métal réducteur, ici le lithium *Li* :



où $Li_{m-n}AcF_m(sel)$ représente le complexe formé par les actinides avec le solvant de la phase saline, $AcM_y(int\ erface)$ le complexe intermétallique présent à l'interface et *M* le solvant métallique.

L'extraction se déroule ainsi en deux étapes: une étape de réduction dans le sel et de formation de composés intermétalliques suivie d'une étape de transfert de ces composés du sel vers le métal.

D'après Moriyama et col ^[10], ce problème de digestion des composés intermétalliques peut provenir d'une cinétique lente de dissolution des composés dans le métal. Des expériences réalisées à différentes températures ont révélé que la cinétique de réduction des actinides dépend essentiellement de la température et de la composition du sel mais qu'elle varie peu avec la concentration initiale en réducteur. Ils en concluent que l'extraction des actinides par le lithium est limitée par le transfert de masse à l'interface et appliquent le modèle classique de la couche limite pour calculer des coefficients de transferts dont les valeurs sont comprises entre 10^{-6} et $10^{-5} m.s^{-1}$.

Ce résultat est en contradiction avec celui obtenu par Lemort ^[2]. A partir de la valeur des énergies d'activation calculées pour différentes températures expérimentales et en observant une indépendance de la cinétique vis à vis de l'agitation du milieu, Lemort ^[2] conclut que la cinétique de transfert des actinides par le magnésium est limitée par la réaction chimique, ce qui est assez rare dans les extractions pyrométallurgiques.

Quoiqu'il en soit, les études menées par Lemort ^[2] et Moriyama et col ^[10] montrent que l'extraction des actinides en milieu fluorure par un métal réducteur fait apparaître un problème de transfert de composés métalliques formés dans le sel vers le métal. Ces problèmes rejoignent ceux traités par Jouault ^[49] qui a étudié la digestion de particules métalliques d'un sel fluoré vers un métal liquide.

iii) Jouault ^[49] a étudié le transfert sous argon de particules métalliques d'un sel fluoré LiF-CaF₂ vers un métal liquide de nature différente en fonction des expériences. Il apparaît que les particules métalliques décantent dès la fusion du sel et s'empilent à l'interface sel - métal pour former une couche noire, signe d'une non-digestion des particules dans le métal. La présence d'oxydes à la surface des particules et du métal peut expliquer ce problème de non-digestion en empêchant le contact particule-métal.

Jouault ^[49] montre que la digestion sous argon est possible lorsque les particules à extraire forment des composés intermétalliques avec le solvant métallique. Dans ce cas, les barrières formées par les oxydes peuvent être surmontées pour établir le contact. Le passage des particules dans le métal est alors gouverné par le mouillage dans le système particule-métal-sel. Dès lors l'agitation de l'interface joue un rôle primordial dans la cinétique d'extraction des particules car elle permet de déplacer la ligne triple particule-métal-sel le long de la particule. Jouault ^[49] conclut que les amplitudes des déformations de l'interface doivent être les plus grandes possibles pour obtenir une digestion rapide.

c) Conclusions

Il ressort de ces études menées sur l'extraction des actinides en milieu fluorure :

- la nécessité d'éliminer la présence d'oxygène lors des expériences de transfert afin d'éviter la formation de macroémulsions dans le métal et de couche d'oxyde passivante au niveau de l'interface métal – sel.
- la possible réduction des actinides directement dans le sel pour former des composés métalliques, suivie d'une étape de digestion à travers l'interface de ces composés dans le métal.
- le rôle déterminant de l'agitation interfaciale dans le processus de transfert des actinides des sel fluorés vers le métal bien que le mécanisme de réduction des actinides ne soit pas clairement établi.

4.1.2 Méthodes de préparation des sels et de l'alliage métallique

Les résultats des travaux menés par Lemort ^[2] et des essais préliminaires de fusion et de mise en contact des sels et du métal dans l'installation expérimentale décrite dans le paragraphe 4.1.4 ont montré la nécessité de préparer les phases métalliques et salines avant leur mise en contact. Cette préparation remplit les fonctions suivantes :

- l'élimination de l'oxygène dans le métal et les sels
- l'élaboration à partir des composés disponibles dans le commerce des eutectiques métalliques et salins dont l'utilisation permet de faciliter le protocole expérimental du fait de leur basse température de fusion, respectivement de 565 °C et 672 °C.
- le conditionnement du métal et du sel adapté au système de coulée présenté au paragraphe 4.1.3.

Nous allons décrire les méthodes de préparation des différents constituants de la réaction de transfert étudiée, à savoir l'alliage métallique, le solvant salin et le sel de tétrafluorure de zirconium.

a) Préparation de l'alliage métallique

L'alliage métallique constitué d'aluminium à 70% et de cuivre à 30% en masse est élaboré à partir de berlingots de cuivre (99,97%, $O_2=10$ ppm max) et d'aluminium pur (99,9999%).

On place les échantillons métalliques, constitués de 143 g d'Al et 61 g de Cu, dans un creuset froid inductif de type poche. L'utilisation du chauffage par induction permet de fondre sans contact l'alliage métallique et de l'homogénéiser par brassage électromagnétique. Une fois fondu, l'alliage est coulé dans une lingotière afin d'obtenir un lingot cylindrique de diamètre 48 mm et de hauteur 50 mm adapté au dispositif de fusion et de mise en contact présenté au paragraphe 4.1.3. Chaque expérience de transfert nécessite la préparation de six lingots d'eutectique Al-Cu. Après refroidissement les lingots sont meulés pour éliminer les oxydes de surface.

Malgré ces précautions, on observe la formation d'une peau d'oxyde à la surface du métal liquide avant la mise en contact avec le sel. Aussi on utilise un système de filtration, décrit au paragraphe 4.1.3, qui permet de couler le métal dans le sel en retenant les oxydes de surface.

b) Préparation du solvant salin

Le solvant salin est un sel de fluorures $LiF-CaF_2-MgF_2$ de composition eutectique 72-11-17% molaire. L'eutectique salin est élaboré par chauffage inductif en plaçant dans un creuset graphite les sels de fluorures présents sous forme de poudre : on utilise pour chaque préparation 172,7 g de LiF (99,5%), 79,4 g de CaF_2 (99,95%) et 97,9 g de MgF_2 (98%).

L'action du champ magnétique se traduit par le chauffage par effet Joule du creuset en graphite ce qui permet de fondre les sels. Après fusion et refroidissement des sels sous atmosphère contrôlée d'argon, l'eutectique salin se présente sous la forme d'un lingot blanc solide. Ce lingot étant très résistant, on utilise une presse hydraulique afin de le broyer en petits morceaux mieux adaptés au dispositif de coulée présenté au paragraphe 4.1.3. Les morceaux de sels sont ensuite placés pendant deux heures dans une étuve à 160 °C afin de les déshydrater pour éliminer la présence d'eau responsable des phénomènes de macroémulsion de métal dans le sel.

c) Déshydratation chimique du tétrafluorure de zirconium

Le tétrafluorure de zirconium est un sel très hydrophile. Lemort^[2] a montré que le sel vendu dans le commerce de pureté 98% contenait 2,7 moles d'eau pour une mole de fluorure. Une simple déshydratation thermique comme celle utilisée dans le cas de l'eutectique salin n'est pas suffisante pour éliminer la totalité de l'oxygène présent dans ce fluorure. Par conséquent on utilise un procédé de déshydratation chimique mis au point par Lemort^[2]. Ce procédé utilise un agent fluorant, le bifluorure d'ammonium NH_4FHF . La réaction chimique ainsi que le dispositif expérimental de déshydratation correspondant sont décrits en annexe 5.

En introduisant une masse de 4 g de $ZrF_4(H_2O)_{2,7}$ et une quantité de bifluorure d'ammonium en excès égale à deux fois la stœchiométrie de réaction, Lemort^[2] a montré que la réaction

aboutissait à la formation de ZrF_4 pur. Nous avons appliqué cette procédure en introduisant à chaque déshydratation les quantités de $ZrF_4(H_2O)_{2,7}$ et d'agent fluorant indiquées dans le tableau 4.1. Ces quantités correspondent au volume maximal que peut contenir le creuset de déshydratation.

Il est à noter qu'une seule expérience de déshydratation ne suffit pas à fournir la quantité de ZrF_4 pur nécessaire pour réaliser une réaction de transfert. De ce fait plusieurs déshydratations successives sont réalisées et le produit final, noté Pf, est conservé en boîte à gants sous atmosphère d'argon.

Composé	$ZrF_4(H_2O)_{2,7}$	NH_4FHF	H_2O perdue	Produit final Pf	Zr
Masse	30g	46,2g	6,7g	40 ↔ 47g	0,26 ↔ 0,31 g.g ⁻¹ Pf

Tableau 4.1 : Masse des réactifs et des produits obtenus au cours d'une déshydratation.

A la fin de chaque déshydratation la présence de poudre blanche en surface du produit final déshydraté indique que la totalité de l'agent fluorant n'a pas réagi. Ceci est confirmé par les pesées de fin d'expérience qui montrent que la masse de produit final obtenu après déshydratation est supérieure à la masse de sel introduite initialement. Ce produit est constitué de ZrF_4 pur plus une quantité d'agent fluorant n'ayant pas réagi qui varie en fonction des expériences de déshydratation. Ainsi on ne peut pas connaître précisément la proportion de ZrF_4 pur présent dans le produit final. En considérant que la réaction de déshydratation a été totale, on peut toutefois estimer la masse de zirconium présent dans le produit final comme indiqué dans le tableau 4.1.

4.1.3 Dispositif de fusion et de mise en contact des phases salines et métalliques

Avant leur mise en contact, les phases salines et métalliques sont fondues séparément. Le dispositif expérimental utilisé pour fondre et mettre en contact les deux phases est représenté sur la figure 4.1. Il est constitué de deux creusets en graphite à grain fin de type "Nuance ATJ" dont les caractéristiques géométriques sont notées dans le tableau 4.2. Une photographie de ces creusets est présentée sur la figure 4.2.

	diamètre intérieur (mm)	hauteur (mm)	épaisseur (mm)
creuset intérieur	50	190	5
creuset extérieur	90	130	5

Tableau 4.2 : Caractéristiques géométriques des creusets en graphite.

Le creuset intérieur contient les lingots d'alliage Al-Cu. Il est percé d'un orifice de 6 mm de diamètre qui est obstrué par la partie conique du creuset extérieur. Il est fermé par un bouchon en graphite sur lequel est fixé un bras en acier permettant l'escamotage du creuset. Le creuset extérieur contient le mélange salin eutectique et le produit final Pf contenant ZrF_4 .

La température dans le métal et dans le sel est suivie au moyen de deux thermocouples chromel-alumel de type K. Ces thermocouples sont protégés par un gaine en alumine et sont reliés à une centrale d'acquisition de type Fluke (modèle 2640A) qui enregistre les températures mesurées dans les phases métalliques et salines. Les thermocouples sont solidaires du bras d'escamotage afin de pouvoir les enlever après la mise en contact des sels et du métal.

Le chauffage par effet Joule de l'alliage métallique et des creusets en graphite sous l'effet du champ magnétique permet de fondre les sels en contact avec les parois des creusets en graphite. Une fois le métal et les sels fondus, pour des températures respectivement supérieures à 565°C et 672°C , on procède à l'escamotage du creuset intérieur suivant les mouvements [A] et [B] représentés sur la figure 4.1. A l'aide du bras d'escamotage le creuset intérieur est soulevé [A] ce qui permet une coulée rapide du métal dans le sel. La peau d'oxyde présente à la surface du métal reste piégée dans le creuset intérieur. L'ensemble creuset intérieur + thermocouples est ensuite escamoté [B]. L'instant à partir duquel le creuset intérieur est soulevé est pris comme le temps zéro pour l'étude cinétique de transfert. A partir de cet instant, on peut amener au dessus du bain le dispositif de prélèvements d'échantillons présenté au paragraphe 4.1.4a.

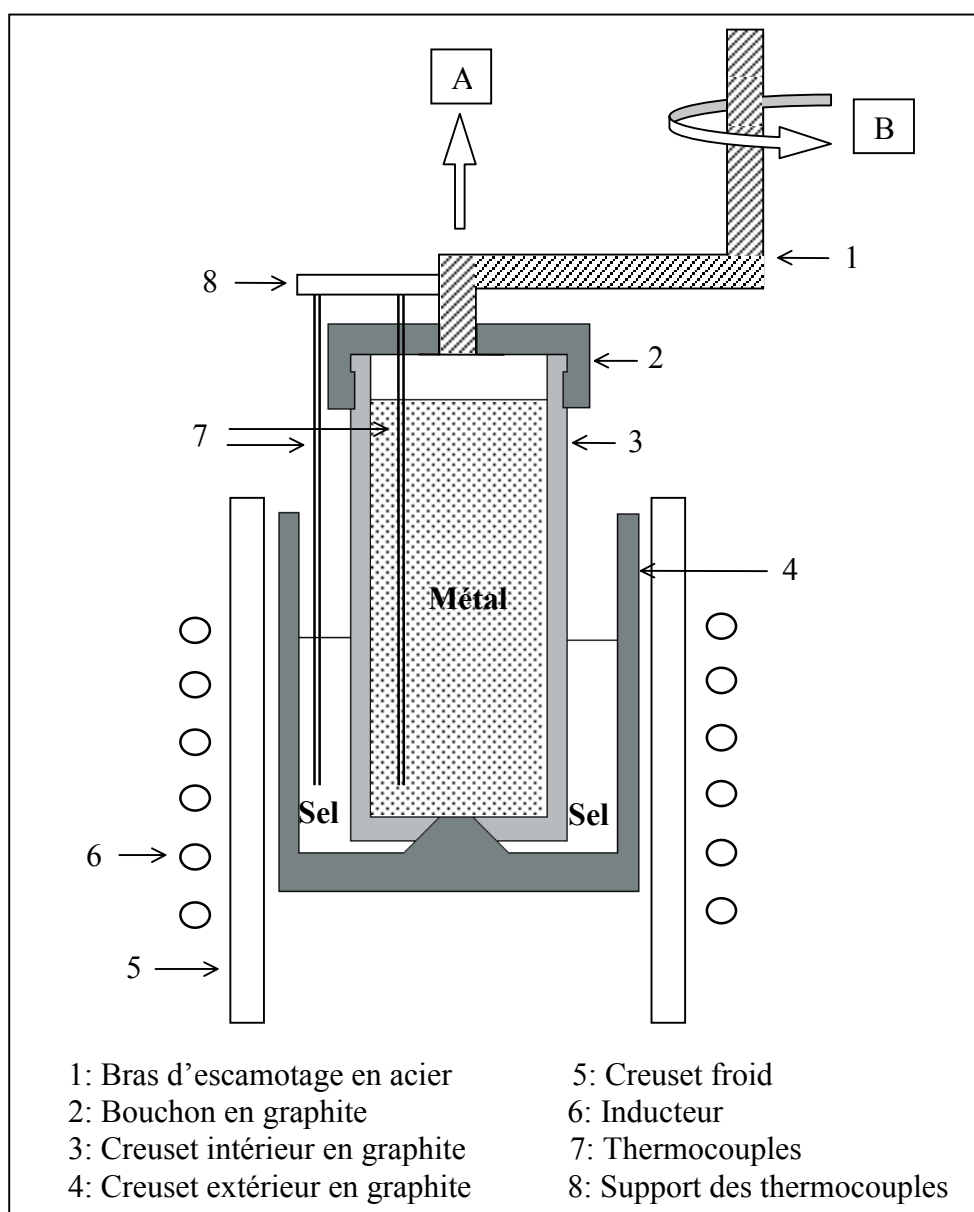


Figure 4.1 : Schéma du dispositif de fusion et de mise en contact des phases métalliques et salines; [A] et [B] correspondent respectivement aux mouvements de translation et de rotation donnés au bras d'escamotage.

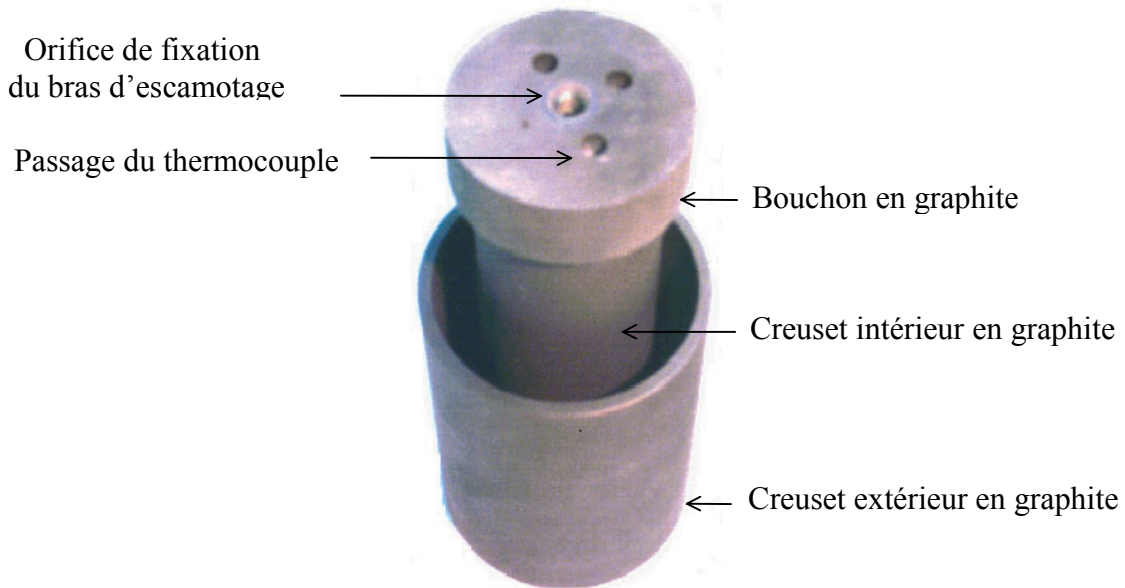


Figure 4.2 : Photographie du système de creusets en graphite.

4.1.4 Dispositif expérimental et mode opératoire

L'étude cinétique a nécessité la mise en œuvre d'un système original de prélèvements d'échantillons et la conception d'un nouveau réacteur d'étude adapté. On se propose dans ce paragraphe de décrire le dispositif expérimental utilisé ainsi que le mode opératoire observé lors des expériences de transfert.

a) Système de prélèvements des échantillons métalliques

On souhaite étudier la cinétique de transfert du zirconium de la phase saline vers la phase métallique en suivant la concentration de zirconium dans le métal à différents instants. Pour ce faire, un système automatisé de prélèvements a dû être mis au point car les dispositifs déjà existants n'étaient pas adaptés à nos conditions expérimentales. Les principales difficultés rencontrées lors de la conception du système de prélèvements sont :

- une température de l'atmosphère d'argon élevée pouvant monter jusqu'à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- la présence du champ magnétique.
- le manque de place à l'intérieur du réacteur.

La figure 4.3 représente une photographie du dispositif de prélèvements démonté et monté. Le schéma de principe du système permettant de réaliser dix prélèvements est illustré sur la figure 4.4.

Le système de prélèvements est constitué d'un carrousel en aluminium doté de dix tiges en acier inox. Ces tiges sont déplacées à l'aide d'un vérin à chariot pneumatique et rendues solidaires de celui-ci grâce à une ventouse. La vitesse de déplacement du vérin et le fonctionnement de la ventouse peuvent être contrôlés de l'extérieur de l'enceinte à partir d'un boîtier de commande. Des godets de prélèvements en acier inox sont soudés au bout de chaque tige. Ces godets sont cylindriques et permettent de recueillir jusqu'à 3 g de métal. Une

durée d'immersion du godet de six secondes dans la phase métallique est suffisante pour le remplir entièrement de métal.

Il arrive que des prélèvements ne contiennent pas de métal mais uniquement du sel. Ce phénomène est assez rare et a été observé en début d'expérience. Il peut s'expliquer par le fait qu'en traversant la couche de sel, les godets de prélèvements se remplissent de sel qui se fige instantanément au contact des parois froides des godets. Au temps longs les godets situés au dessus de la charge ont été chauffés par le rayonnement thermique de la charge ce qui empêche un tel phénomène.

Après chaque prélèvement, les tiges remontent en position haute et viennent buter sur une microvalve qui arrête le fonctionnement de la ventouse. On tourne alors le carrousel de 36° afin de fixer une nouvelle tige sur la ventouse. L'objectif est d'effectuer dix prélèvements par expérience. Les tiges sont indexées à l'aide de vis à billes de sorte que les prélèvements sont toujours réalisés au même endroit dans le métal. En fin d'expérience la quantité totale de métal ainsi prélevée n'excède pas 3 % de la masse de métal initiale.

La température dans le métal est suivie au moyen d'un thermocouple chromel-alumel de type K protégé par une gaine en alumine. Ce thermocouple est fixé sur la paroi du carrousel et pénètre à l'intérieur du métal lorsque le dispositif de prélèvements est présenté au dessus du bain métallique. L'évolution de la température, mesurée dans le métal à une distance de 3 cm de l'interface métal-sel, est enregistrée sur une centrale d'acquisition de type Fluke connectée au thermocouple.

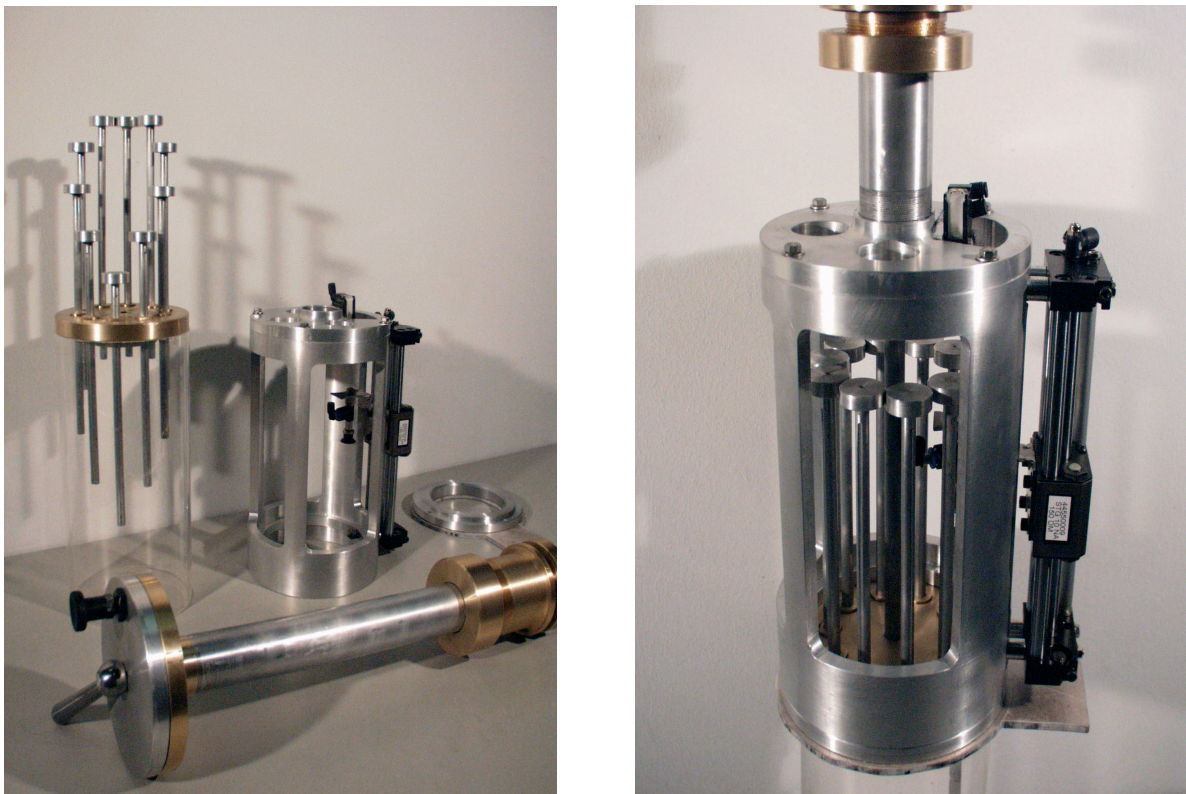


Figure 4.3 : Photographies du carrousel de prélèvements démonté et monté.

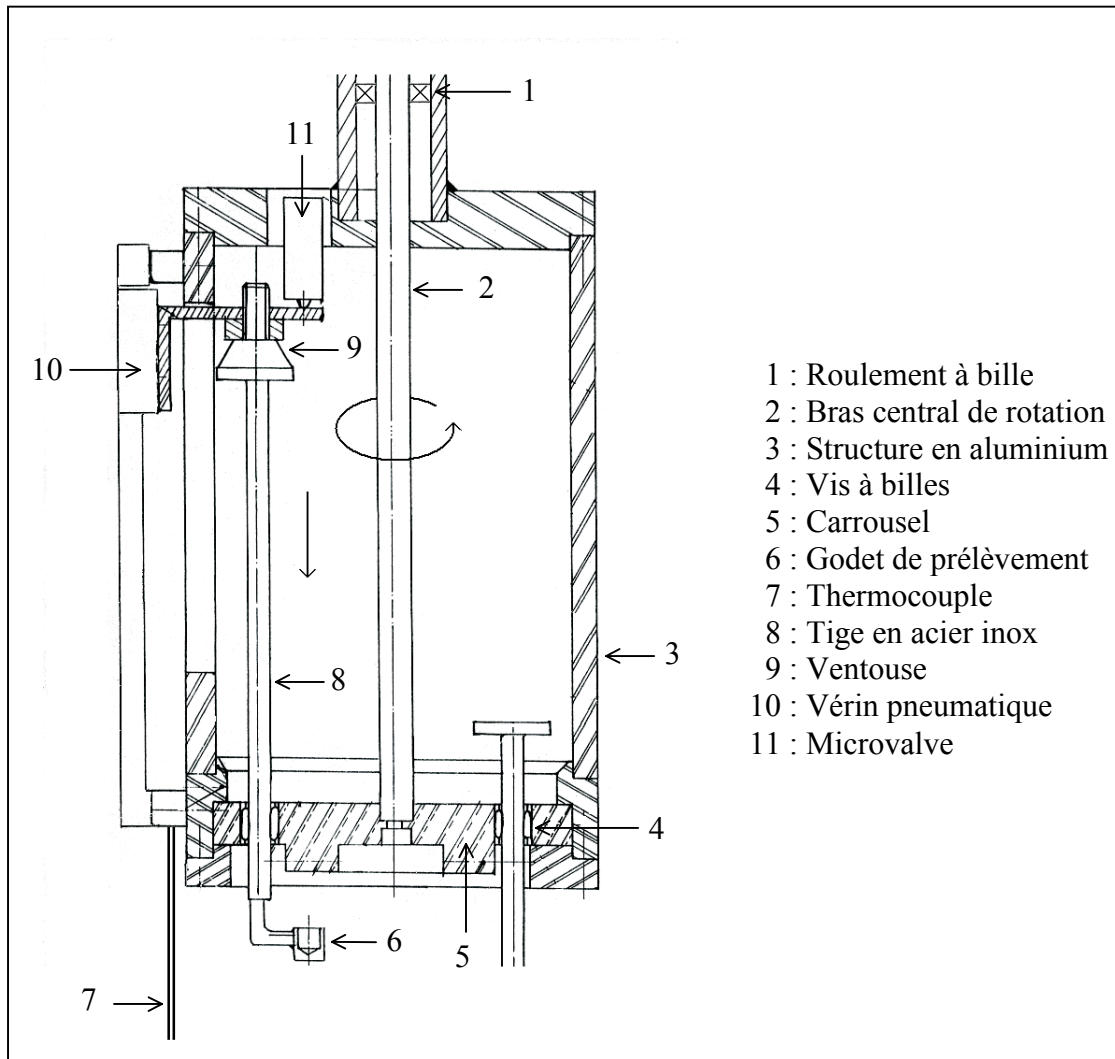


Figure 4.4 : Schéma de principe du système de prélèvements.

b) Réacteur d'étude

Une vue du réacteur expérimental utilisé lors des expériences de transfert est montrée sur la figure 4.5. Un schéma simplifié du réacteur d'étude est présenté sur la figure 4.6.

Le corps de l'enceinte est un tube en acier inox 304 L, de 670 mm de longueur intérieure, de 610 mm de diamètre extérieur et d'épaisseur 4 mm. Il est étanche et permet un travail sous gaz neutre.

Le réacteur a été conçu de façon à pouvoir réaliser entre autre:

- le chargement des sels dans le creuset graphite sous atmosphère d'argon au moyen de gants intégrés à l'enceinte.
- l'escamotage du dispositif de fusion des deux phases.
- la mise en contact à un instant connu des sels et du métal fondus.
- la mise en place du dispositif de prélèvement au dessus du creuset froid.

Le réacteur est constitué des éléments suivants :

- un fond bombé de 610 mm de diamètre et d'épaisseur 3 mm traversé par deux piquages correspondant aux passages étanches des amenées de courant et de la tuyauterie de pompage.
- une porte en tôle usinée avec gorge de joint et articulée par une charnière, l'étanchéité étant assurée par un joint en viton et des griffes.
- un châssis mécano-soudé en tube acier équipé de pieds de réglage.
- une platine intérieure en acier destinée à supporter les creusets en graphite lors du chargement des sels.
- deux ronds de gants soudés à la porte, dotés de gants en caoutchouc et de tapes de fermeture escamotables.
- trois hublots de visualisation destinés à surveiller les étapes de chargement des sels, de fusion et de mise en contact des deux phases et les prélèvements.
- de nombreux passages étanches correspondant aux systèmes de prélèvements et d'escamotage, aux connexions des thermocouples ainsi qu'aux systèmes de refroidissement de l'inducteur et du creuset froid.
- une soupape de sécurité fonctionnant par ressorts tarés pour une surpression de 1 bar .

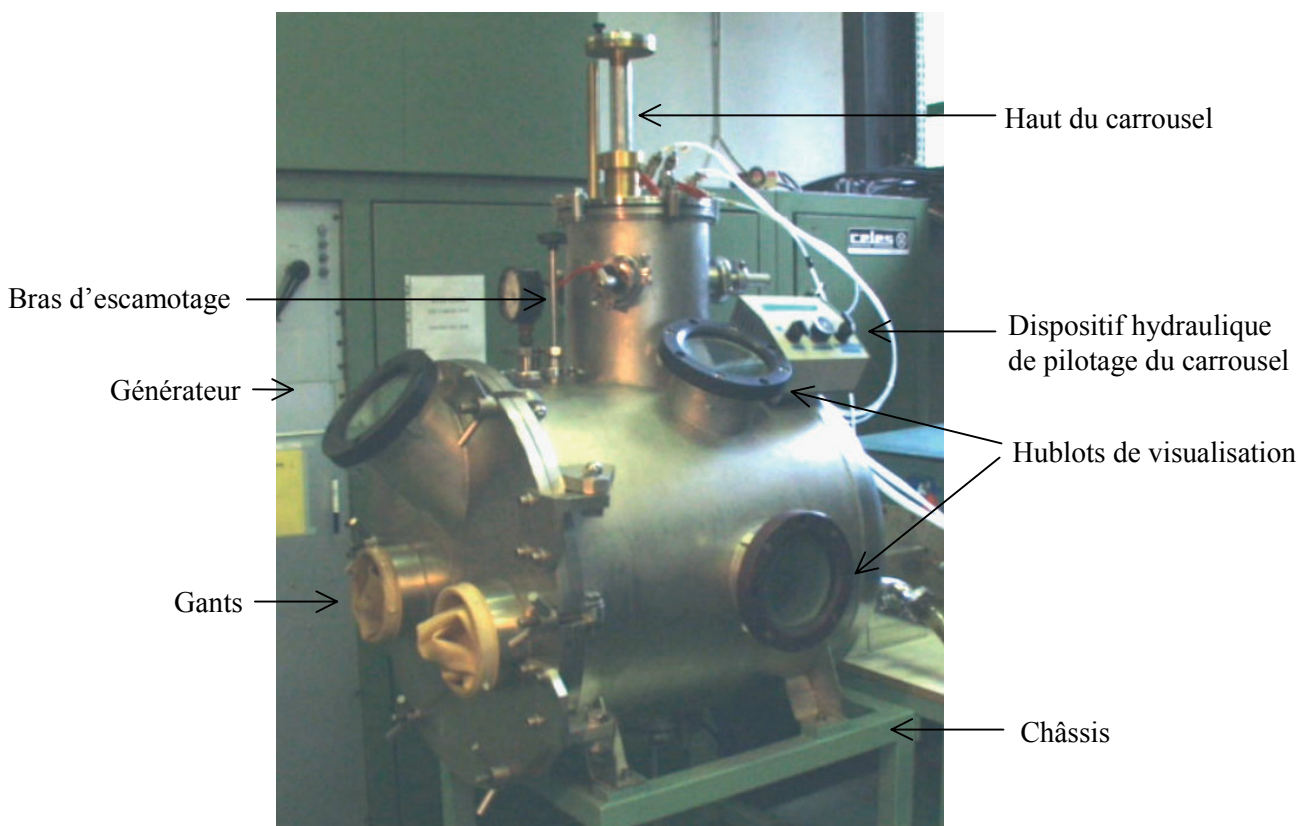


Figure 4.5 : Vue du réacteur expérimental.

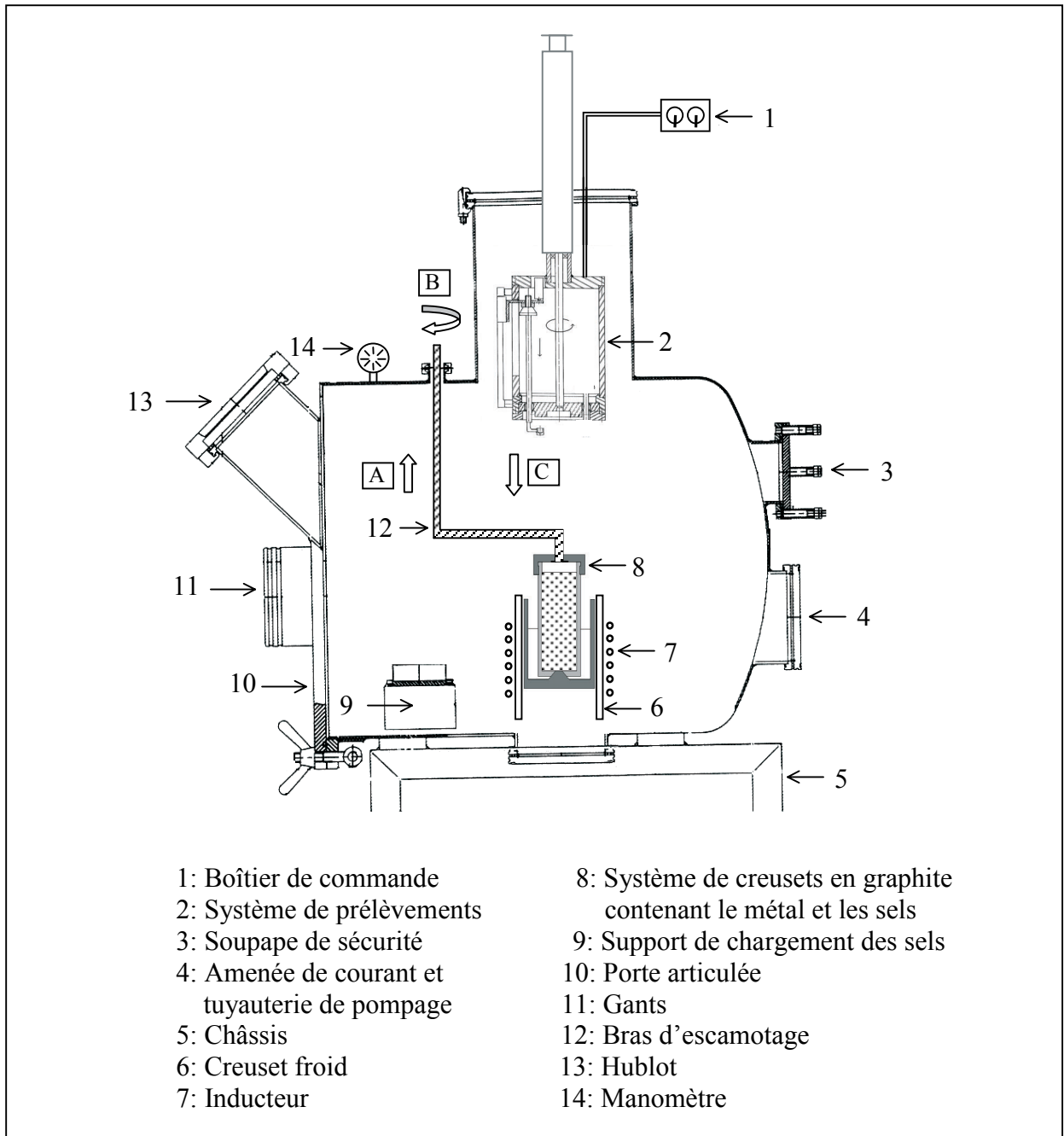


Figure 4.6 : Schéma du réacteur d'étude; [A], [B] correspondent respectivement aux mouvements de translation et de rotation donnés au bras d'escamotage et [C] correspond à la mise en position du dispositif de prélèvements au dessus du bain métallique recouvert des sels liquides.

c) Mode opératoire

Les eutectiques métalliques et salins sont préparés à l'avance suivant les protocoles expérimentaux décrits au paragraphe 4.1.2.

Les creusets en graphite contenant les sels et le métal sont recouverts au préalable d'une couche de nitrure de bore afin d'empêcher toute carburation des espèces métalliques et aussi pour faciliter le démoulage en fin d'expérience. Un vide de l'ordre de $0,1 \text{ mbar}$ est réalisé à

l'intérieur du réacteur puis l'enceinte est mise sous atmosphère d'argon. On renouvelle ce processus de pompage et de mise sous atmosphère d'argon trois fois.

Le métal (environ 1 kg) est placé dans le creuset en graphite intérieur. Le solvant salin (350 g) et le fluorure de zirconium déshydraté (de 40 g à 50 g de produit Pf contenant du ZrF_4 déshydraté dans les proportions indiquées dans le tableau 4.1) sont chargés dans le creuset en graphite extérieur. Le chargement des sels s'effectue sous atmosphère d'argon à l'aide des gants placés sur la porte. Le creuset intérieur est fixé au bras d'escamotage et l'ensemble des creusets en graphite est placé à l'intérieur du creuset froid.

Le générateur à induction est mis en route avec un signal continu de consigne d'entrée de tension $U_{cm} = 1,6V_{eff}$. L'intensité du courant inducteur non modulé est $I_{eff} = 536A_{eff}$ ce qui correspond à une puissance électrique utile $Pu = 11,8kW$.

Le chauffage par effet Joule du métal et des creusets en graphite permet de fondre les sels en contact avec les parois en graphite. La montée en température dure 30 minutes. On atteint alors $800^\circ C$ environ dans le métal et $850^\circ C$ dans les sels. A ces températures, les deux phases se trouvent sous forme liquide, quelques "croûtes" de sel restent en surface mais disparaissent dès leur mise en contact avec le métal. Pour des températures inférieures à $750^\circ C$, des essais préliminaires ont montré l'impossibilité de soulever et d'escamoter le creuset intérieur, du sel solide restant figé sur les parois.

Une fois les deux phases fondues, le courant inducteur est modulé en fonction des valeurs des paramètres U_{cm} , β et f_2 du signal de consigne d'entrée imposée au générateur. On attend un dizaine de minutes le temps que la température dans le métal se stabilise. Puis on procède à l'escamotage du creuset intérieur (correspondant aux mouvements [A] et [B] sur la figure 4.6) ce qui produit une rapide coulée du métal dans le sel. A cet instant, correspondant au temps zéro, le système de prélèvements est descendu au dessus du bain métallique recouvert des sels liquides (mouvements [C]). Un premier prélèvement de métal peut être réalisé au bout d'une minute. La durée des expériences n'excède pas en général une heure et l'on effectue dix prélèvements. Une fois les prélèvements effectués, la température dans le réacteur est ramenée à la température ambiante.

d) Techniques d'analyse des phases

La charge solidifiée constituée du métal recouvert de sel obtenue en fin d'expérience est démoulée du creuset puis coupée en deux dans le sens de la hauteur. Après polissage de la surface, des échantillons de métal et de sel sont analysés par microscopie électronique à balayage (M.E.B.).

Les échantillons de sel non électroconducteurs doivent être au préalable recouverts d'un dépôt conducteur de carbone afin d'être analysés au M.E.B. Cette analyse est essentiellement qualitative. Elle permet de déterminer la présence et la répartition des éléments dans les phases. En particulier, l'analyse au M.E.B. des échantillons par la technique de spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (E.D.S.) permet d'identifier les différents composés. L'analyse par M.E.B. constitue cependant une méthode peu précise pour mesurer les concentrations des espèces.

Aussi pour l'analyse quantitative on utilise la technique de l'I.C.P. optique (Inductive Coupled Plasma). Le principe de l'I.C.P. optique consiste à analyser les photons émis par les éléments excités par ionisation au moyen d'une torche à plasma. Le spectre émis par chaque

élément excité est caractéristique de cet élément et l'intensité des raies est proportionnelle à sa concentration.

Les prélèvements métalliques effectués en cours d'expérience et des échantillons de métal et de sels issus de la charge solidifiée obtenue en fin d'expérience sont analysés par cette méthode d'I.C.P. optique afin de déterminer notamment la concentration de zirconium. Les échantillons métalliques prélevés en cours d'expérience sont polis avant l'analyse pour éviter toute pollution causée par des traces de sels qui auraient été prélevées en même temps que le métal. L'analyse par la méthode I.C.P. optique de nos échantillons est confiée au département d'analyse élémentaire du C.N.R.S. situé à VERNAISON. Les résultats des analyses sont donnés en milligramme par gramme de métal ou de sel suivant la phase analysée avec une précision de 2%.

4.1.5 Premiers résultats qualitatifs

Deux essais exploratoires de transfert ont été réalisés afin de déterminer la validité du mode opératoire utilisé. Ces essais ont été réalisés sans prélèvements de métal et leur durée n'a pas excédé 5 min.

Lors de ces essais le courant inducteur d'intensité $I_{eff} = 320 A_{eff}$ est modulé avec les valeurs des paramètres de consigne d'entrée suivantes :

$$U_{cm} = 1,5V_{eff}, \beta = 0,45, f_2 = 4,8Hz.$$

Cette valeur de fréquence de modulation f_2 correspond à la valeur de la fréquence propre du mode de surface $(0,1)$ mesurée lors de l'étude des déformations de la surface libre du gallium exposée dans le chapitre 3.

Une photographie d'une coupe verticale d'un échantillon obtenu en fin d'expérience (d'une durée totale de 3 min) est présentée sur la figure 4.7.

Les échantillons métal - sel obtenus lors de ces essais exploratoires présentent deux phases bien distinctes séparées par une interface régulière de couleur noire d'environ 3 mm d'épaisseur située dans le sel. On remarque qu'une fine couche de métal est remontée le long des parois du graphite et qu'à l'interface entre cette remontée de métal et le sel la couche noire est toujours présente. On n'observe pas de macroémulsions de métal dans la phase saline.

Une analyse qualitative par microscopie électronique à balayage des échantillons métalliques et salins issus de la charge solidifiée après refroidissement montre que:

- des particules de zirconium métallique d'environ $4\mu m$ sont présentes dans le sel.
- il n'y a pas de différence notable en terme de structure et de concentration pour le zirconium entre la couche noire et le reste du sel.
- il n'y a pas de couche d'oxyde passivante au niveau de l'interface métal - sel.
- le zirconium est présent dans le métal sous forme de particules blanches (cf. figure 4.8).

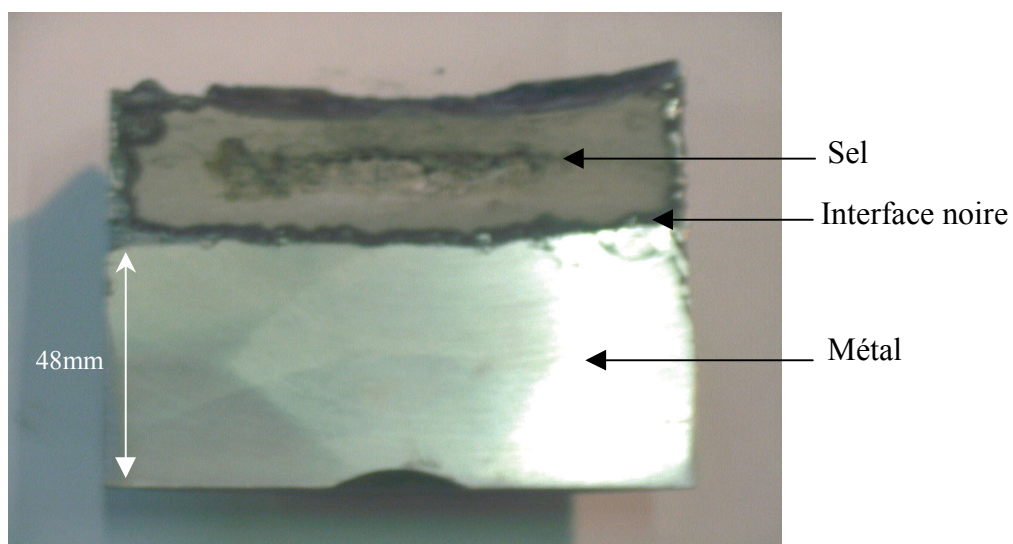


Figure 4.7 : Photographie d'une coupe verticale d'un échantillon solidifié métal - sel. Pour cette expérience, les paramètres de la consigne d'entrée du générateur à induction sont $U_{cm} = 1,5V_{eff}$, $\beta = 0,45$, $f_2 = 4,79\text{Hz}$; la durée de l'expérience est de 3 min.

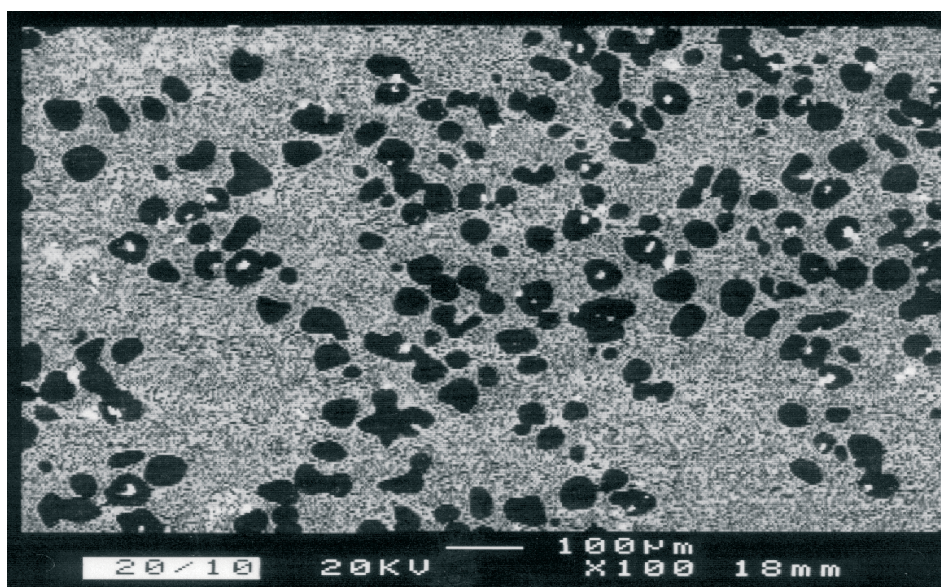


Figure 4.8 : Micrographie de la phase métallique révélant la présence de zirconium dans les particules blanches; les conditions expérimentales sont les mêmes que celles de la figure 4.7.

D'un point de vue qualitatif, les résultats obtenus montrent que le protocole expérimental utilisé a permis le transfert de l'élément zirconium de la phase saline fluorée vers la phase métallique. La présence de la couche noire à l'interface, côté sel, ne représente pas une barrière au transfert de zirconium. Cependant, il est possible que l'étape limitante de la cinétique de transfert se situe au niveau de cette couche noire. Sa nature et surtout son rôle lors de l'étape de transfert restent à déterminer, ce que nous tenterons de faire dans les paragraphes suivants.

4.1.6 Conclusions

Le dispositif expérimental utilisé lors de ces premiers essais a montré la faisabilité de la fusion et de la mise en contact des phases métalliques et salines. Les résultats qualitatifs obtenus par analyse microscopique révèlent que le mode opératoire mis au point a permis de transférer du zirconium des sels vers le métal.

4.2 Etude cinétique du transfert en absence de modulation du courant inducteur

Afin d'estimer l'efficacité du procédé à accélérer les transferts de masse, on réalise dans un premier temps des expériences de transfert de référence sans modulation du courant dans l'inducteur. On se place ainsi dans des conditions où l'agitation interfaciale entre le métal et le sel créée par la modulation du courant inducteur est absente.

Sept expériences de transfert en absence de modulation ont été réalisées dont cinq expériences ont abouti à une analyse de la cinétique de transfert. Les caractéristiques et les paramètres utilisés pour chaque expérience sont répertoriés dans le tableau A6.1 présenté en annexe 6.

Ce paragraphe présente les résultats de cette étude cinétique. En premier lieu, un bilan thermique du système est proposé. Il a pour but d'estimer la valeur de la puissance à injecter dans la charge pour maintenir une température d'équilibre comprise entre 750°C et 900°C . Une analyse qualitative des échantillons solidifiés des systèmes d'équilibre métal - sel obtenus en fin d'expérience est présentée. Les résultats des mesures de concentration de zirconium dans le métal sont ensuite donnés. Une analyse de ces concentrations permet de déterminer des coefficients de transfert et de mesurer l'influence des paramètres expérimentaux sur la cinétique de transfert étudiée.

4.2.1 Evolution de la température dans la charge

A l'équilibre thermique la puissance injectée dans la charge est égale à la puissance perdue par les échanges thermiques. Un calcul des échanges thermiques entre la charge, constituée du creuset en graphite contenant l'alliage métallique recouvert de sel, et l'enceinte sous atmosphère d'argon peut permettre d'évaluer la valeur de la puissance électrique à injecter dans la charge. On rappelle que la température de la charge doit être supérieure à 750°C pour pouvoir mettre en contact les deux phases et les maintenir à l'état liquide mais ne doit pas dépasser 900°C , la température de vaporisation de ZrF_4 .

a) Bilan thermique en régime stationnaire

Un modèle simplifié de calcul du bilan thermique entre la charge et l'enceinte sous atmosphère d'argon est détaillé en annexe 7. Le résultat du calcul montre que la valeur de l'intensité du courant circulant dans l'inducteur doit être comprise entre 360 et 460 A_{eff} pour maintenir une température dans la charge comprise entre 750°C et 900°C .

b) Température mesurée dans le bain métallique

La température dans le bain métallique est suivie à l'aide d'un thermocouple chromel - alumel de type K protégé par une gaine d'Alumine. La valeur de la température dans le métal

mesurée à l'équilibre thermique est portée sur la figure 4.9 en fonction de l'intensité du courant inducteur. Une comparaison avec la température théorique issue du bilan thermique montre une bonne corrélation entre les valeurs théoriques et expérimentales, l'erreur maximale entre deux valeurs étant de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Il est à noter que la valeur de la température mesurée dans le métal n'est pas stable et varie de $\pm 20^{\circ}\text{C}$ suivant les expériences entre le temps zéro où le métal et les sels sont mis en contact et la fin des expériences. Cet écart de température peut être expliqué par plusieurs facteurs :

- l'exothermicité de la réaction de réduction du zirconium par l'aluminium qui accroît la température du milieu (cf. paragraphe 4.3.3a).
- la différence de température entre les sels et le métal lors de la mise en contact (la température dans les sels a généralement une valeur supérieure de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ par rapport à la température mesurée dans le métal avant leur mise en contact).
- le changement d'une part de la géométrie du système d'étude et d'autre part des conditions de couplage électromagnétique lorsque le métal contenu dans le creuset intérieur est versé dans le creuset extérieur.

On remarque que quelque soit la puissance électrique injectée dans la charge, l'équilibre thermique est pratiquement atteint au bout de 10 min pour toutes les expériences.

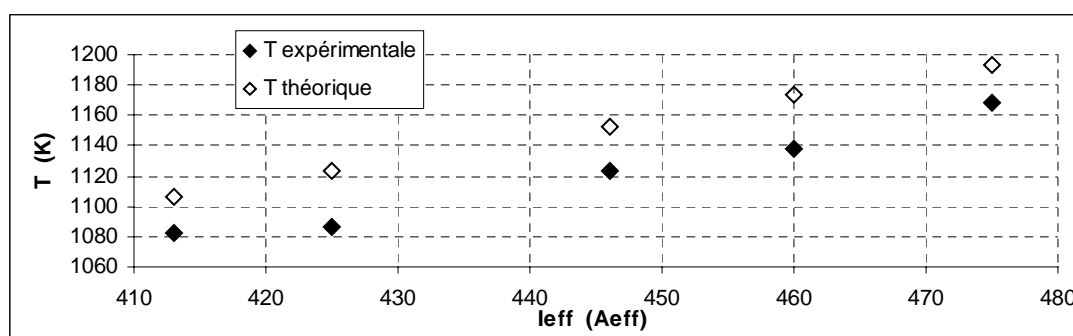


Figure 4.9 : Evolution de la température dans le métal en fonction de l'intensité du courant inducteur.

4.2.2 Analyse des échantillons obtenus en fin d'expérience

En fin d'expérience la charge solidifiée constituée du métal recouvert de sel est démoulée du creuset puis coupée en deux dans le sens de la hauteur. Tous les échantillons obtenus présentent une couche noire dans le sel au niveau de l'interface métal - sel. Des analyses au microscope électronique à balayage et par I.C.P. optique sont réalisées sur des échantillons de sel, de métal ainsi qu'au niveau de la couche noire.

a) Analyse des phases salines et métalliques

Des échantillons prélevés au cœur du sel et dans le métal issus de l'expérience n°10, interrompue au bout de $1\text{ min }30\text{ s}$, ont été observés au microscope électronique à balayage (M.E.B.). Les micrographies correspondantes sont présentées sur la figure 4.10.

⇒ La micrographie de la phase saline montre la présence de particules blanches localisées de partout dans le sel sous la forme d'amas de particules de $4\text{-}5\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre. Une analyse

d'une particule blanche par spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (E.D.S.) est présentée sur la figure 4.11. Elle montre que la particule est constituée de zirconium métallique.

⇒ La micrographie de la phase métallique révèle la formation d'un composé intermétallique de zirconium et d'aluminium réparti de manière non uniforme dans le métal. La taille de ces composés varie d'une dizaine à une centaine de microns. La figure 4.12 montre le résultat d'une analyse E.D.S. réalisée sur une particule du composé intermétallique zirconium – aluminium qui permet d'identifier ce composé comme étant $ZrAl_3$.

Des prélèvements de sel (pris au cœur du sel et dans la couche noire) issus des échantillons solidifiés de fin d'expérience ont été analysés par I.C.P. optique pour toutes les expériences de transfert. Les résultats de ces analyses sont portés en annexe 6 et dans le tableau 4.3. Ils montrent qu'il n'y a pratiquement plus de zirconium au cœur de la phase saline en fin d'expérience: pour une durée d'expérience d'au moins 30 min, il reste moins de 0,7% de zirconium au sein du sel. De plus, la présence d'aluminium au cœur du sel, provenant de la réaction de réduction du zirconium par l'aluminium, est confirmé par l'analyse I.C.P. optique des échantillons du cœur du sel des expériences n°10, n°11 et n°12.

N° d'expérience	Durée (min)	Concentration au cœur du sel en fin d'expérience ($mg.g^{-1}$ de sel)	
		Zirconium	Aluminium
1	30	0,23	-----
2	60	0,013	-----
3	60	0,034	-----
5	40	0,053	-----
10	1,5	6,0	17,6
11	40	0,10	16,5
12	40	0,16	19,2

Tableau 4.3: Concentrations de zirconium et d'aluminium mesurées par I.C.P optique dans les prélèvements effectués au cœur du sel et issus des échantillons solidifiés de fin d'expérience.

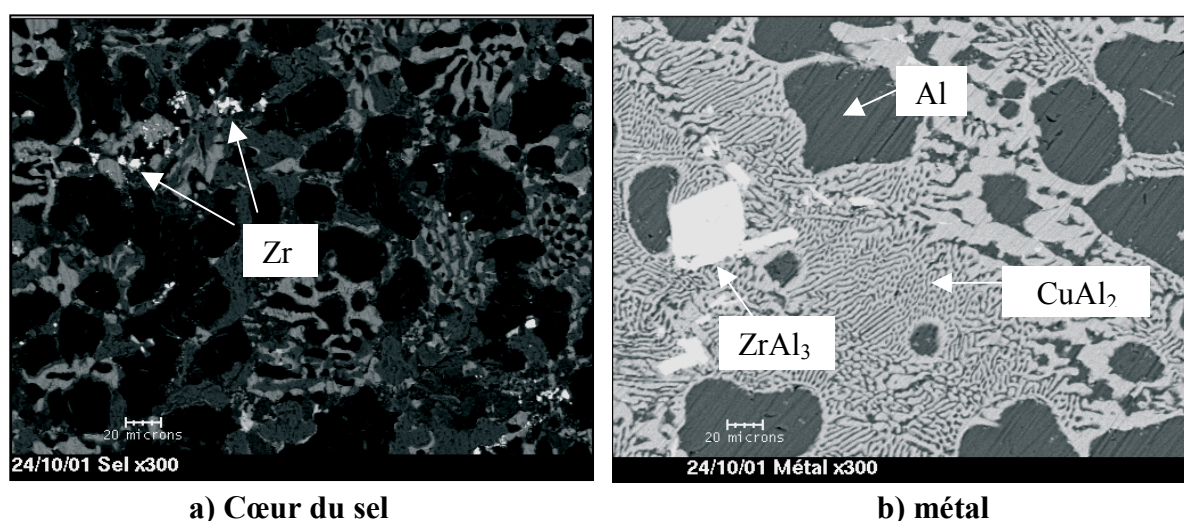


Figure 4.10 : Micrographies d'échantillons du cœur du sel (a) et du métal (b) correspondant à l'expérience de transfert n°10.

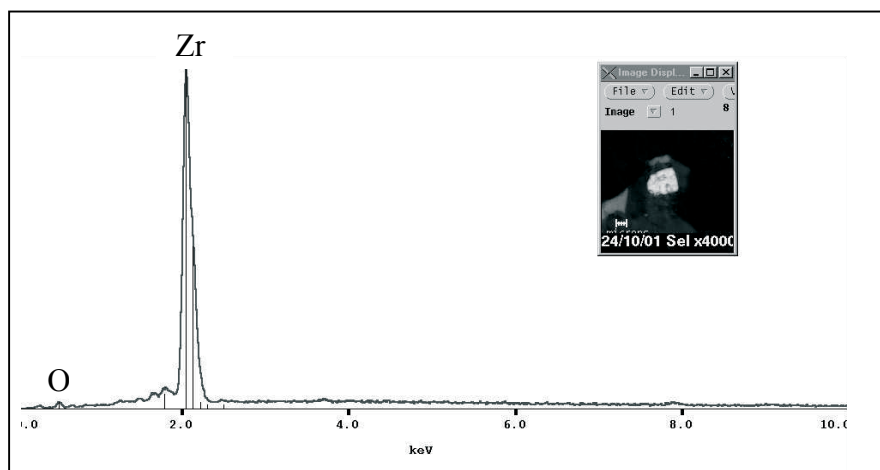


Figure 4.11 : Analyse E.D.S. d'une particule de zirconium observée sur la figure 4.10 a).

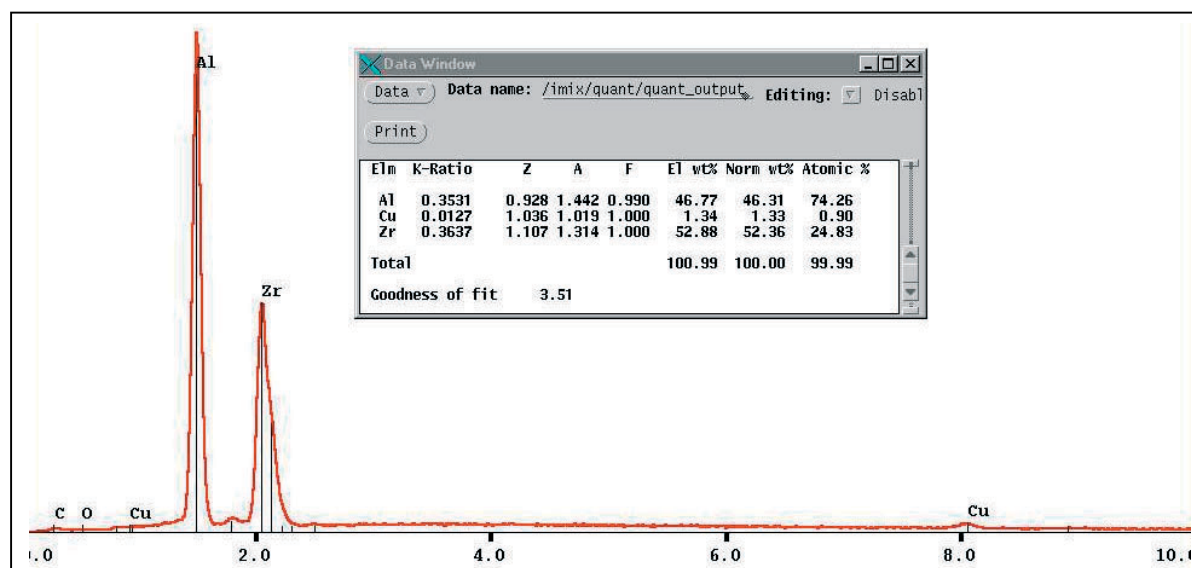


Figure 4.12 : Analyse E.D.S. d'une particule de composé $ZrAl_3$ observée sur la figure 4.10 b).

b) Analyse de la couche noire située à l'interface métal - sel

Tous les échantillons obtenus à la fin des expériences réalisées sans modulation du courant inducteur présentent une couche noire dans le sel à l'interface métal - sel mais l'épaisseur et la régularité de cette couche noire diffèrent suivant les expériences.

Afin de s'assurer que la couche noire est liée à la présence de zirconium, une expérience a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires que l'expérience n°11 mais sans ZrF_4 dans le sel. La figure 4.13 présente une photographie de chacun des échantillons obtenus en fin d'expérience. L'absence de couche noire lors de l'expérience réalisée sans ZrF_4 indique clairement que la formation de la couche noire est liée à la présence initiale de zirconium dans le sel. De plus la présence de zirconium sous forme métallique dans le sel peut expliquer la remontée de métal sur les bords de l'échantillon de l'expérience n°11 [50]. En effet la remontée

de métal est favorisée par la formation de carbure de zirconium entre le zirconium directement réduit dans le sel et le carbone provenant des parois en graphite du creuset. Ce phénomène n'est pas observé sur l'échantillon obtenu sans ZrF_4 .

On remarque également que la couche noire est présente sur les bords du creuset où le métal est remonté dans le sel. Cette observation indique que la formation de la couche noire ne peut pas être attribuée à un phénomène de sédimentation des particules de zirconium au niveau de l'interface métal – sel.

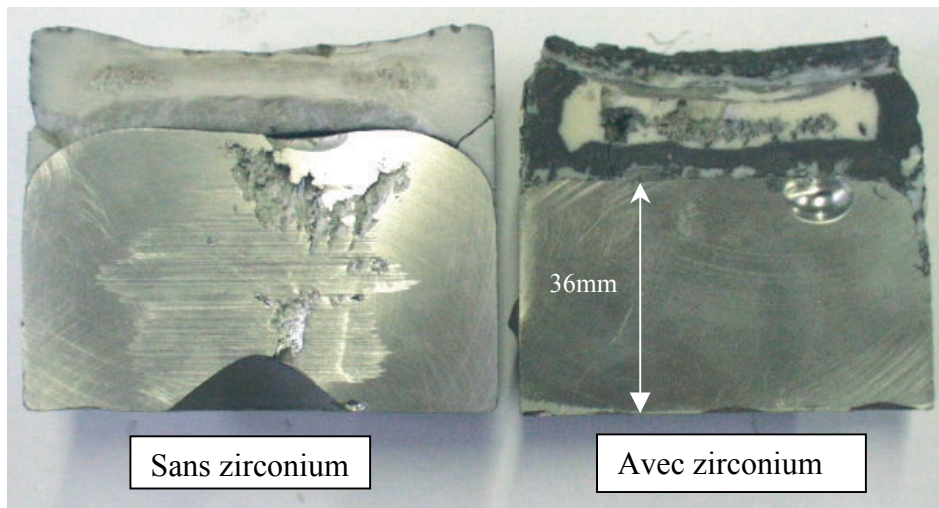


Figure 4.13 : *Corrélation entre la formation de la couche noire et la présence initiale de zirconium dans le sel.*

L'aspect de la couche noire varie en fonction du temps. L'évolution de l'épaisseur de la couche noire en fonction de la durée de l'expérience est montrée sur la figure 4.14. La couche se forme dès que les phases salines et métalliques sont en contact. L'épaisseur de la couche noire semble passer par un maximum d'environ 6 mm puis décroître au bout d'une quarantaine de minutes. Au temps longs la couche noire n'a plus un aspect régulier mais présente des discontinuités. La figure 4.15 est un agrandissement de la zone interfaciale de l'échantillon obtenu lors de l'expérience n°12 qui a duré 40 min. Elle illustre cette irrégularité de la couche noire.

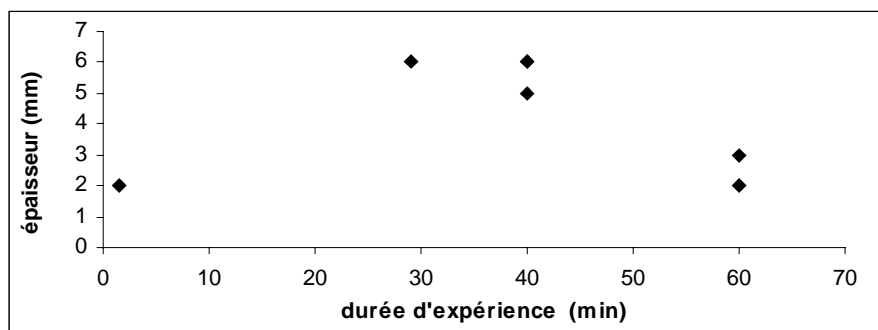


Figure 4.14: *Evolution de l'épaisseur de la couche noire en fonction de la durée de l'expérience.*

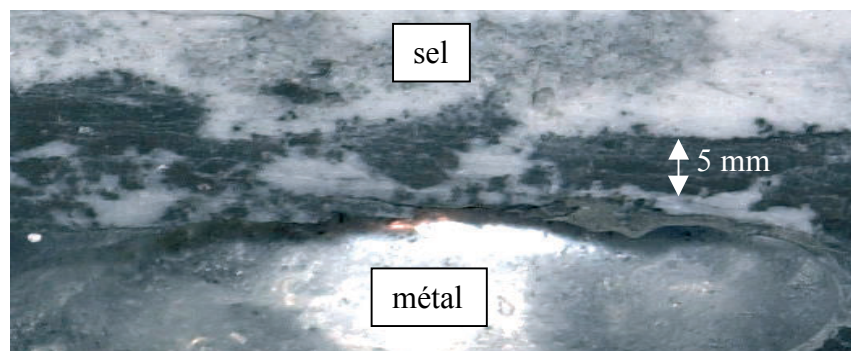


Figure 4.15: *Discontinuité de la couche noire observée à l'interface métal - sel.*

Une analyse au M.E.B. de la couche noire de l'échantillon obtenu lors de l'expérience n°10 n'a pas montré la présence de composés intermétalliques (par exemple $ZrAl_3$) mais uniquement des particules de zirconium pur de diamètre $4-5 \mu m$ contrairement à ce qu'ont observé Moriyama et col. ^[10]

Une analyse E.D.S. de la phase noire ne révèle pas de différence notable ni de concentration et ni de structure pour le zirconium et l'aluminium entre la couche noire et le reste du sel. Cependant une analyse plus précise par I.C.P. optique d'échantillons de la couche noire révèle que la concentration de zirconium dans la couche noire est beaucoup plus élevée que dans le reste du sel où le zirconium a pratiquement disparu. Les résultats de cette analyse sont présentés dans le tableau 4.4.

On remarque que dans le cas de l'expérience n°10 qui n'a duré que $1 \text{ min } 30 \text{ s}$, la concentration de zirconium dans la couche noire et dans le reste du sel est quasiment identique alors que pour les expériences n°11 et n°12 qui ont duré 40 min , le zirconium se retrouve presque uniquement dans la couche noire.

N° d'expérience	Durée (min)	Concentration de Zr en fin d'expérience (mg.g^{-1} de sel)	
		Au cœur du sel	Dans la couche noire
10	1,5	6,0	5,5
11	40	0,10	11,7
12	40	0,16	6,1

Tableau 4.4: *Comparaison de la concentration de zirconium mesurée par I.C.P optique au cœur du sel et dans la couche noire.*

c) Conclusions

Lors des expériences de transfert réalisées sans modulation du courant inducteur, une couche noire se forme dans le sel au niveau de l'interface métal - sel. L'évolution de l'épaisseur de la couche passe par un maximum avant de diminuer avec le temps. Les analyses microscopiques réalisées dans la couche ne montrent pas de différence de structure pour le zirconium mais les analyses par I.C.P. révèlent une concentration de zirconium beaucoup plus élevée dans la couche noire que dans le reste du sel. Dans le sel, le zirconium se trouve sous forme de particules métalliques regroupées en amas.

Au regard de ces résultats, il ressort que du zirconium est réduit directement dans le sel. Sa présence à l'interface avec le métal est à l'origine de la formation d'une couche noire. En fin d'expérience, cette dernière contient le zirconium qui n'a pas été digéré par le métal.

En absence de modulation du courant inducteur l'extraction du zirconium en milieu fluorure par l'aluminium laisse donc apparaître un problème de transfert vers le métal de composés métalliques formés dans le sel. Un tel phénomène a déjà été mentionné par Lemort^[2] et Moriyama et col.^[10] lors d'études sur le transfert d'actinides entre des sels fluorés et un métal liquide réducteur (cf. paragraphe 4.1.1b).

La couche noire n'empêche pas le transfert de zirconium puisque l'on retrouve du zirconium dans l'alliage Al-Cu essentiellement sous la forme du composé intermétallique $ZrAl_3$. Ceci rejoint l'observation effectuée par Jouault^[49] (cf. paragraphe 4.1.1b) qui montre que sous atmosphère d'argon, la digestion dans le métal de particules métalliques présentes dans le sel est possible si les particules à extraire forment un composé intermétallique avec le solvant métallique.

4.2.3 Résultats obtenus sur les échantillons prélevés en cours d'expérience

Les résultats du dosage en zirconium par l'analyse I.C.P. optique des échantillons métalliques prélevés lors des expériences de transfert sont portés en annexe 8. A partir du modèle de la couche limite (cf. paragraphe 1.1.3a), des coefficients de transfert sont calculés afin de caractériser la cinétique de transfert du zirconium du sel vers le métal.

a) Evolution de la concentration de zirconium dans le métal

Pendant les expériences de transfert, le dispositif de prélèvement décrit au paragraphe 4.1.4a permet d'effectuer dix prélèvements de métal. Ces prélèvements sont ensuite analysés par I.C.P. optique afin de mesurer la concentration de zirconium dans le métal. L'évolution de cette concentration est représentée sur la figure 4.16 pour chaque expérience de transfert réalisée sans modulation du courant inducteur.

Quelque soit l'expérience, la concentration de zirconium dans le métal croît avec le temps. Au bout d'environ *15 min* un comportement asymptotique est atteint. Les résultats des expériences n°2 et n°3 montrent que la concentration de zirconium est sensiblement identique à $t = 20 \text{ min}$ et à $t = 60 \text{ min}$. Pour des temps supérieurs à *20 min*, la concentration de zirconium atteint une valeur limite. Aussi, pour la suite de l'étude, on fixe la durée maximale des expériences à *40 min*, temps pour lequel on note la concentration finale de zirconium C_{Zr}^f . Par analogie avec le modèle de couche limite décrit au paragraphe 1.1.3a, cette concentration C_{Zr}^f correspond dans notre système d'étude à la concentration d'équilibre du zirconium. Pour toutes les expériences, la valeur de C_{Zr}^f mesurée est inférieure à la valeur théorique C_{th}^f calculée en supposant que la totalité du zirconium a été transférée dans le métal. A titre d'exemple, la gamme de valeur de C_{th}^f calculée pour l'expérience n°2 est portée sur la figure 4.16. Cet écart entre les valeurs des concentrations finales de zirconium mesurées C_{Zr}^f et théoriques C_{th}^f est probablement dû à la quantité de zirconium qui n'a pas été transférée dans le métal et qui est encore présente en fin d'expérience dans la couche noire au

niveau de l'interface sel – métal. Cet écart est également lié à l'incertitude sur la quantité exacte de zirconium introduite dans le sel en début d'expérience (cf. paragraphe 4.1.2c).

D'après la figure 4.16, on remarque que les valeurs de C_{Zr}^f correspondant aux expériences n°11 et n°12 sont inférieures aux valeurs des autres expériences. Ceci peut s'expliquer par le fait que, lors de ces deux expériences, la quantité initiale en zirconium introduite dans le sel est plus faible que dans les autres expériences (environ 20 % de zirconium en moins).

La figure 4.16 montre une grande dispersion des points de mesures. On retrouve souvent (4 expériences sur 5) des concentrations supérieures à la concentration finale C_{Zr}^f dans les échantillons prélevés en début d'expérience. Ce phénomène, qualifié "d'effet pépité" [50], est probablement dû à une inhomogénéité dans la répartition du zirconium dans le métal. Le zirconium, peu soluble dans l'alliage, se trouve essentiellement sous la forme de particules de composé intermétallique $ZrAl_3$. Des observations au M.E.B. ont montré que la taille de ces particules pouvaient varier d'une dizaine jusqu'à une centaine de microns et qu'elles pouvaient former des amas de particules. Ainsi, la concentration mesurée supérieure à la concentration finale peut s'expliquer par la présence d'une "pépité" dans l'échantillon métallique prélevé.

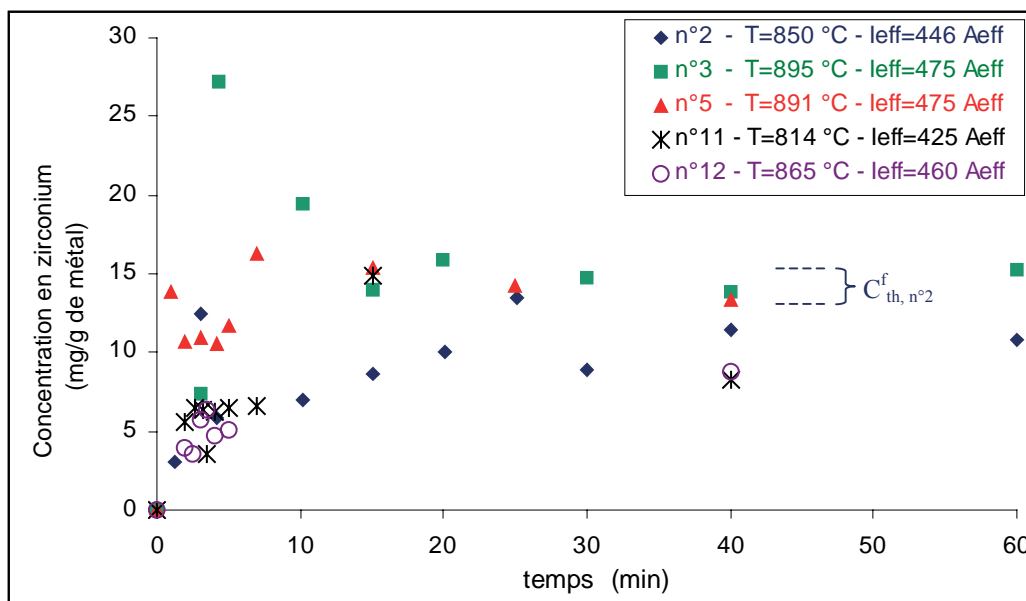


Figure 4.16: Evolution de la concentration de zirconium dans le métal lors des expériences de transfert réalisées sans modulation du courant inducteur; les traits en pointillés correspondent aux valeurs limites de la concentration finale théorique de zirconium C_{th,n^2}^f calculée pour l'expérience n°2.

b) Méthode de calcul des coefficients de transfert

Le modèle le plus simple pour décrire les transferts de masse aux interfaces entre un métal liquide et un laitier est le modèle de la couche limite, appelé également théorie du film, décrit dans le paragraphe 1.1.3.a. Par analogie, on se propose d'appliquer ce modèle à notre cas, afin de déterminer les coefficients de transfert relatifs à nos expériences.

Le transfert de zirconium du sel vers le métal est modélisé par la relation suivante qui décrit l'évolution de la concentration C_{Zr} de zirconium dans la phase métallique :

$$\frac{dC_{Zr}}{dt} = -k \frac{A}{V} (C_{Zr} - C_{Zr}^f) \quad (4.4)$$

où A est l'aire de l'interface, V le volume de métal, k le coefficient de transfert de masse du zirconium et C_{Zr}^f représente la concentration de zirconium dans le métal au temps $t = 40 \text{ min}$ correspondant à la concentration d'équilibre du zirconium dans notre système d'étude.

En intégrant l'équation (4.4), on obtient l'évolution de la concentration C_{Zr} en fonction du temps :

$$\text{Ln} \left(\frac{C_{Zr} - C_{Zr}^f}{C_{Zr}^o - C_{Zr}^f} \right) = -k \frac{A}{V} t \quad (4.5)$$

où C_{Zr}^o est la concentration de zirconium dans le métal au temps $t = 0$. Dans nos expériences on a $C_{Zr}^o = 0$ et $A \approx 6362 \text{ mm}^2$. V est mesuré pour chacune des expériences car la quantité de métal oxydé restant piégée dans le dispositif de coulée du métal varie en fonction des expériences ($V \approx 300 \pm 20 \text{ cm}^3$).

Pour chaque expérience, on détermine la valeur du coefficient de transfert du zirconium en traçant le graphe $\text{Ln} \left(1 - \frac{C_{Zr}}{C_{Zr}^f} \right) = f(t)$. D'après les hypothèses réalisées dans le cadre de la théorie du film, ce tracé doit être une droite passant par l'origine et dont la pente correspond à la constante $-k \frac{A}{V}$. Un exemple de tracé correspondant à l'expérience n°2 est présenté sur la figure 4.17.

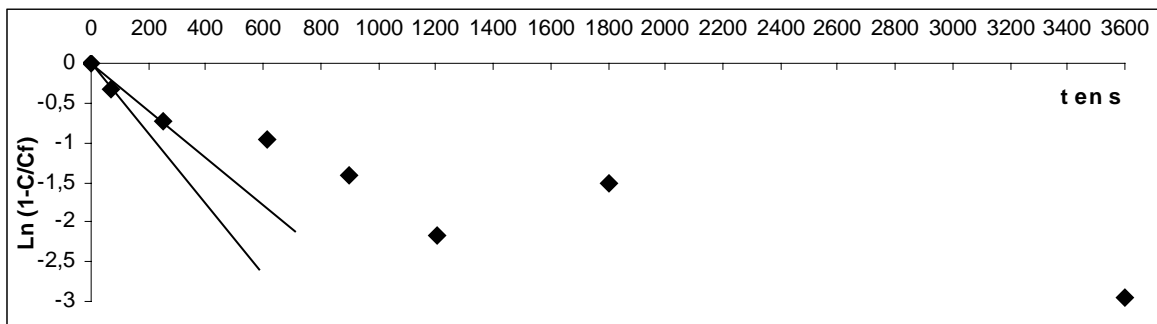


Figure 4.17 : Graphe $\text{Ln}(1 - C_{Zr}/C_{Zr}^f) = f(t)$ correspondant à l'expérience n°2. Les conditions expérimentales sont $T_c = 850 \text{ °C}$ et $I_{\text{eff}} = 446 \text{ A}_{\text{eff}}$. Aux temps courts, les points peuvent être encadrés suivant les deux tangentes à l'origine représentées sur le graphe.

L'analyse des graphes $\ln\left(1 - \frac{C_{Zr}}{C_{Zr}^f}\right) = f(t)$ correspondant aux diverses expériences de transfert permet de mettre en évidence les deux phénomènes suivants :

❶ une dispersion des points qui augmente en fonction du temps au fur et à mesure que l'on s'approche de l'équilibre. Cette dispersion, observée pour les temps supérieurs à 5 min, peut s'expliquer par le fait que l'erreur commise sur le terme $\ln\left(1 - \frac{C_{Zr}}{C_{Zr}^f}\right)$ devient très grande quand on s'approche de la concentration finale C_{Zr}^f . En effet, on peut différencier ce terme de la façon suivante :

$$\delta\left(\ln\left(1 - \frac{C_{Zr}}{C_{Zr}^f}\right)\right) = \left(\frac{\delta C_{Zr}^f - \delta C_{Zr}}{C_{Zr}^f - C_{Zr}} - \frac{\delta C_{Zr}^f}{C_{Zr}^f}\right) \quad (4.6)$$

D'après la relation (4.6) lorsque $C_{Zr} \rightarrow C_{Zr}^f$, le premier terme de droite tend vers l'infini et par conséquent l'erreur faite sur le terme $\ln\left(1 - \frac{C_{Zr}}{C_{Zr}^f}\right)$ devient très importante. D'après les expériences, l'équilibre est rapidement atteint. Aussi nous avons choisi de déterminer les valeurs des coefficients de transfert à partir des points correspondants aux temps inférieurs à 5 min. C'est le critère que nous avons retenu.

❷ un écart de la série de mesure par rapport à la droite théorique donnée par le modèle du film. Cet écart est probablement dû au fait que le mécanisme de transfert dans notre installation est différent d'un simple transfert à l'interface avec développement d'une couche limite. En effet le mécanisme de réaction dans notre cas laisse apparaître un problème de digestion des particules de zirconium au niveau de l'interface. Par conséquent la méthode de calcul des coefficients de transfert basée sur la théorie du film est mal adaptée. En particulier, elle ne permet pas de prendre en compte les concentrations de zirconium supérieures à la concentration finale C_{Zr}^f dans le calcul des coefficients de transfert. Nous utiliserons cependant cette méthode qui représente un outils facile à mettre en œuvre pour déterminer des valeurs de coefficients de transfert. Pour les temps inférieurs à 5 min, nous encadrons les points expérimentaux suivant deux tangentes (cf. figure 4.17). Les pentes de ces droites correspondent alors aux valeurs limites des coefficients de transfert.

c) Détermination des coefficients de transfert

Le tableau 4.5 regroupe les valeurs des coefficients de transfert k calculées avec les marges de dispersion par la méthode décrite dans le paragraphe précédent.

N° d'expérience	T (°C)	I _{eff} (A _{eff})	k (m.s ⁻¹)
2	850	446	(1,4 ± 0,4).10 ⁻⁴
3	895	475	(1,6 ± 0,1).10 ⁻⁴
5	891	475	(4,6 ± 1,7).10 ⁻⁴
11	814	425	(2,9 ± 1,6).10 ⁻⁴
12	865	460	(2,0 ± 0,7).10 ⁻⁴

Tableau 4.5 : Valeurs expérimentales des coefficients de transfert du zirconium obtenues pour différentes valeurs de température et d'intensité du courant inducteur non modulé.

On remarque que les incertitudes de mesures les plus grandes correspondent aux valeurs des coefficients de transfert les plus élevées. Ceci rejoint l'explication précédente sur le fait que plus l'équilibre est atteint rapidement, plus l'erreur commise sur le terme en $\ln\left(1 - \frac{C_{Zr}}{C_{Zr}^f}\right)$ est importante.

On note également un écart assez important sur les valeurs des coefficients de transfert obtenus pour les expériences n°3 et n°5 réalisées pourtant aux mêmes valeurs de température et d'intensité du courant inducteur. Cet écart est en partie imputable aux incertitudes de mesure engendrées notamment par la détermination des tangentes à l'origine dont les pentes permettent d'accéder aux valeurs des coefficients de transfert.

D'après le tableau 4.5, les valeurs des coefficients de transfert obtenues correspondent à des nombres de Sherwood N_{Sh} relativement importants,

$$6,3.10^3 < N_{Sh} = \frac{kd}{D} < 20,7.10^3 \quad (4.7)$$

où $d = 9 \text{ cm}$ est le diamètre du creuset en graphite contenant la charge et $D = 2.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ est une valeur typique du coefficient de diffusion chimique d'une espèce dans un métal liquide.

La cinétique de transfert est donc relativement rapide. On obtient des temps de capacité T_{ca} inférieurs à 8 min. Ces résultats sur la cinétique de transfert du zirconium sont en assez bonne corrélation avec ceux obtenus par Lemort [2]. En étudiant la cinétique de transfert du zirconium d'un sel fluoré vers un métal liquide contenant du magnésium comme réducteur à 720°C, Lemort [2] note que l'équilibre est déjà atteint au bout de 10 min. Dans son étude les phases salines et métalliques sont agitées et il obtient une valeur du coefficient de transfert du zirconium de $(1,1 \pm 0,2).10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$.

d) Influence de l'intensité du courant inducteur et de la température

Les figures 4.18 et 4.19 présentent respectivement les variations des coefficients de transfert en fonction de l'intensité efficace du courant inducteur et en fonction de la température dans le métal.

Aux regards de ces résultats il n'apparaît pas de corrélation clairement établie, d'une part entre les coefficients de transfert et l'intensité du courant inducteur et d'autre part entre les coefficients de transfert et la température.

La valeur de l'intensité du courant inducteur I_{eff} étant très faible d'une expérience à l'autre, la vitesse de brassage U au cœur du bain métallique, qui varie avec I_{eff} (cf. figure 1.10), est quasiment identique pour toutes les expériences. Ces valeurs estimées des vitesses de brassage U au cœur du bain métallique correspondant aux valeurs limites de l'intensité du courant utilisées lors des expériences sont les suivantes :

- $I_{eff} = 425 I_{eff} \Rightarrow U = 2,0 \text{ cm.s}^{-1}$ avec $T_c = 814 \text{ }^\circ\text{C}$
- $I_{eff} = 475 I_{eff} \Rightarrow U = 2,2 \text{ cm.s}^{-1}$ avec $T_c = 891 \text{ }^\circ\text{C}$

Du fait de la gamme de puissance possible assez restreinte, les conditions hydrodynamiques à l'intérieur de la charge sont identiques ce qui ne nous permet pas de mesurer l'influence du brassage électromagnétique sur la cinétique de transfert.

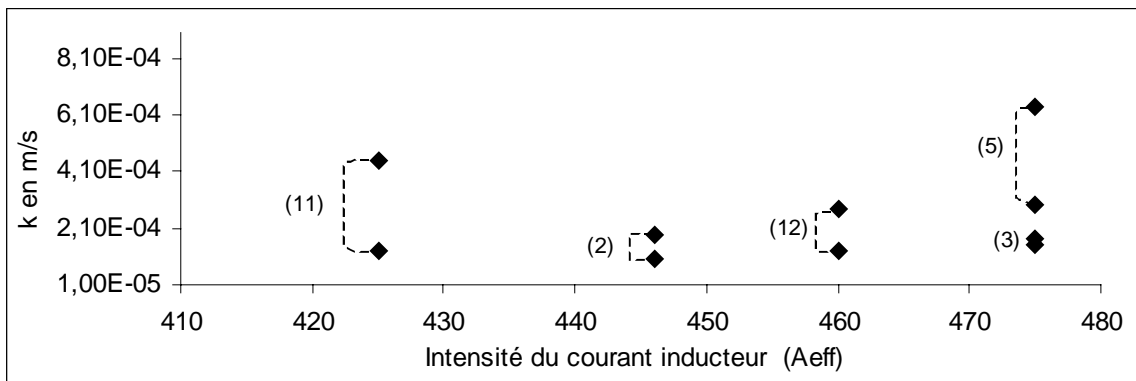


Figure 4.18 : Variation des coefficients de transfert du zirconium en fonction de l'intensité du courant inducteur non modulé; les numéros des expériences de transfert sont notés en face des points de mesure correspondants.

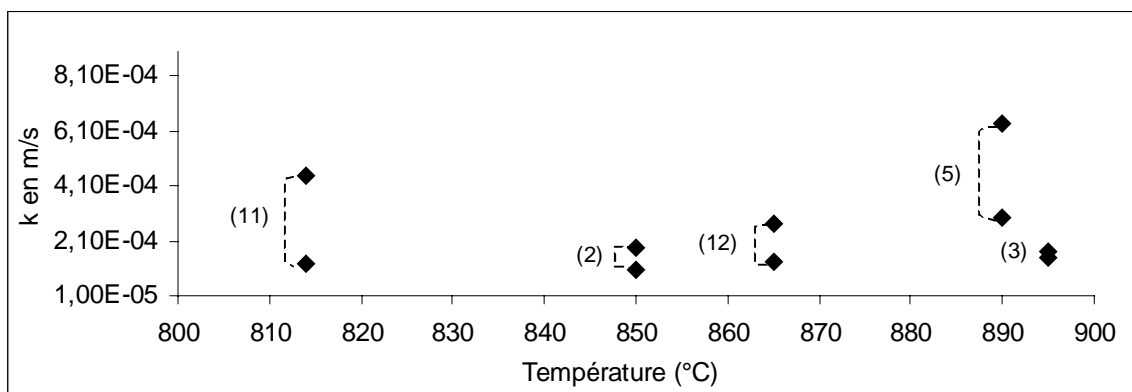


Figure 4.19 : Variation des coefficients de transfert du zirconium en fonction de la température mesurée dans le métal; les numéros des expériences de transfert sont notés en face des points de mesure correspondants.

4.2.4 Conclusions

Lors des expériences de transfert réalisées sans modulation du courant inducteur, la température mesurée à l'intérieur du métal est conforme à la température théorique issue du bilan thermique entre la puissance dissipée par les pertes thermiques et la puissance injectée dans le métal.

L'analyse qualitative des échantillons obtenus lors du transfert de zirconium montre que du zirconium est réduit directement dans le sel. Son transfert du sel vers le métal s'accompagne de la formation d'une couche noire qui est encore présente en fin d'expérience et qui est caractérisée par des concentrations de zirconium assez élevées. Il ressort que cette couche noire n'empêche pas le transfert de zirconium. Dans le métal le zirconium forme avec l'aluminium des particules de composé intermétallique $ZrAl_3$. Nos observations permettent de mieux comprendre le mécanisme de la réaction mais son processus exact n'est pas encore identifié.

L'étude cinétique du transfert de zirconium a permis de déterminer des coefficients de transfert du zirconium en fonction de l'intensité du courant inducteur et de la température dans la charge. Il ressort

- que le transfert se fait très rapidement, $1,4.10^{-4} \leq k \leq 4,6.10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$, soient des temps de capacité de notre réacteur inférieurs à 8 minutes.

- que, dans la gamme limitée de puissance électrique autorisée par notre installation et compte tenu de la précision des mesures, nos travaux n'ont pas permis de montrer de variation de la cinétique de transfert avec la température ou avec la vitesse de brassage électromagnétique dans le métal.

4.3 Etude cinétique du transfert en modulant le courant inducteur

Le paragraphe 4.2 a été consacré aux expériences de transfert réalisées sans agitation de l'interface entre les sels fluorés et le métal. Or de nombreuses études antérieures [2], [14], [15], [49] ont montré que l'agitation de l'interface réactionnelle joue un rôle essentiel sur l'accélération des transferts. Aussi dans ce paragraphe on se propose d'étudier la cinétique de transfert du zirconium en agitant l'interface par l'utilisation d'un courant modulé dans l'inducteur. Pour optimiser cette agitation, on s'appuiera sur les résultats de l'étude du comportement hydrodynamique de la surface libre du gallium liquide soumis aux forces électromagnétiques créées par un courant inducteur modulé bifréquence. Ces résultats seront nécessaires pour contrôler l'amplitude et la fréquence des déformations de l'interface.

Six expériences de transfert en modulant le courant inducteur ont été réalisées et ont abouti à une analyse de la cinétique de transfert. Les caractéristiques et les paramètres utilisés pour chaque expérience sont répertoriés dans le tableau A6.2 présenté en annexe 6. Seules les trois dernières expériences n°8, n°9 et n°13 ont pu bénéficier du dispositif de contrôle de résonance, décrit au paragraphe 3.5.

En début de paragraphe nous présentons les valeurs des paramètres de modulation de la consigne d'entrée du générateur choisies à partir des résultats de l'étude hydrodynamique traitée au chapitre 3. Les résultats des analyses qualitatives des échantillons obtenus en fin d'expérience sont exposés. Nous rendrons compte ensuite des résultats des analyses par I.C.P. optique des échantillons de métal prélevés en cours d'expérience de transfert. A partir de l'analyse de l'évolution de la concentration de zirconium dans le métal nous discuterons de

l'influence des paramètres expérimentaux sur les cinétiques obtenues. On montrera notamment l'importance de la connaissance de l'état d'agitation de l'interface. Ceci peut être réalisé au moyen du détecteur de résonance mis en œuvre dans le cadre de cette étude.

4.3.1 Choix des valeurs des paramètres de modulation

On rappelle que les caractéristiques électriques du courant inducteur bifréquence sont contrôlées à partir des paramètres de modulation du signal de consigne d'entrée du générateur que sont la tension moyenne U_{cm} , le taux de modulation β et la fréquence de modulation f_2 . Les critères de choix des valeurs des paramètres utilisés lors des expériences de transferts s'appuient d'une part sur les résultats de l'analyse électrotechnique de l'installation traitée au chapitre 2 et d'autre part sur l'étude hydrodynamique de la surface libre du gallium exposée au chapitre 3.

a) Valeur de la tension moyenne

La puissance Joule P_c dissipée dans la charge est fonction de l'intensité du courant inducteur I_{eff} (cf. équation 2.6). Cette intensité est contrôlée par la tension moyenne U_{cm} du signal de consigne d'entrée du générateur (cf. équation 2.22). La nécessité de maintenir une température dans le bain métallique comprise entre 750°C et 900°C impose par conséquent des valeurs limites pour I_{eff} . Ces valeurs sont données dans le paragraphe 4.2.1a dans le cas d'un courant inducteur non modulé et sont déduites du bilan thermique entre la charge et l'enceinte détaillé en annexe 6. Bien que les conditions thermiques en présence d'un courant inducteur modulé soient différentes (on le verra dans le paragraphe 4.3.3a à propos des valeurs des températures mesurées dans le métal dans le cas d'un courant inducteur modulé) on utilise la même gamme de valeurs limites pour I_{eff} dans le cas du courant inducteur modulé et non modulé.

A partir des valeurs limites de I_{eff} données dans le paragraphe 4.2.1a et compte tenu de l'influence des paramètres de modulation f_2 et β sur l'intensité I_{eff} (cf. paragraphe 2.5.2), les valeurs de U_{cm} adoptées lors des expériences de transfert réalisées avec modulation sont comprises entre $1,40$ et $2,03 V_{eff}$.

b) Valeur du taux de modulation

Une étude électrotechnique réalisée sur l'influence du taux de modulation β du signal de consigne d'entrée du générateur sur les caractéristiques électriques du courant inducteur a été présentée au chapitre 2. Il ressort de cette étude l'existence d'un écart croissant entre les valeurs théoriques de l'intensité I_{eff} et du taux de modulation α du courant inducteur et les valeurs réelles mesurées quand la valeur de β augmente.

Aux regards de ces résultats, la valeur de β choisie pour les expériences de transfert est de $0,45$. En effet il apparaît que cette valeur de β représente le meilleur compromis pour obtenir

à la fois la valeur du taux de modulation α la plus élevée possible et une valeur d'intensité I_{eff} comprise dans la gamme des valeurs limites imposées au système.

c) Valeur de la fréquence de modulation

Une étude du comportement hydrodynamique de la surface libre du gallium soumis aux forces électromagnétiques engendrées par un courant inducteur modulé a été exposée au chapitre 3. Cette étude a montré la possibilité d'exciter des modes de surfaces axisymétriques $(0,n)$ à la surface libre du métal liquide.

Les mesures de l'amplitude maximale des déformations de la surface libre effectuées au centre du creuset ont révélé que le mode $(0,1)$ engendre les amplitudes de déformations les plus élevées. Aussi, nous avons décidé d'utiliser l'excitation du mode $(0,1)$ comme moyen d'agitation de l'interface réactionnelle lors des expériences de transfert entre le métal liquide et les sels fondus. On a vu au paragraphe 3.4.1d que l'excitation du mode de surface $(0,1)$, de

fréquence propre $f_{0,1}$, survient pour les fréquences de modulation $f_2 \approx \frac{f_{0,1}}{2}$ et $f_2 \approx f_{0,1}$.

Or l'expression (3.18) utilisée pour calculer les fréquences propres $f_{0,n}$ de la surface libre du gallium n'est plus valable pour le calcul des fréquences propres d'une interface entre deux liquides immiscibles, comme c'est le cas dans notre étude cinétique de transfert.

Le calcul des fréquences propres à l'interface entre un métal et des sels de masses volumiques différentes conduit à la résolution d'une équation quadratique^[47]. La résolution de cette équation donne deux valeurs de fréquences propres possibles $(f_{0,n})_1$ et $(f_{0,n})_2$ pour un mode $(0,n)$ donné^[51] :

$$(f_{0,n})_1 = \frac{(\lambda_n g)^{1/2}}{2\pi} \left(\frac{\rho_m - \rho_s}{\rho_m + \rho_s} + \frac{\gamma \lambda_n^2}{(\rho_m - \rho_s)g} \right)^{1/2} \quad (4.8)$$

$$(f_{0,n})_2 = \frac{(\lambda_n g)^{1/2}}{2\pi} \left(1 + \frac{\gamma_s \lambda_n^2}{\rho_s g} \right)^{1/2} \quad (4.9)$$

où ρ_m et ρ_s ($\rho_m > \rho_s$) désignent les masses volumiques du métal et des sels alors que γ et γ_s correspondent respectivement au coefficient de tension interfaciale entre les deux fluides et au coefficient de tension superficielle à la surface libre des sels.

A partir des constantes physiques du métal et des sels données en annexe 1 et en supposant que $\gamma \approx \gamma_m - \gamma_s$ (où γ_m désigne le coefficient de tension superficielle à la surface libre du métal), la résolution numérique des équations (4.8) et (4.9) donnent pour le mode $(0,1)$ les valeurs de fréquences propres $(f_{0,1})_1 = 3,52 \text{ Hz}$ et $(f_{0,1})_2 = 4,79 \text{ Hz}$.

Par conséquent, lors des expériences de transfert réalisées avec modulation du courant inducteur, nous choisissons d'utiliser des valeurs de fréquence de modulation f_2 proche de $\frac{4,79}{2} \text{ Hz}$ et $4,79 \text{ Hz}$ correspondant à l'excitation du mode de surface $(0,1)$.

d) Conclusions

Les résultats des études thermiques, électrotechniques et hydrodynamiques présentés respectivement en annexe 4 et aux chapitres 2 et 3 ont contribué à la détermination des valeurs optimales suivantes pour les paramètres de modulation du courant inducteur intervenant dans le cadre de notre étude cinétique des transferts :

- Tension moyenne $1,40 V_{eff} < U_{cm} < 2,03 V_{eff}$.
- Taux de modulation $\beta = 0,45$.
- Fréquence de modulation $f_2 \approx \frac{4,79}{2} \text{ Hz}$ et $f_2 \approx 4,79 \text{ Hz}$ correspondant à l'excitation du mode de surface $(0,1)$.

4.3.2 Analyse qualitative des échantillons obtenus en fin d'expérience

En fin d'expérience la charge solidifiée, constituée du métal recouvert de sel, est coupée en deux dans le sens de la hauteur afin d'être analysée au M.E.B. Contrairement aux expériences de transfert réalisées en absence de modulation du courant inducteur, les échantillons analysés ne présentent pas de couche noire dans le sel au niveau de l'interface métal – sel comme le montre la figure 4.20a. On retrouve toutefois quelques taches noires au niveau de l'interface dans les échantillons correspondant aux expériences n°8 et n°13 (cf. figure 4.20b). Une analyse par I.C.P. optique révèle une concentration élevée de zirconium dans ces taches noires ($5,5 \text{ mg.g}^{-1}$ de sel pour l'expérience n°13). Nous verrons au paragraphe 4.3.3c que le dispositif de détection utilisé pendant les expériences n°8 et n°9 montre que l'interface métal – sel pendant l'expérience n°8 a été moins bien agitée que pendant l'expérience n°9. La présence de taches noires riches en zirconium à la fin de l'expérience n°8 semble être liée à la différence du niveau d'agitation de l'interface constatée entre les expériences n°8 et n°9. Une explication de l'influence de l'agitation de l'interface métal – sel sur la disparition de la couche noire sera proposée à la fin de ce paragraphe.

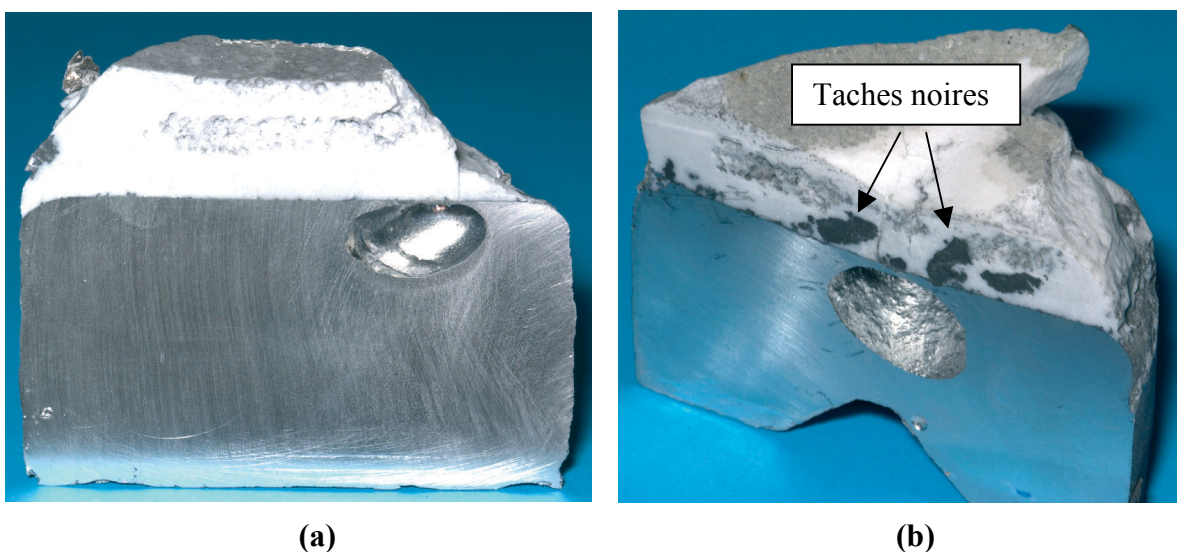


Figure 4.20 : Photographies d'une coupe verticale d'un échantillon solidifié métal-sel obtenu à la fin d'une expérience réalisée avec modulation du courant inducteur; **(a)** correspond à l'expérience n°9 et **(b)** correspond à l'expérience n°8.

Deux expériences réalisées en modulant le courant inducteur avec les paramètres de modulation $U_{cm} = 1,5V_{eff}$, $\beta = 0,45$ et $f_2 = 4,79Hz$ ont été interrompues au bout de *3 min* et *4 min 30 s*. L'analyse au M.E.B. des coupes verticales des échantillons solidifiés métal - sel obtenus à la fin de ces deux expériences montre

- la présence de zirconium directement réduit dans le sel.
- la formation du composé intermétallique $ZrAl_3$ dans le métal.
- la formation d'une couche noire en début d'expérience, cette couche noire disparaissant avec le temps puisqu'on ne la retrouve plus au bout de *40 min* dans aucun des échantillons obtenus à la fin des expériences réalisées en modulant le courant inducteur.

Des analyses par I.C.P optique de la phase saline des échantillons obtenus en fin d'expérience (*40 min*) révèlent la disparition presque totale du zirconium (il reste moins de *0,5%* de zirconium au sein du sel).

D'un point de vue qualitatif, ces résultats sont semblables à ceux obtenus sans modulation du courant inducteur hormis le fait que l'on n'observe plus la présence d'une couche noire à l'interface métal – sel à la fin des expériences réalisées avec modulation. On remarque que la température n'a aucune influence sur la disparition de la couche noire. La modulation du courant, par le biais de l'agitation interfaciale qu'elle engendre, semble directement responsable de la disparition de cette couche noire qui se forme en début d'expérience et qui contient une concentration élevée de zirconium.

Au vu des résultats des expériences réalisées sans et avec modulation, il ressort que le mécanisme de transfert du zirconium du sel vers le métal est complexe. Il existe sans doute deux mécanismes se déroulant en parallèle :

- d'une part un "transfert classique" par diffusion des espèces réactives et des produits de réaction de part et d'autre de l'interface où se déroule la réaction chimique d'oxydoréduction.
- d'autre part un processus de réduction à distance du zirconium dans le sel (par diffusion de l'aluminium ou des électrons loin de l'interface), suivi d'une étape de digestion du zirconium dans le métal qui se manifeste par la formation d'une couche noire au niveau de l'interface.

Dans ce dernier cas, le transfert se réduit à un problème de mouillage particule – métal – sel. Une agitation de l'interface, même très faible, permet alors de déplacer la ligne triple de contact le long de la particule et favorise la digestion de la particule dans le métal. Ainsi l'agitation de l'interface créée par la modulation du courant inducteur peut expliquer la disparition de la couche noire, significative d'une digestion quasi-complète du zirconium dans le métal.

4.3.3 Résultats obtenus sur les échantillons prélevés en cours d'expérience

Les résultats du dosage en zirconium par l'analyse I.C.P. optique des échantillons métalliques prélevés lors des expériences de transfert sont notés en annexe 8.

Dans ce paragraphe, nous présentons d'abord les valeurs des températures mesurées dans le bain métallique. A partir des concentrations de zirconium mesurées dans le métal nous déterminons les coefficients de transfert correspondant à chaque expérience. Nous discutons ensuite de l'influence de la température et des paramètres de modulation sur les cinétiques de transfert obtenues.

a) Mesures de la température dans le métal

La valeur de la température mesurée à l'équilibre thermique dans le métal est portée sur la figure 4.21 en fonction de l'intensité du courant inducteur. Compte tenu de l'agitation interfaciale engendrée par la modulation du courant, on s'attend à mesurer des températures différentes de celles obtenues en absence de modulation du courant inducteur (représentées par les traits pointillés sur la figure 4.21).

Il ressort de l'analyse de la figure 4.21 que l'écart entre les valeurs des températures mesurées sans et avec modulation du courant est faible et inférieur à 15 °C excepté pour l'expérience n°4 et surtout l'expérience n°9. Pour cette dernière expérience, la température mesurée dans le métal est plus élevée de 70 °C par rapport à la température d'une expérience réalisée avec le même I_{eff} et sans modulation du courant inducteur. Cette élévation de température ne peut s'expliquer par l'effet d'exothermicité de la réaction de réduction du zirconium par l'aluminium. En considérant que la réaction est réalisée de façon adiabatique, le bilan enthalpique correspondant à la réduction du zirconium peut s'écrire :

$$\Delta H_{Zr}^0 = - C_p \Delta T \quad (4.10)$$

où ΔH_{Zr}^0 désigne l'enthalpie standard de réduction du zirconium, C_p est la capacité calorifique à pression constante du système métal + sel et ΔT l'élévation de température entre l'état initial et l'état final.

A partir des valeurs numériques suivantes correspondant à notre système d'étude, $\Delta H_{Zr}^0 = 19,2 \text{ kJ}$ et $C_p = 1570 \text{ J.K}^{-1}$ (valeur calculée à partir des capacités calorifiques molaires des composés notées en annexe 1), on trouve une élévation de température ΔT de l'ordre de 12°C. Par conséquent la faible exothermicité de la réaction de réduction n'est pas une explication des valeurs élevées de la température mesurée lors des expériences n°4 et n°9.

Par contre, il semble exister une corrélation entre l'état d'agitation de l'interface et l'élévation de température dans la charge. En effet il sera montré au paragraphe 4.3.3c que l'expérience n°8, dont la valeur de température mesurée correspond aux valeurs de température obtenues sans modulation, est réalisée avec une faible agitation de l'interface. Ce n'est pas le cas de l'expérience n°9 où le dispositif de détection de résonance indique des déformations interfaciales importantes. On remarque ainsi que dans les expériences où l'agitation de l'interface est faible, soit parce qu'on n'est pas exactement à la résonance (expérience n°8), soit parce que la fréquence de modulation ne correspond à aucune fréquence propre d'un mode de surface (expérience n°13), on mesure des valeurs de température correspondant aux valeurs obtenues sans modulation du courant. Dans le cas de l'expérience n°9 où l'on agite fortement l'interface, on constate une élévation de température par rapport aux expériences d'interface non agitée de l'ordre de 70°C.

L'explication d'une augmentation de température dans le métal induite par une meilleure agitation de l'interface n'est pas clairement définie. Deux explications peuvent être avancées pour expliquer cette élévation de la température :

- une modification du couplage électromagnétique.
- une plus grande surface de contact entre le métal et le creuset en graphite qui, soumis au champ magnétique, est chauffé par effet Joule.

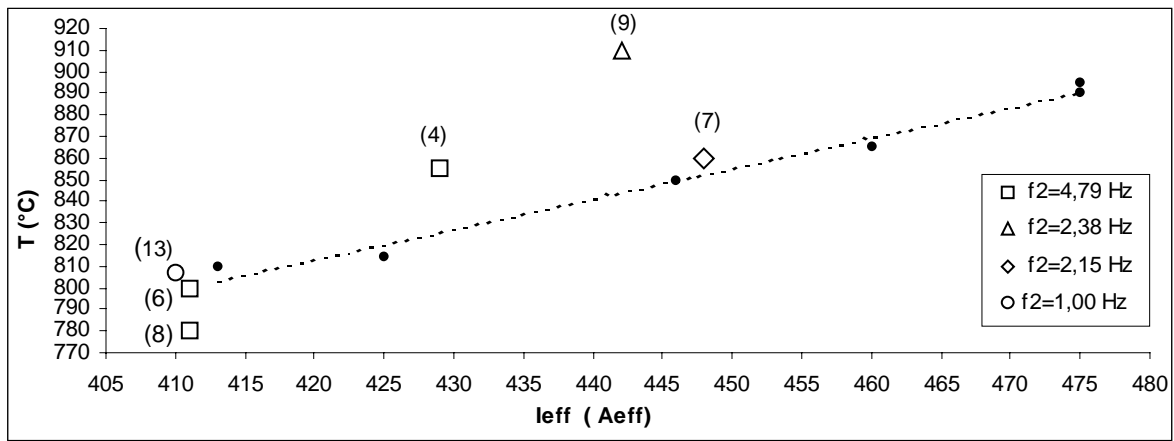


Figure 4.21 : Température mesurée dans le métal en fonction de l'intensité du courant inducteur lors des expériences de transferts réalisées avec modulation de courant (les numéros des expériences sont notés au dessus des points de mesure correspondant); les traits en pointillés correspondent aux valeurs des températures mesurées en absence de modulation du courant; la valeur du taux de modulation est de 0,45 pour toutes les expériences.

b) Evolution de la concentration de zirconium dans le métal

L'évolution de la concentration de zirconium dans le métal est représentée sur la figure 4.22 pour chaque expérience de transfert réalisée avec modulation du courant inducteur. Comme il a déjà été observé lors de l'étude cinétique en absence de modulation (cf. figure 4.16), la figure 4.22 montre

- un comportement asymptotique de la concentration de zirconium dans le métal pour des temps supérieurs à 10 min.
- des concentrations de zirconium parfois supérieures à la concentration finale C_{Zr}^f en début d'expérience (phénomène probablement dû à l'effet pépite introduit au paragraphe 4.2.3a).

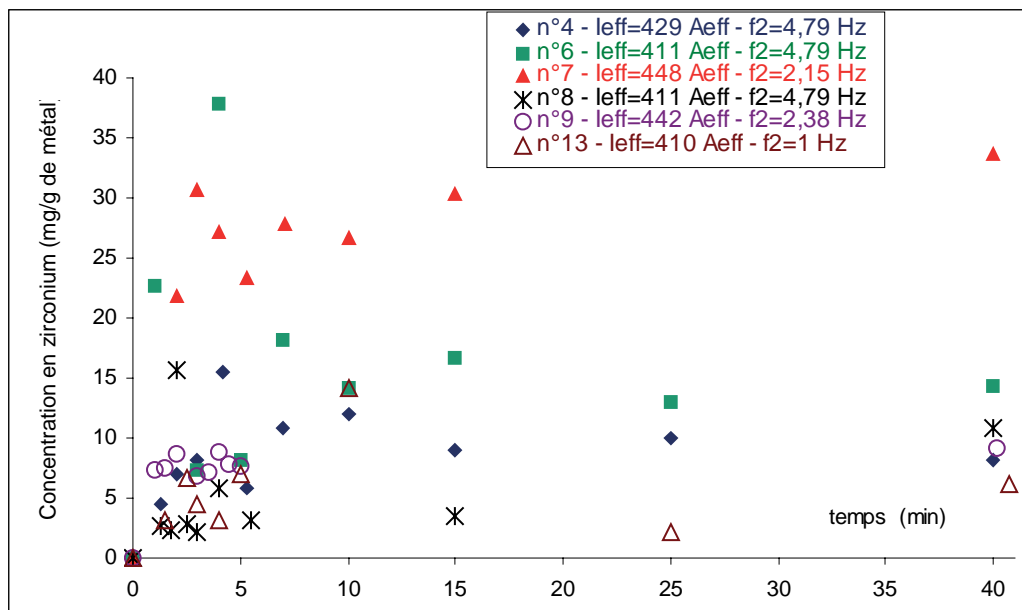


Figure 4.22: Evolution de la concentration de zirconium dans le métal lors des expériences de transfert réalisées avec modulation du courant inducteur.

c) Détermination des coefficients de transfert

A partir des concentrations de zirconium mesurées par I.C.P. optique dans les échantillons métalliques et notées en annexe 8, on détermine les coefficients de transfert correspondant à chaque expérience avec la même méthode que celle décrite au paragraphe 4.2.3b. Le tableau 4.6 regroupe les valeurs des coefficients de transfert k ainsi calculées.

N° d'expérience	T (°C)	I_{eff} (A _{eff})	α	f_2 (Hz)	k (m.s ⁻¹)
4	855	429	0,13	4,79	$(8,1 \pm 3,4).10^{-4}$
6	800	411	0,14	4,79	$(1,6 \pm 0,2).10^{-4}$
7	860	448	0,27	2,15	$(4,3 \pm 1,3).10^{-4}$
8	780	411	0,14	4,79	$(1,0 \pm 0,5).10^{-4}$
9	910	442	0,25	2,38	$(7,8 \pm 4,5).10^{-4}$
13	807	410	0,44	1,00	$(2,5 \pm 1,0).10^{-4}$

Tableau 4.6 : Valeurs expérimentales des coefficients de transfert du zirconium obtenues pour différentes valeurs de température et de caractéristiques I_{eff} , α et f_2 du courant inducteur modulé.

Comme il a déjà été observé dans le tableau 4.5 regroupant les valeurs des coefficients de transfert obtenus sans modulation, les résultats portés sur le tableau 4.6 indiquent que les incertitudes de mesures les plus grandes correspondent aux valeurs des coefficients de transfert les plus élevées. Ceci a été expliqué par le fait que l'erreur commise sur le calcul des coefficients augmente avec la rapidité de l'obtention de l'équilibre.

L'analyse des résultats portés sur le tableau 4.6 montre que les expériences n°6 et n°8 réalisées dans les mêmes conditions électriques donnent des coefficients de transfert k assez proches avec des valeurs comprises entre $1.10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ et $1,6.10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$. Ces valeurs de k sont plus faibles que celles obtenues lors des expériences n°4 et n°9 pour lesquelles on excite pourtant le même mode de surface (0,1). De plus, ces valeurs de k correspondent à la même gamme de valeurs des coefficients de transfert obtenus sans modulation du courant.

L'obtention d'une telle valeur de k lors des expériences n°6 et n°8 peut venir du fait que la valeur de fréquence de modulation utilisée ne correspond pas à la fréquence propre de surface générant les amplitudes de déformations maximales. En effet on rappelle que l'étude hydrodynamique de la surface libre du gallium a montré que les valeurs des fréquences de modulation f_2 pour lesquelles on mesure les amplitudes maximales des déformations des modes de surface (0,n) ne sont jamais strictement identiques à chaque mesure. En particulier on note une variation de $\pm 0,1 \text{ Hz}$ parmi les valeurs de f_2 mesurées. Or compte tenu de la faible largeur des pics de résonance présentés sur la figure 3.6, un tel écart de $\pm 0,1 \text{ Hz}$ sur les fréquences de modulation paraît suffisant pour dévier de la résonance. A partir de cette observation, nous avons mis au point le dispositif de détection de résonance décrit au paragraphe 3.5. Ce dispositif de détection n'a pu être utilisé qu'à partir de l'expérience n°8.

La figure 4.23 montre la variation de la fréquence f_l du courant inducteur enregistrée lors des expériences n°8 et n°9 au moyen du dispositif de détection de résonance. On rappelle que ces expériences ont été réalisées avec des fréquences de modulation correspondant aux fréquences d'excitation du mode de surface (0,1) calculées au paragraphe 4.3.1c.

D'après la figure 4.23, on voit clairement un état d'agitation de l'interface différent entre les deux expériences. La variation de fréquence Δf_l est de 50 Hz pour l'expérience n°9 alors que

dans le cas de l'expérience n°8, on trouve une variation $\Delta f_1 \approx 15 \text{ Hz}$ qui indique que l'amplitude des déformations de l'interface est beaucoup moins importante que celle correspondant à l'expérience n°9. La faible valeur de variation de fréquence, une valeur de température correspondant à celles mesurées sans agitation de l'interface et la présence de taches noires en fin d'expérience sont autant de facteurs qui montrent que l'interface de l'expérience n°8 a été moins bien agitée que celle de l'expérience n°9.

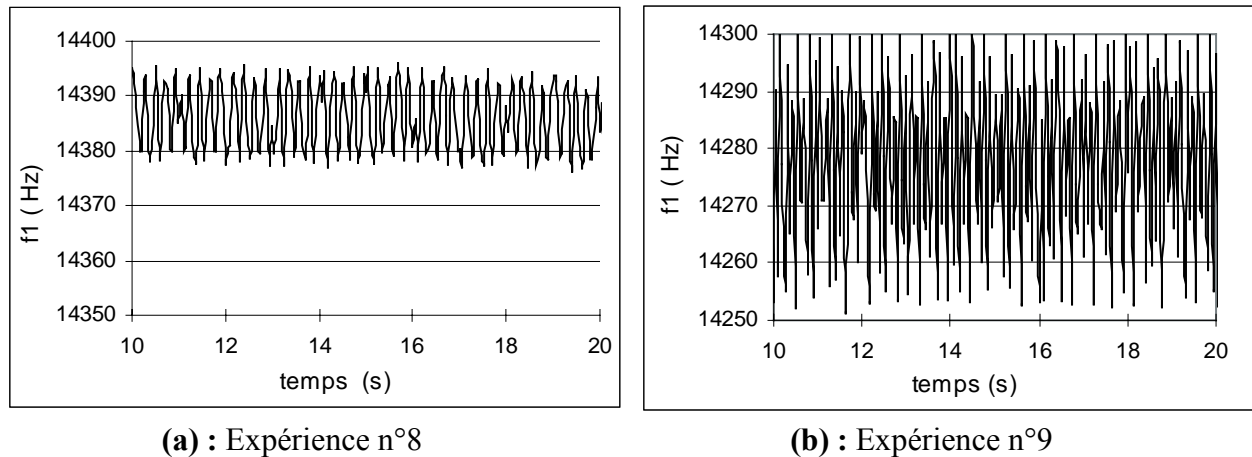


Figure 4.23 : Variation de la fréquence f_1 du courant inducteur lors des expériences de transfert n°8 (graphe (a)) et n°9 (graphe (b)).

La figure 4.24 présente la variation des coefficients de transfert en fonction de l'intensité efficace du courant inducteur. L'analyse de la figure 4.24 met en évidence deux catégories de valeurs pour les coefficients de transfert correspondant aux expériences réalisées avec modulation du courant :

- des valeurs supérieures à $4.10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ correspondant aux expériences n°4, n°7 et n°9, avec une déformation de l'interface importante observée à l'aide du dispositif de détection de résonance dans le cas de l'expérience n°9.
- des valeurs inférieures à $2.10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ correspondant aux expériences n°6 et n°8, avec une faible déformation de l'interface observée à l'aide du dispositif de détection de résonance dans le cas de l'expérience n°8.

L'expérience n°13 est différente des autres expériences, car la valeur de la fréquence de modulation utilisée ne correspond à aucune fréquence propre d'oscillation de surface. Dans ce cas de figure, la déformation de la surface se caractérise par un mouvement du dôme s'effondrant à la fréquence de 1Hz. Il ressort que la valeur du coefficient de transfert obtenue reste inférieure à celle obtenue lorsque l'interface est agitée suivant le mode de surface (0,1).

La figure 4.24 montre que pour une intensité du courant inducteur donnée, les valeurs des coefficients sont plus élevées quand l'interface est agitée. A titre d'exemple, on détermine les rapports des coefficients de transferts obtenus avec modulation sur ceux obtenus sans modulation suivants :

$$\frac{k_{n^{\circ}4}}{k_{n^{\circ}11}} \approx 2,8 \quad \text{pour } I_{eff} \approx 425 A_{eff} \quad \text{et} \quad \frac{k_{n^{\circ}9}}{k_{n^{\circ}2}} \approx 5,6 \quad \text{pour } I_{eff} \approx 445 A_{eff}$$

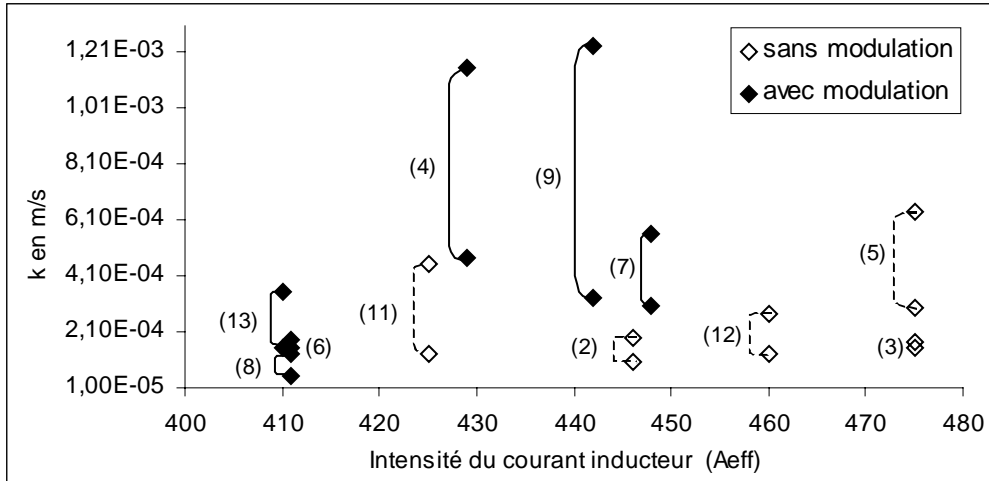


Figure 4.24 : Variation des coefficients de transfert du zirconium en fonction de l'intensité du courant inducteur; les numéros des expériences de transfert sont notés en face des points de mesure correspondants.

La figure 4.25 présente la valeur des coefficients de transfert en fonction de la température mesurée dans le métal. L'influence de la température sur la cinétique de transfert est difficile à mesurer dans notre système d'étude puisque lors des expériences pour lesquelles l'agitation de l'interface est importante, on a mesuré les températures les plus élevées. Il est donc difficile de dissocier l'effet de l'agitation de l'interface de l'effet de la température sur la cinétique de transfert. On peut cependant rappeler que l'étude cinétique réalisée en absence de modulation du courant inducteur et traitée au paragraphe 4.2 ne révèle aucune influence de la température sur la cinétique de transfert. Les bonnes performances des expériences n°4 et n°9 sont donc bien à attribuer à l'agitation de l'interface.

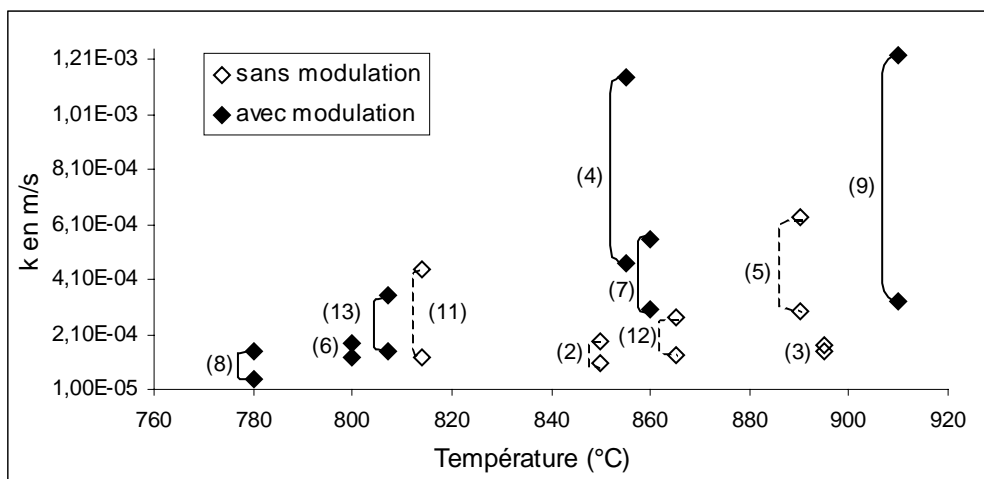


Figure 4.25 : Variation des coefficients de transfert du zirconium en fonction de la température mesurée dans le métal; les numéros des expériences de transfert sont notés en face des points de mesure correspondants.

4.3.4 Conclusions

Des expériences de transfert du zirconium ont été réalisées avec un courant inducteur modulé en amplitude en utilisant pour les paramètres de modulation du signal de consigne d'entrée du générateur des valeurs déterminées à partir des études électrotechniques et hydrodynamiques présentées aux chapitres 2 et 3.

Les valeurs des températures mesurées dans le métal sont en bonne adéquation avec celles obtenues en absence de modulation lorsque l'interface est faiblement déformée. Par contre, les valeurs des températures semblent d'autant plus élevées que l'agitation interfaciale est importante.

Une analyse qualitative au M.E.B. des échantillons solidifiés métal - sel montre que le zirconium est réduit dans le sel et forme des composés intermétalliques $ZrAl_3$ dans le métal. Son transfert du sel vers le métal s'accompagne de la formation d'une couche noire qui a disparu en fin d'expérience (40 min). L'agitation de l'interface, même d'amplitude faible et de manière non optimisée, est responsable de la disparition de la couche noire. Dans ce cas, la digestion du zirconium dans le métal est complète.

Les expériences ont permis de déterminer des coefficients de transfert en fonction des paramètres de modulation. On obtient deux catégories de valeurs pour les coefficients suivant l'état d'agitation de l'interface. Il se trouve que les expériences où la valeur de la fréquence de modulation f_2 ne correspond pas à la valeur de fréquence donnant des amplitudes de déformations élevées fournissent des valeurs de coefficients de transfert inférieures à $2.10^{-4} m.s^{-1}$. Dans le cas contraire où les amplitudes des déformations de l'interface sont importantes, on obtient des valeurs plus élevées des coefficients de transfert $4,3.10^{-4} \leq k \leq 8,1.10^{-4} m.s^{-1}$.

Il ressort de cette étude cinétique que les transferts du zirconium des sels fluorés vers le métal sont accélérés sous l'effet de l'agitation interfaciale créée par la modulation du courant inducteur. Pour des valeurs d'intensité du courant données, on obtient des valeurs des coefficients de transfert multipliées par un facteur variant d'environ 2 à 5 lorsque l'on agite l'interface. Ces résultats doivent être toutefois nuancés du fait des fortes incertitudes de mesure, décrites au paragraphe 4.2.3b, sur la détermination des coefficients de transfert.

4.4 Conclusion sur le chapitre 4

L'étude cinétique du transfert du zirconium entre une phase saline fluorée et un métal liquide a nécessité au préalable la mise en œuvre d'un mode opératoire et d'un dispositif expérimental adaptés. Les résultats des essais exploratoires de transfert nous ont permis de valider un protocole expérimental permettant la préparation, la fusion et la mise en contact des sels et de l'alliage liquide brassé électromagnétiquement. Un dispositif original de prélèvements d'échantillons ainsi qu'un réacteur d'étude ont également été mis en œuvre.

Une analyse qualitative réalisée par M.E.B. des échantillons solidifiés métal - sel obtenus en fin d'expérience a permis de mieux comprendre le mécanisme réactionnel intervenant lors des transferts. Il ressort que le mécanisme de transfert est complexe. Il fait intervenir en particulier un processus de réduction à distance du zirconium dans le sel, suivi d'une étape de digestion du zirconium dans le métal qui se manifeste par la formation d'une couche noire au niveau de l'interface. Le zirconium est peu soluble dans le métal et forme un composé intermétallique avec l'aluminium. On a observé qu'une agitation de l'interface, même de faible amplitude, est responsable de la disparition de la couche noire en fin d'expérience ce

qui est le signe d'une digestion complète du zirconium dans le métal. On peut expliquer cette observation par le fait que l'agitation interfaciale fournit l'énergie nécessaire au déplacement de la ligne triple de contact particule- métal- sel et favorise ainsi la digestion des particules dans le métal.

Une analyse quantitative a été réalisée à partir des mesures par la méthode I.C.P. optique des concentrations de zirconium dans les échantillons métalliques prélevés en cours d'expérience. En appliquant par analogie le modèle cinétique de la couche limite, on détermine les coefficients de transfert relatifs à nos expériences. Les valeurs des coefficients de transfert sont obtenues avec des incertitudes de mesures assez élevées du fait entre autre de la répartition non uniforme du zirconium dans le métal sous la forme d'amas de particules de $ZrAl_3$ et des problèmes de digestion du zirconium dans le métal au niveau de l'interface. Les résultats obtenus sur la cinétique en absence de modulation du courant inducteur montre que le transfert du zirconium se fait très rapidement avec des valeurs pour les coefficients de transfert comprises entre $1,4.10^{-4} m.s^{-1}$ et $4,6.10^{-4} m.s^{-1}$. Ces travaux n'ont pas montré de variation prononcée de la cinétique avec la température ou avec la vitesse de brassage électromagnétique dans le métal.

Lors des expériences réalisées sans modulation du courant inducteur, la température mesurée dans le métal est conforme à la température déduite d'un bilan thermique entre la puissance dissipée par les pertes thermiques et la puissance Joule fournie dans le métal.

Les expériences de transfert réalisées avec modulation du courant inducteur ont été effectuées en utilisant des valeurs des paramètres de modulation déduites des études thermiques, électrotechniques et hydrodynamiques menées au préalable. Lorsque la valeur de la fréquence de modulation employée ne correspond pas à la valeur de la fréquence propre de surface générant des déformations de la surface élevées, on obtient des valeurs de coefficients de transfert analogues à celles obtenues en absence de modulation du courant. Dans le cas contraire où la valeur de fréquence de modulation utilisée correspond aux fortes amplitudes des déformations de l'interface, les valeurs des coefficients de transfert sont plus élevées. Elles sont telles que $4,3.10^{-4} \leq k \leq 8,1.10^{-4} m.s^{-1}$, ce qui correspond à des nombres de Sherwood $19,3.10^3 < N_{Sh} < 36,5.10^3$.

Les résultats des expériences de transfert effectuées avec un courant modulé montrent la nécessité de bien connaître et maîtriser l'état d'agitation de l'interface en cours d'expérience. Ceci peut être réalisé au moyen du détecteur de résonance mis au point dans le cadre de cette étude.

La comparaison des résultats obtenus lors des expériences réalisées sans et avec modulation du courant inducteur indique que le transfert de zirconium des sels fluorés vers le métal peut être accéléré d'un facteur variant de 2 à 5 sous l'effet de l'agitation interfaciale créée par la modulation du courant inducteur pour une valeur d'intensité du courant donnée.

CONCLUSION

Le travail présenté dans ce mémoire a permis de mettre au point un nouveau procédé électromagnétique destiné à accélérer les transferts de masse entre un métal liquide et un laitier placé en couverture. Ce travail entre dans le cadre d'un programme de recherche mené par le CEA sur le retraitement des déchets nucléaires.

Le principe du procédé consiste à fondre et brasser le métal liquide dans un four à induction à creuset froid alimenté par des courants alternatifs bifréquences. Ces courants inducteurs sont constitués d'une moyenne fréquence pour fondre, chauffer et assurer un brassage électromagnétique au sein du métal liquide ainsi que d'une basse fréquence destinée à agiter l'interface métal - laitier. Les expériences et les analyses associées au cours de cette étude ont eu pour but de déterminer la faisabilité du procédé sur le plan :

- du fonctionnement électrique de l'installation de fusion en creuset froid.
- du comportement hydrodynamique de la surface libre d'un métal liquide soumis à un champ magnétique bifréquence.
- de l'aptitude du procédé à accélérer les transferts de masse en étudiant le cas particulier du transfert de zirconium d'un sel fluoré vers un métal liquide.

Le premier objectif fut d'obtenir un courant électrique alternatif bifréquence circulant dans l'inducteur. Pour cela nous avons modulé la consigne d'entrée du générateur à induction à l'aide d'un signal sinusoïdal délivré par un générateur de fonctions. Nous avons obtenu un courant électrique inducteur modulé en amplitude et possédant deux fréquences :

- une moyenne fréquence comprise entre 14 kHz et 15 kHz représentant la fréquence de résonance du circuit oscillant électrique.
- une basse fréquence comprise entre 1 Hz et 10 Hz correspondant à la fréquence de modulation en amplitude du courant inducteur.

Nous avons montré que les caractéristiques du courant inducteur dépendent des paramètres de modulation du signal sinusoïdal de consigne d'entrée que sont le taux de modulation β , la tension moyenne U_{cm} et la fréquence de modulation f_2 . Des mesures expérimentales du courant inducteur réalisées pour plusieurs valeurs des paramètres de consigne d'entrée indiquent que l'intensité efficace I_{eff} et le taux de modulation α du courant inducteur diminuent quand les paramètres de modulation augmentent. Ceci vient du fait que le générateur à induction n'a pas une réponse dynamique parfaite et peine à suivre les consignes d'entrée imposées quand celles-ci deviennent trop élevées. En conséquence, l'effet de la modulation du courant entraîne un écart entre les valeurs affichées de l'intensité et du taux de modulation du courant inducteur et les valeurs réelles mesurées à l'aide du capteur de courant. Des lois empiriques ont donc été établies afin de quantifier cet écart dans le cadre des différentes configurations expérimentales utilisées au cours de notre étude. Ces lois permettent de déterminer les caractéristiques réelles du courant inducteur (I_{eff}, α) en fonction des paramètres de consigne d'entrée (U_{cm}, β, f_2) imposés au générateur.

La possibilité d'obtenir un courant électrique inducteur bifréquence par modulation de la consigne d'entrée d'un générateur à induction à l'aide d'un générateur de fonctions a été clairement démontrée. Cette modulation est toutefois responsable d'une limitation du procédé au niveau électrotechnique puisque les performances électriques du système diminuent en présence d'une modulation importante du courant inducteur.

Le second objectif de ce travail de thèse fut d'étudier le comportement hydrodynamique de la surface libre d'un métal liquide soumis à un champ magnétique alternatif bifréquence. Des expériences réalisées avec du gallium liquide ont montré que, dans la gamme des paramètres utilisés lors des expériences, la surface libre du gallium présente des ondes stationnaires. Ces oscillations de la surface libre proviennent de l'excitation de modes de surface axisymétriques $(0,n)$ qui ont été identifiés à l'aide de l'enregistrement vidéo des mouvements de la surface libre. On observe deux types de modes d'oscillations axisymétriques, pour lesquels la surface libre de gallium oscille

- soit à la fréquence de modulation f_2 quand cette fréquence est égale à la fréquence propre du mode d'oscillation,
- soit à la fréquence double $2f_2$ quand la fréquence f_2 est égale à la moitié de la fréquence propre du mode d'oscillation.

La forme des oscillations s'explique par l'expression particulière des forces électromagnétiques engendrées par la modulation de la consigne d'entrée du générateur dans un tel système d'induction bifréquence.

Les amplitudes maximales et la fréquence des déformations de la surface libre ont été mesurées en fonction des paramètres de consigne d'entrée imposés au générateur. On observe des amplitudes de déformations relativement élevées (de l'ordre de 3 cm au centre du creuset dans le cas le plus favorable) lorsque l'on se place à la résonance. Un modèle analytique, basé sur une théorie linéaire des déformations de faible amplitude, a été établi afin d'interpréter les oscillations de la surface libre. Il ressort une assez bonne corrélation entre les mesures expérimentales des amplitudes maximales des déformations réalisées au centre du creuset et les valeurs issues du modèle théorique. Des questions restent en suspens notamment au sujet des fréquences propres des modes de surface. De façon surprenante, nous avons remarqué que l'expression théorique de la fréquence propre ne tenant pas compte de la tension superficielle donne des valeurs de fréquence très proches des valeurs mesurées expérimentalement.

Les expériences menées sur le gallium ont montré que les pics de résonance sont très étroits et qu'ils ne sont pas obtenus pour des valeurs de fréquence excitatrice parfaitement identiques entre chaque expérience. Il s'avère qu'un écart de fréquence de $\pm 0,1\text{ Hz}$ est suffisant pour passer à côté de la résonance. De ce fait un système de détection de la résonance, sans contact avec la surface libre, a été mise en place. Grâce à ce système nous avons montré la possibilité, dans la gamme des paramètres utilisés dans notre étude, de détecter les amplitudes maximales des déformations de la surface libre correspondant aux modes d'oscillations $(0,1)$ et $(0,2)$. Ce dispositif de détection a été utilisé lors d'expériences de transfert et a permis de connaître l'état d'agitation de l'interface dont la visualisation était rendue impossible par la présence du laitier placé en couverture.

La faisabilité du procédé sur le plan du fonctionnement électrique et en terme d'agitation de la surface libre d'un métal liquide ayant été établie, nous avons cherché à évaluer l'aptitude du procédé à améliorer les transferts de masse aux interfaces entre un métal liquide et un laitier.

Pour ce faire nous avons étudié la cinétique du transfert du zirconium (simulant des actinides présents dans les produits de fission) d'un sel fluoré vers un métal liquide contenant l'aluminium comme métal réducteur.

Afin de mieux comprendre l'influence de l'agitation interfaciale créée par la modulation du courant inducteur sur les transferts, nous nous sommes intéressés au mécanisme de transfert du zirconium au niveau de l'interface métal - sel. Ce mécanisme s'avère relativement complexe. Parallèlement à la réaction d'oxydoréduction localisée à l'interface, il fait intervenir un processus de réduction à distance du zirconium dans le sel, suivi d'une étape de digestion du zirconium dans le métal. Dans ce cas, le transfert se limite à un problème de mouillage particule – métal – sel. Au niveau de l'interface, la présence dans le sel du zirconium qui n'a pas été digéré par le métal entraîne la formation d'une couche noire. Dans le métal, le zirconium transféré se retrouve essentiellement sous la forme du composé intermétallique $ZrAl_3$.

L'efficacité du procédé électromagnétique à améliorer les transferts de zirconium a été évaluée en comparant les résultats des expériences réalisées sans et avec modulation du courant inducteur.

L'effet de la modulation du courant se traduit sur le plan qualitatif par la disparition de la couche noire au niveau de l'interface métal - sel en fin d'expérience. L'élimination de cette couche noire indique que la totalité du zirconium présent à l'interface a été transférée dans le métal. Nous pensons que l'agitation interfaciale, créée par la modulation du courant inducteur, permet de déplacer la ligne triple particule – métal – sel le long de la particule et favorise ainsi la digestion de la particule dans le métal. Cette déformation de l'interface améliore également les transferts de part l'augmentation de la surface d'échange qu'elle engendre entre le métal et le sel.

Nous avons mesuré les cinétiques de transfert du zirconium en appliquant le modèle cinétique de la couche limite permettant la détermination des coefficients de transfert k . L'évolution de la concentration de zirconium dans le métal, nécessaire à l'établissement des coefficients de transfert, a été obtenue à partir de l'analyse par I.C.P. optique d'échantillons métalliques prélevés en cours d'expérience. En absence de modulation du courant inducteur, les résultats obtenus sur la cinétique ont montré que le transfert de zirconium est très rapide ($1,4.10^{-4} \leq k \leq 4,6.10^{-4} m.s^{-1}$). Nous n'avons pas observé d'influence de la température sur la cinétique de transfert. L'effet du brassage électromagnétique interne dans le métal liquide n'a pas pu être mesuré du fait de la plage de fonctionnement trop petite des valeurs d'intensité du courant inducteur dans nos expériences. Lors des expériences réalisées avec modulation du courant inducteur, nous avons cherché essentiellement à agiter l'interface selon le mode de surface $(0,1)$ qui donne les amplitudes de déformation de l'interface les plus importantes. Nous avons obtenu des coefficients de transfert globalement plus élevés ($4,3.10^{-4} \leq k \leq 8,1.10^{-4} m.s^{-1}$) que ceux mesurés en absence de modulation. Pour une valeur d'intensité du courant donnée, il ressort que le transfert peut être accéléré d'un facteur variant de 2 à 5 sous l'effet de l'agitation interfaciale engendrée par la modulation du courant inducteur.

Dans le cadre de l'étude cinétique, nous avons seulement analysé l'influence de l'agitation interfaciale créée par le mode de surface $(0,1)$ sur les transferts. Il serait intéressant de poursuivre cette étude en excitant les autres modes de surface concentriques ($n \geq 2$), car ces modes génèrent des déformations d'amplitudes certes plus faibles que celles correspondant au mode $(0,1)$ mais les fréquences d'oscillation de la surface sont plus élevées. On pourrait ainsi identifier quel est le facteur d'agitation déterminant entre l'amplitude et la fréquence des

oscillations pour améliorer les transferts. L'étape suivante de cette étude sur les transferts menée en collaboration avec le CEA consistera à valider par des essais en actif les résultats obtenus sur le pilote de type préindustriel mis en place au laboratoire.

L'ensemble des résultats obtenus au cours de ce travail de thèse a démontré la faisabilité du procédé électromagnétique mis en œuvre à agiter l'interface entre un métal liquide et un laitier. Nous avons montré l'efficacité de cette agitation électromagnétique, créée par l'utilisation d'un champ magnétique bifréquence, pour améliorer les transferts de zirconium entre un sel fluoré et un alliage liquide constitué de cuivre et d'aluminium comme métal réducteur. Il serait intéressant de valider ces résultats pour d'autres couples d'espèces chimiques (élément réduit - métal extracteur) et pour d'autres solvants salins et métalliques en choisissant par exemple des réactions de transfert dont le mécanisme est parfaitement connu.

Au niveau de la réaction de transfert du zirconium en milieu fluorure, des études plus approfondies mériteraient d'être menées afin d'identifier clairement le mécanisme de transfert. Des explications ont notamment besoin d'être apportées sur le phénomène de réduction à distance du zirconium observé dans le sel ainsi que sur la nature et le rôle de la couche noire présente à l'interface métal - sel.

En ce qui concerne le procédé, des améliorations peuvent être encore envisagées. Sur le plan électrotechnique, il est probable que la venue de nouveaux générateurs à induction capables de suivre les consignes d'entrée imposées pour des valeurs des paramètres de modulation élevées permettra une meilleure performance électrique du système. Cela aura également pour conséquence de supprimer l'écart existant entre les caractéristiques du courant inducteur affichées et celles effectivement mesurées au niveau de l'inducteur. Concernant la caractérisation de l'agitation interfaciale, nous pensons qu'il est possible, à partir du dispositif de détection de résonance, de pouvoir déterminer non seulement la fréquence mais aussi l'amplitude des déformations de l'interface. Ces informations sur l'état d'agitation de l'interface seront très utiles pour améliorer le contrôle des transferts de masse aux interfaces. En outre, on peut concevoir d'automatiser le procédé afin de rechercher et de mieux contrôler la résonance: la valeur de la fréquence de modulation sera ainsi déterminée automatiquement par le système en fonction des informations sur le niveau de l'agitation de l'interface obtenues à partir de la mesure de la fréquence principale du courant inducteur.

D'une manière générale, l'utilisation du procédé électromagnétique mis en œuvre au cours de cette étude peut être étendue à tous les processus métallurgiques comportant des étapes de transfert de masse aux interfaces métal liquide – laitier dans le but d'améliorer les transferts. De part la possibilité qu'offre le procédé à pouvoir déformer et contrôler la surface libre d'un métal liquide, ce procédé peut avoir des applications autres que la maîtrise des transferts. Il pourrait être utilisé par exemple dans le cadre des mesures des propriétés thermophysiques des métaux liquides en lévitation électromagnétique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] I. BARIN : Thermochemical data of pure substances, VCH Verlags Gesellschaft, Weinheim, 1993.
- [2] F. LEMORT : Etude de la séparation actinides-lanthanides des déchets nucléaires par un procédé pyrochimique nouveau, thèse INP Grenoble, 1997.
- [3] E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS and H. F. Mc MURDIE : Phase diagrams for ceramists, The American Ceramic Society Inc., 1964, pp. 441.
- [4] M. HANSEN : Constitution of binary alloys, Metallurgy and Metallurgical engineering series, 2nd edition, Mc Graw-Hill Book Company Inc., pp. 85.
- [5] G. PETZOW, G. EFFENBERG : Ternary Alloys : A comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams, Hardcover, Vol. 5, 1992, pp. 113-121.
- [6] W.F. PORTER, F.D. RICHARDSON, K. N. SUBRAMANIAN : Some studies of mass transfer across interfaces agitated by bubbles, A W D Hills ed., Institution of Mining and Metallurgy, London, 1967, pp. 79-111.
- [7] F. HABASHI : Principles of extractive metallurgy, Gordon and Breach, Science publishers Inc., Vol. 1, 1969.
- [8] J. J. MOORE : Chemical Metallurgy, Butterworth & Co, 1981, ISBN 0-408-00567-X.
- [9] S. ASAI, M. KAWACHI and I. MUCHI : Fluid flow and mass transfer in gas stirred ladles, *Proc. Int. Symp. 1986*, Foundry Processes : Their Chem. Phys., Plenum, New York, 1988, pp. 261-292.
- [10] H. MORIYAMA, M. MIYAZAKI, Y. ASAOKA, K. MORITANI and J. OISHI : Kinetics of reductive extraction of actinide and lanthanide elements form molten fluoride into liquid bismuth, *Journal of Nuclear Materials*, 182, 1991, pp. 113-117.
- [11] J. T. DAVIES : Turbulence phenomena, Academic Press, New-York, San Francisco, London, 1972.
- [12] C. B. ALCOCK : Principles of Pyrometallurgy, Academic Press, 1976, ISBN : 0120489503.
- [13] R. VASSE, H. GAYE, J. P. MOTTE, Y. FAUTRELLE : Thermal and metallurgical efficiencies in ladle induction furnace treatments, *7th I.C.V.M.*, The Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo, Vol. 2, 1982, pp. 1125-1132.
- [14] G. CARLSSON and M. BRAMMING : Mass transfer between slag and metal phases in gas or inductively-stirred melts : a comparison on a 6 ton scale, *Proc. of the 2nd Int. Symp. on Metallurgical Slags and Fluxes 1984*, Lake Tahoe, The Metallurgical society of AIME, 1984, pp. 1061-1082.

- [15] F. DEBRAY, Y. FAUTRELLE, M. BURTY and J. M. GALPIN : Surface waves and mass transfer induced by a low frequency electromagnetic field, *Proc. Int. Symp. on Electromagnetic Processing of Materials EPM 94*, Nagoya, The Iron and Steel Institute of Japan, 1994, pp. 29-34.
- [16] F. DEBRAY : Déformations d'interface engendrées par une excitation électromagnétique basse fréquence et mesure des transferts de masse associés, thèse INP Grenoble, 1994.
- [17] F. DEBRAY, Y. FAUTRELLE and F. DALARD : Mass transfer measurement as a tool to study interfacial instabilities, *Experiments in fluids*, Vol. 19, 1995, pp. 353-358.
- [18] J. M. GALPIN, Y. FAUTRELLE : Liquid metal flows induced by low frequency alternating fields, *J. Fluid Mech.*, Vol. 239, 1992, pp. 383-408.
- [19] J. M. GALPIN, Y. FAUTRELLE and A. D. SNEYD : Parametric resonance in low frequency magnetic stirring, *J. Fluid Mech.*, Vol. 239, 1992, pp. 409-427.
- [20] M. BURTY, J. M. GALPIN, Y. FAUTRELLE, F. DEBRAY, T. INOMOTO, Y. OGAWA, T. TOH, I. SAWADA, K. HARASHIMA : Contribution to fundamental study of metal-slag mass transfer in ladle metallurgy, *3rd Int. Symp. on EPM 2000*, Nagoya, The Iron and Steel Institute of Japan, 2000, pp. 321-326.
- [21] R. MOREAU : Magnetohydrodynamics, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 1990.
- [22] R. MOREAU : MHD flows driven by alternating magnetic fields, *Proc. 2nd Beer-Sheva Seminar on MHD flows and turbulence 1978*, ed. A. Branover and A. Yakhot, Israël Univ. Press., 1980, pp. 65-82.
- [23] J. C. R. HUNT, M. R. MAXEY : Estimating velocities and shear stresses in turbulent flows, *Proc. 2nd Beer-Sheva Seminar on MHD flows and turbulence 1978*, ed. A. Branover and A. Yakhot, Israël Univ. Press., 1980, pp. 249-269.
- [24] J. M. GALPIN : Etude du couplage entre un métal liquide et un champ magnétique alternant à basse fréquence, thèse INP Grenoble, 1988.
- [25] J. N. BARBIER, Y. R. FAUTRELLE, J. W. EVANS et P. CREMER : Simulation numérique des fours chauffés par induction, *Journal de Méc. Théorique et Appliquée*, Vol. 1 n°3, 1982, pp. 533-556.
- [26] Y. FAUTRELLE : Analytical and numerical aspects of the electromagnetic stirring induced by alternating magnetic fields, *J. Fluid Mech.*, Vol. 102, 1981, pp. 405-430.
- [27] D. J. MOORE and J. C. R. HUNT : Electromagnetic stirring in the coreless induction furnace, *Proc. 3rd Beer-Sheva Seminar on MHD flows and turbulence 1978*, ed. A. Branover and A. Yakhot, Israël Univ. Press., 1981.
- [28] Y. FAUTRELLE, F. DEBRAY and J. ETAY : Stirring and mass transfer in a mercury coreless induction furnace, *Proc. of the Julian Szekely Memorial Symp. on Mat. Proc.*, ed. by H. Y. Sohn, J. W. Evans and D. Apelian, The Minerals, Metals & Materials Society, 1997, pp. 323-336.

- [29] E. D. TARAPORE and J. W. EVANS : Fluid velocities in induction melting furnace : Part I. Theory and Laboratory experiments, *Met. Trans.*, Vol. 7B, 1976, pp. 343-351.
- [30] Y. FAUTRELLE : Application of alternating magnetic fields : a frequency, an effect, *3rd Int. Symp. on EPM 2000*, Nagoya, The Iron and Steel Institute of Japan, 2000, pp. 300-305.
- [31] D. PERRIER, Y. FAUTRELLE, J. ETAY, R. PICCINATO and R. BOEN : Experimental study of the instabilities generated by a two-frequency magnetic field at the free surface of a gallium pool, *Proc. of the PAMIR 4th Int. Conf. MHD*, Giens, 2000, pp. 149-154.
- [32] Y. CHINO, K. IWAI and S. ASAI : Control of free surface shape on a molten metal by synchronous imposition of a mechanical oscillation and intermittent alternating magnetic field, *3rd Int. Symp. on EPM 2000*, Nagoya, The Iron and Steel Institute of Japan, 2000, pp. 49-54.
- [33] D. PERRIER, Y. FAUTRELLE, J. ETAY, R. ERNST, R. PICCINATO, R. BOEN : Dispositif électromagnétique de fusion et d'agitation interfaciale de systèmes diphasiques, notamment pour l'accélération de processus métallurgiques ou pyrochimiques, brevet CEA en cours de dépôt, n° EN 020207262, 2002.
- [34] G. H. SCHIPPEREIT, A. F. LEATHERMAN, D. EVERS : Cold crucible induction melting of reactive metals, *Journal of Metals*, 1961, pp. 140-143.
- [35] D. DELAGE et R. ERNST : Modélisation électrique d'un système de fusion par induction en creuset froid, *Revue Générale d'Electricité*, Vol. 4, avril 1983, pp. 266-272.
- [36] D. DELAGE : Aspects électriques et thermiques de la fusion par induction en creuset froid, thèse de docteur ingénieur INP Grenoble, 1982.
- [37] R. ERNST et C. GARNIER : Mesure numérique des caractéristiques d'un circuit oscillant pour le chauffage par induction, *Revue Générale d'Electricité*, Vol. 8, sept 1989.
- [38] A. GAGNOUD : Modélisation des installations de fusion en creuset froid pour l'élaboration en continu ou la lévitation, thèse INP Grenoble, 1986.
- [39] I. LECLERQ, A. GAGNOUD : Electromagnetic modelling of induction melting devices in cold crucibles, *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 24, n°1, 1988, pp. 573-575.
- [40] R. ERNST : Notions sur les aspects électriques des systèmes à induction monophasés, cours de formation industrielle INPG, 1996.
- [41] C. COMBARET : Comportement thermique des composants de protection contre les effets indirects de la foudre, thèse INSA Lyon, 2000.
- [42] G. SOUQUES : Capteurs de courant sans noyau magnétique, *Revue Générale d'Electricité*, Vol. 5, 1984, pp. 293-296.
- [43] E. TABERLET : Le brassage turbulent dans les fours à induction, thèse USM et INP Grenoble, 1984.

- [44] S. DOUADY : Experimental study of the Faraday instability, *J. Fluid Mech.*, Vol. 221, 1990, pp. 383-409.
- [45] B. COCCIARO, S. FAETTI, M. NOBILI : Capillarity effects on surface gravity waves in a cylindrical container : wetting boundary conditions, *J. Fluid Mech.*, Vol. 231, 1991, pp. 325-343.
- [46] J. ETAY, B. DUMONT, J. HAMBURGER, R. BOLCATO, R. HAETTEL : Resistive probe for continuous measurement of electroconductive liquid levels facing electromagnetic fields, *Experiments in fluids*, Vol. 32, 2002, pp. 518-526.
- [47] H. LAMB : Hydrodynamics, 6^{ème} ed. Cambridge University Press, 1932.
- [48] J. MILES : On surface waves with zero contact angle, *J. Fluid Mech.*, Vol. 245, 1992, pp. 485-492.
- [49] C. JOUAULT : Séparation pyrochimique d'éléments facilement réductibles contenus dans des déchets nucléaires, thèse INP Grenoble, 2000.
- [50] M. ALLIBERT : *Communications personnelles*, 2001.
- [51] S. BOURDREZ : Calcul analytique des fréquences propres d'oscillations d'une surface libre déformée électromagnétiquement, rapport de stage de D.E.A, INP Grenoble, 1996.
- [52] E.A. BRANDES, G.B. BROOK : Smithells metals reference book, 7th edition, Butterworth-Heinemann, 1992, ISBN : 0750636246.
- [53] M. PONS, E. BLANQUET, J.M. DEDULLE, I. GARCON, R. MADAR and C. BERNARD : Thermodynamic heat transfert and mass transport modeling of the sublimation growth of silicon carbide crystals, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143 n°11, 1996, pp. 3727-3735.
- [54] Note technique : Emissivité de différents matériaux en fonction du domaine spectral, La mesure infrarouge AMIR, mars 2001.
- [55] E. SAATDJIAN : Phénomènes de transport et leurs résolutions numériques, 2^{nde} ed., Polytechnica, 1998, ISBN : 2840540576.
- [56] N. EUSTATHOPOULOS, M. NICHOLAS, B. DREVET : Wettability at high temperatures, Pergamon materials series, Elsevier, Oxford, 1999, pp. 165-166.
- [57] M. ABRAMOWITZ et I.A. STEGUN : Handbook of mathematical functions, Dover Publications Inc., New-York, 1972.
- [58] M. SPIEGEL : Mathematical handbook of formulas and tables, Schaum's outline series, Mc Graw-Hill Book Company, 1968.

ANNEXES

Annexe 1 : Propriétés physiques

Annexe 2 : Résultats de la simulation numérique réalisée à l'aide du logiciel Ophélie

Annexe 3 : Formes du courant inducteur bifréquence

Annexe 4 : Résolution numérique des déformations à partir du modèle analytique

Annexe 5 : Déshydratation chimique du tétrafluorure de zirconium

Annexe 6 : Conditions des expériences de transfert

Annexe 7 : Bilan thermique de la charge en absence de modulation du courant inducteur

Annexe 8 : Evolution de la concentration de zirconium C_{Zr} dans le métal

ANNEXE 1

Propriétés physiques

Les propriétés physiques utilisées dans le cadre de cette étude sont répertoriées dans le tableau A1.1. Les nombres entre crochets ^[1-] font références aux ouvrages d'où sont extraits les données. Les nombres entre parenthèses ^(.) correspondent aux remarques concernant la détermination de certaines grandeurs physiques.

Propriétés	Gallium 30 °C	Alliage Al-Cu 800°C	Sels fluorés LiF-CaF ₂ -MgF ₂ 800 °C	Argon 70°C	Graphite 1000°C
Masse volumique ρ (kg.m ⁻³)	6090 ^[52]	3450 ⁽²⁾	2300 ⁽⁵⁾		
Conductivité électrique σ (m ⁻¹ . Ω ⁻¹)	3,84.10 ⁶ ^[52]	4,09.10 ⁶ ⁽³⁾			8,5.10 ⁴ ^[53]
Emissivité ε		0,4 ^[54]			0,85 ^[54]
Viscosité cinématique ν (m ² .s ⁻¹)	3,22.10 ⁻⁷ ^[52]	5,2.10 ⁻⁷ ⁽³⁾		9,01.10 ⁻⁵ ^[55]	
Conductivité thermique λ_{th} (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)				1,97.10 ⁻² ^[55]	
Diffusivité thermique α_{th} (m ² .s ⁻¹)				1,35.10 ⁻⁴ ^[55]	
Tension superficielle γ (N.m ⁻¹)	0,57 ⁽¹⁾	0,85 ⁽⁴⁾	0,25 ⁽⁵⁾		
Capacité calorifique molaire C_p (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)		$C_p(Al)=29,3$ ^[52] $C_p(Cu)=31,4$ ^[52]	$C_p(LiF)=64,9$ ^[52] $C_p(CaF_2)=93,1$ ^[52] $C_p(MgF_2)=82,4$ ^[52]		

Tableau A1.1 : Propriétés physiques des différents matériaux.

Remarques

- (1) Compte tenu de la présence d'une couche d'oxydation à la surface libre du gallium, la valeur de la tension superficielle utilisée correspond à celle de l'oxyde de gallium Ga₂O₃ estimée à partir des travaux de Eustathopoulos et col. ^[56].
- (2) La masse volumique de l'alliage Al(70%)-Cu(30%) a été mesurée expérimentalement.
- (3) Cette valeur est déterminée à partir des valeurs correspondant à l'aluminium et au cuivre données par Brandes et col. ^[52].
- (4) Cette valeur, issue de l'ouvrage de Brandes et col. ^[52], correspond à l'aluminium.
- (5) Cette valeur est donnée par Brandes et col. ^[52] et correspond au fluorure de lithium LiF qui est le composé majoritaire de l'eutectique salin.

ANNEXE 2

Résultats de la simulation numérique réalisée à l'aide du logiciel Ophélie

Cette annexe présente les résultats de la simulation numérique effectuée pour les configurations des systèmes n°1 et n°2 étudiés respectivement dans les chapitres 3 et 4.

Les résistances et inductances de chaque élément de l'installation, la répartition du champ magnétique à la surface de la charge ainsi que les puissances électriques dissipées sont déterminées pour une fréquence et une intensité du courant inducteur données.

```
*****
*
*   TITRE DE L INSTALLATION MODELISEE   *
*
*****
```

Systeme n° 1 :

Creuset froid 18 secteurs : H =195mm Rint=51.5mm Rext=65mm

Creuset pyrex non modélisé

Charge Ga : H=45mm Rext = 42 mm

Courant circulant dans l'inducteur - Efficace : 0.259E+03 A

Frequence du courant inducteur : 0.140E+05 Hz

La taille du système est : 595

```
*****
*
*   DONNEES DE L INSTALLATION   *
*
*****
```

```
90,          Nombre de mailles de decoupage du creuset
 1,          Nombre de zones du creuset
0.0000E+00, 0.0000E+00, Angles/verticale nappe externe et interne zone 1
0.1950E+00,  Hauteur de la zone 1
0.6500E-01, 0.5150E-01, Rayons des 1er points des nappes externe et
interne
0.0000E+00,  Cote du point le plus bas du creuset
0.1000E-02,  Epaisseur de materiau du creuset
 1,          Parametre choix modele :1 fine peau, :2 grande
peau
18,          Nombre de fentes du creuset
0.1000E+01,  Angle des fentes du creuset
0.2000E-07, 0.1000E+01, Resistivite et Permeabilite relative du creuset
 0,          NC1 mailles de courants induits charge T1
 1,          NBRC2 charges de type 2
ga          Nom de la charge type 2 numero 1
0,          Description generatrice : = 0 seg. long ang, =1
r,z pts seg., =2 r,z pts maillage
 3,          NCZ2( 1) Nombre de zones de la charge T2
0.4200E-01, 0.5000E+00, Longueur curviligne et angle/verticale de la zone
1 charge T2 1
0.4500E-01, 0.0000E+00, Longueur curviligne et angle/verticale de la zone
2 charge T2 1
0.4200E-01, 0.1500E+01, Longueur curviligne et angle/verticale de la zone
```

```

3 charge T2 1
0.0000E+00, 0.7850E-01, Rayon et cote du premier point de la charge T2 1
80, Nombre de mailles du decoupage de la charge T2 1
2, Coupe 1 axe :ITAX =0 Non, = 1 points extremités=2
1, au premier point, =3 au dernier point
La resistivite est-elle constante a la surface de
la charge ?
0.2590E-06, Resistivite de la charge T2
0, NBRC3 charges de type 3
0, NBRC4 charges de type 4
0, NBRC5 charges de type 5
1, Nombre de phases de l'alimentation electr,
0.0000E+00, Valeur de la phase 1 multiple de PI
2, INDFORM l inducteur est OUI=1, NON=2
6, Nombre de spires de l inducteur a section
circulaire T1
1, Spires identiques =0 ; Spires differentes =1
0.2000E-07, Resistivite de la spire T1 1(Ohm*m)
1, Nombre de zones circulaires de la spire T1 1
0.5000E-02, Rayon de la zone 1 de la spire T1 1
10, Nombre de mailles du decoupage de la zone 1 de la
spire T1 1
0.7300E-01, 0.5900E-01, Rayon et cote du centre de la zone 1 de la spire
T1 1
1, Sens du courant dans la spire +1 ou -1
1, Numero de la phase de la spire 1
0.7300E-01, 0.7600E-01, Rayon et cote du centre de la zone 1 de la spire
T1 2
1, Sens du courant dans la spire +1 ou -1
1, Numero de la phase de la spire 2
0.7300E-01, 0.9300E-01, Rayon et cote du centre de la zone 1 de la spire
T1 3
1, Sens du courant dans la spire +1 ou -1
1, Numero de la phase de la spire 3
0.7300E-01, 0.1100E+00, Rayon et cote du centre de la zone 1 de la spire
T1 4
1, Sens du courant dans la spire +1 ou -1
1, Numero de la phase de la spire 4
0.7300E-01, 0.1270E+00, Rayon et cote du centre de la zone 1 de la spire
T1 5
1, Sens du courant dans la spire +1 ou -1
1, Numero de la phase de la spire 5
0.7300E-01, 0.1440E+00, Rayon et cote du centre de la zone 1 de la spire
T1 6
1, Sens du courant dans la spire +1 ou -1
1, Numero de la phase de la spire 6
0, Nombre de spires a section T2
0, Nombre de spires a section T3
1, Model = 2 ddp imposee ; =1 courant impose
0.3660E+03, Module du courant circulant dans l inducteur
0.1400E+05, Frequence du courant inducteur
0.0000E+00, 0.0000E+00, Resistance et inductance des amenees, phase : 1
0.3200E+01, Resistance equivalente du generateur
2, Voulez-vous un algorithme d optimisation ?
1, Voulez-vous imposer la valeur de la capacite ?
1, Numero de la phase ou on impose la capacite.
0.5188E-04, valeur de la capacite (F)
2, Voulez-vous imposer la valeur de la puissance ?
5, Nombre d intervalles d integration methode des
trapezes
0, Nombre de courbes de champ magnetique a calculer

```

```

2,          Calcul du potentiel vecteur ?
2,          Calcule-t-on des densites de puissance oui=1,non=2
0,          Nombre de regions fine peau electromagnetique
0,          Nombre de regions grande peau electromagnetique

```

```

*****
*
*   RESULTATS DU LOGICIEL OPHELIE   *
*
*****

```

SIGNAL CIRCULANT DANS L'INDUCTEUR :

~~~~~

```

Tension aux bornes de l'inducteur - Module      : 0.696E+02 V
Tension aux bornes de l'inducteur - Efficace    : 0.492E+02 V
Courant circulant dans l'inducteur - Module     : 0.366E+03 A
Courant circulant dans l'inducteur - Efficace   : 0.259E+03 A
Frequence du courant inducteur                : 0.140E+05 Hz

```

## ADAPATION AU GENERATEUR

~~~~~

```

Phase numero : 1
Resistance totale ramenee au primaire : 0.197E+02 mOhm
Inductance totale ramenee au primaire : 0.215E-05 H
Capacite                                           : 0.595E-04 F
Resistance vue du generateur                    : 0.183E+01 Ohm
Resistance equivalente du generateur            : 0.320E+01 Ohm
Rapport transformateur amont abaisseur         : 0.757E+00

```

RENDEMENT DE L INSTALLATION

~~~~~

| ELEMENTS          | PUISSANCE kW | RENDEMENT % |
|-------------------|--------------|-------------|
| CREUSET           | 0.727        | 52.22       |
| ga                | 0.359        | 25.75       |
| INDUCTEUR Phase 1 | 0.307        | 22.03       |
| AMENEES Phase 1   | 0.000        | 0.00        |
| TOTALE            | 1.392        | 100.00      |

## PUISSANCE JOULE et RESISTANCE DE LA PHASE 1

\*\*\*\*\*

| ELEMENTS          | PUISSANCE kW | RESISTANCE mOhm |
|-------------------|--------------|-----------------|
| CREUSET           | 0.727        | 10.856          |
| ga                | 0.359        | 5.354           |
| INDUCTEUR Phase 1 | 0.307        | 4.580           |
| AMENEES Phase 1   | 0.000        | 0.000           |
| TOTALE            |              | 20.790          |

## RESISTANCE TOTALE DE L INSTALLATION

\*\*\*\*\*

| Num. Phase | RESISTANCE RC mOhm | RESISTANCE RSTPRM mOhm |
|------------|--------------------|------------------------|
| 1          | 19.720             | 20.790                 |



## REPARTITION DU CHAMP MAGNETIQUE

\*\*\*\*\*

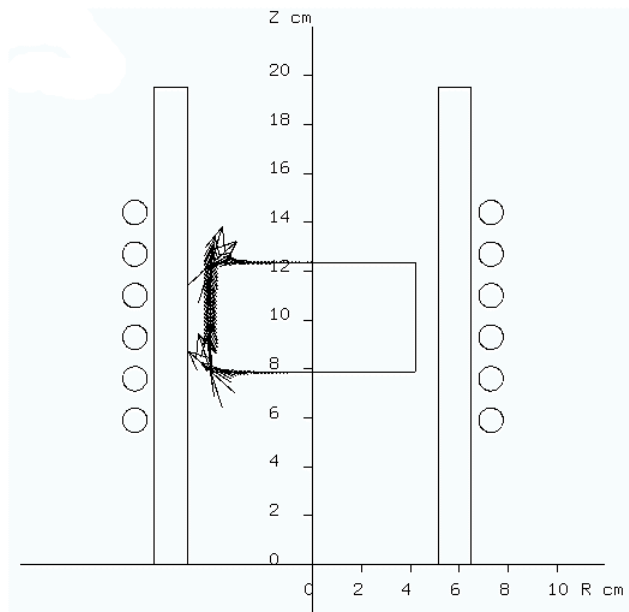


FIGURE A2.1 : Schema de la configuration etudiee et representation du champ magnetique a la surface de la charge metallique liquide (fleches noires).

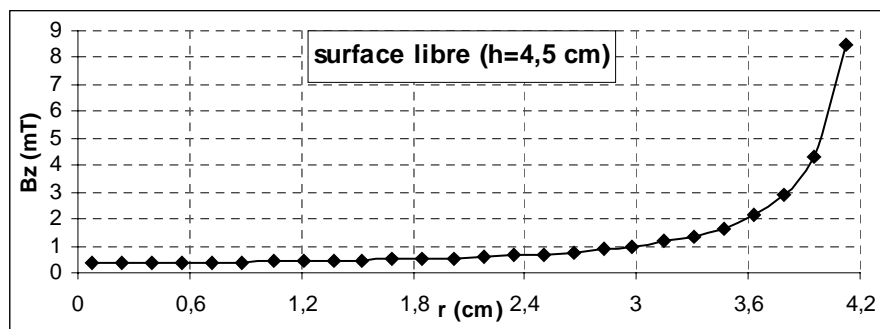


FIGURE A2.2 : Evolution du module du champ magnetique vertical  $B_z$  à la surface du gallium liquide en fonction du rayon  $r$ .

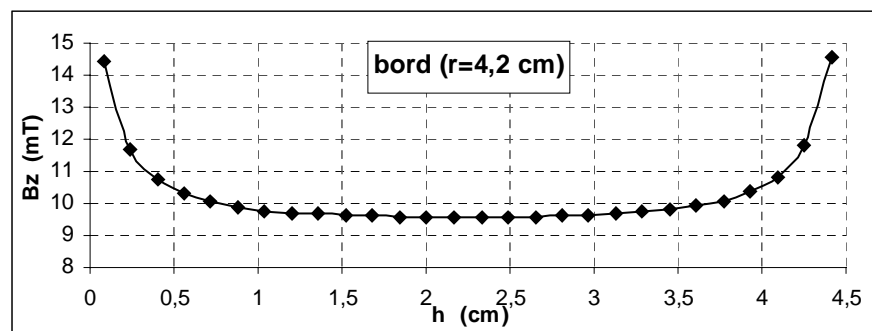


FIGURE A2.3 : Evolution du module du champ magnetique vertical  $B_z$  dans le gallium liquide le long de la paroi du creuset en fonction de la hauteur de gallium.

```
*****
*
* TITRE DE L INSTALLATION MODELISEE *
*
*****
```

**Système n°2 :**  
**Creuset froid 18 secteurs : H =195mm Rint=51.5mm Rext=65mm**  
**Creuset graphite : H=130mm Rint=45mm Rext=50mm**  
**Charge Al/Cu : H=50mm Rext = 45 mm**  
**Courant circulant dans l'inducteur - Efficace : 0.410E+03 A**  
**Frequence du courant inducteur : 0.150E+05 Hz**

```
*****
*
* DONNEES DE L INSTALLATION *
*
*****
```

**LE CREUSET FROID :**  
**\*\*\*\*\***

Le creuset est modelise en FINE epaisseur de peau.  
 Nombre de mailles du creuset par paroi : 90  
 Resistivite du creuset : 0.200E-07 Ohm\*m  
 Permeabilite du creuset : 0.126E-05  
 Epaisseur de materiau du creuset : 0.100E-02 m  
 Nombre de secteurs :18  
 Largeur des fentes : 0.100E+01 mm  
 Cote du point au bas du creuset : 0.000E+00 m  
 Rayon nappe externe en bas creuset : 0.650E-01 m  
 Rayon nappe interne en bas creuset : 0.515E-01 m  
 Volume interne du creuset : 0.162E-02 m\*\*3  
 Nombre de zones des parois : 1

\* Details des zones des nappes externe et interne :

| Zone | Angle/Z paroi ext<br>Radian | Angle/Z paroi int<br>Radian | Hauteur<br>m |
|------|-----------------------------|-----------------------------|--------------|
| 1    | 0.000E+00                   | 0.000E+00                   | 0.195E+00    |

**CARACTERISTIQUES DES CHARGES TYPE 2**  
**\*\*\*\*\***

Nombre de charges type 2 : 1

Charge type 2 numero 1 : alcu  
 ~~~~~

Nombre de mailles de la charge : 81
 La resistivite est constante dans la charge.
 Resistivite de la charge : 0.244E-06 Ohm*m
 Rayon du premier point de la generatrice : 0.000E+00 m
 Cote du premier point de la generatrice : 0.675E-01 m
 La charge coupe l axe au premier point.
 La charge est decrite par un ensemble de segments.
 Nombre de segments de la generatrice : 3

* Description de la generatrice :

Segment	Angle/Z Rd	Longueur m
1	0.157E+01	0.445E-01
2	0.000E+00	0.500E-01
3	0.471E+01	0.445E-01

CHARACTERISTIQUES DES CHARGES TYPE 3

Nombre de charges type 3 : 1

Charge type 3 numero 1 : graphite
~~~~~

Le maillage est semi automatique.

Nombre de maille de la charge : 177  
La resistivite est constante dans la charge.  
Resistivite de la charge : 0.117E-04 Ohm\*m  
Nombre de zones de la charge : 2

\* Caracteristiques de la zone : 1

La zone est un parallelepiped.

Coordonnees du premier point de la zone : R = 0.000E+00m Z = 0.570E-01 m

Nombre de bords du pourtour de la zone : 4

Description du poutour de la zone :

| Bord | Angle/Z Rd | Longueur m | Nbr Mailles |
|------|------------|------------|-------------|
| 1    | 0.157E+01  | 0.500E-01  | 18          |
| 2    | 0.000E+00  | 0.100E-01  | 4           |
| 3    | 0.471E+01  | 0.500E-01  | 0           |
| 4    | 0.314E+01  | 0.100E-01  | 0           |

\* Caracteristiques de la zone : 2

La zone est un parallelepiped.

Coordonnees du premier point de la zone : R = 0.450E-01m Z = 0.670E-01 m

Nombre de bords du pourtour de la zone : 4

Description du pourtour de la zone :

| Bord | Angle/Z Rd | Longueur m | Nbr Mailles |
|------|------------|------------|-------------|
| 1    | 0.157E+01  | 0.500E-02  | 5           |
| 2    | 0.000E+00  | 0.120E+00  | 21          |
| 3    | 0.471E+01  | 0.500E-02  | 0           |
| 4    | 0.314E+01  | 0.120E+00  | 0           |

ALIMENTATION ELECTRIQUE :

~~~~~  
Nombre de phases de courant : 1
~~~~~

| numero de phase | Phase | rd        |
|-----------------|-------|-----------|
| 1               |       | 0.000E+00 |

L'INDUCTEUR EST MODELISE  
\*\*\*\*\*

Nbr de spires type 1 : 6  
~~~~~

Les spires type 1 sont modelisees en fine epaisseur de peau
electromagnetique. Elles sont constituees d un ensemble de
zones circulaires.

Les spires type 1 sont de geometries identiques.

* Caracteristiques communes a toutes les spires.

Resistivite des spires type 1 : 0.200E-07 Ohm*m
Permeabilite des spires type 1 : 0.126E-05
Nombre de mailles d une spire type 1 : 10
Nombre de zones d une spire type 1 : 1

Zone	Rayon	Section m	Nbr. mailles
1		0.500E-02	10

* Positions des spires type 1.

Spire	Zone	Rayon centre m	Cote du centre m	Sens	Phase
1	1	0.730E-01	0.590E-01	1	1
2	1	0.730E-01	0.760E-01	1	1
3	1	0.730E-01	0.930E-01	1	1
4	1	0.730E-01	0.110E+00	1	1
5	1	0.730E-01	0.127E+00	1	1
6	1	0.730E-01	0.144E+00	1	1

SIGNAL CIRCULANT DANS L'INDUCTEUR :

~~~~~  
Tension aux bornes de l'inducteur - Module : 0.103E+03 V  
Tension aux bornes de l'inducteur - Efficace : 0.726E+02 V  
Courant circulant dans l'inducteur - Module : 0.580E+03 A  
Courant circulant dans l'inducteur - Efficace : 0.410E+03 A  
Frequence du courant inducteur : 0.150E+05 Hz  
Pulsation du courant inducteur : 0.942E+05

EPAISSEUR DE PEAU ELECTROMAGNETIQUE  
\*\*\*\*\*

DANS LE CREUSET : 0.581E-03 m

DANS LES CHARGES TYPE 2 :

Charge type 2 DELTC2( 1) : 0.203E-02 m

DANS LES CHARGES TYPE 3 :

Charge type 3 DELTC3( 1) : 0.141E-01 m

DANS L INDUCTEUR :

Spires type 1 DELTIN1 : 0.581E-03 m

COURANT GLOBAL DANS LES DIVERS ELEMENTS DE L INSTALLATION

\*\*\*\*\*

|                | Courant complexe |              | Courant   |
|----------------|------------------|--------------|-----------|
|                | Reel A           | Imaginaire A | Module A  |
| CREUSET        | -0.301E+04       | -0.220E+03   | 0.302E+04 |
| alcu           | -0.203E+04       | 0.545E+03    | 0.210E+04 |
| graphite       | -0.564E+03       | -0.979E+03   | 0.113E+04 |
| INDUCTEUR PH 1 | 0.580E+03        | 0.000E+00    | 0.580E+03 |

DDP DANS L INDUCTEUR PAR PHASE

\*\*\*\*\*

|                | DDP complexe |              | DDP       |
|----------------|--------------|--------------|-----------|
|                | Reel V       | Imaginaire V | Module V  |
| INDUCTEUR PH 1 | -0.224E+02   | -0.100E+03   | 0.103E+03 |

IMPEDANCE TOTALE AU PRIMAIRE

\*\*\*\*\*

Phase numero : 1

Resistance Creuset+Charges+Inducteur : 0.386E+02 mOhm

Inductance Creuset+Charges+Inducteur : 0.183E-05 H

Resistance totale : 0.386E+02 mOhm

Inductance totale : 0.183E-05 H

ADAPTION AU GENERATEUR

\*\*\*\*\*

Phase numero : 1

Capacite : 0.585E-04 F

Resistance vue du generateur : 0.812E+00 Ohm

Courant du generateur : 0.126E+03 A

Resistance equivalente du generateur : 0.320E+01 Ohm

Rapport transformateur amont abaisseur : 0.504E+00

RENDEMENT DE L INSTALLATION

\*\*\*\*\*

| ELEMENTS     | PUISSANCE kW | RENDEMENT % |
|--------------|--------------|-------------|
| CREUSET      | 1.837        | 27.42       |
| alcu         | 0.895        | 13.36       |
| graphite     | 3.152        | 47.05       |
| SPIRE T1 N 1 | 0.127        | 1.89        |
| SPIRE T1 N 2 | 0.140        | 2.09        |
| SPIRE T1 N 3 | 0.147        | 2.19        |

|                   |       |        |
|-------------------|-------|--------|
| SPIRE T1 N 4      | 0.144 | 2.16   |
| SPIRE T1 N 5      | 0.131 | 1.95   |
| SPIRE T1 N 6      | 0.126 | 1.89   |
| INDUCTEUR Phase 1 | 0.815 | 12.17  |
| AMENEES Phase 1   | 0.000 | 0.00   |
| TOTALE            | 6.698 | 100.00 |

PUISSANCE JOULE et RESISTANCE DE LA PHASE 1  
 \*\*\*\*\*

| ELEMENTS          | PUISSANCE kW | RESISTANCE mOhm |
|-------------------|--------------|-----------------|
| CREUSET           | 1.837        | 10.926          |
| alcu              | 0.895        | 5.323           |
| graphite          | 3.152        | 18.750          |
| SPIRE T1 N 1      | 0.127        | 0.753           |
| SPIRE T1 N 2      | 0.140        | 0.834           |
| SPIRE T1 N 3      | 0.147        | 0.874           |
| SPIRE T1 N 4      | 0.144        | 0.859           |
| SPIRE T1 N 5      | 0.131        | 0.779           |
| SPIRE T1 N 6      | 0.126        | 0.752           |
| INDUCTEUR Phase 1 | 0.815        | 4.850           |
| AMENEES Phase 1   | 0.000        | 0.000           |
| TOTALE            |              | 39.849          |

RESISTANCE TOTALE DE L INSTALLATION  
 \*\*\*\*\*

| Num. Phase | RESISTANCE RC mOhm | RESISTANCE RTPRM mOhm |
|------------|--------------------|-----------------------|
| 1          | 38.624             | 39.849                |

REPARTITION DU CHAMP MAGNETIQUE  
 \*\*\*\*\*

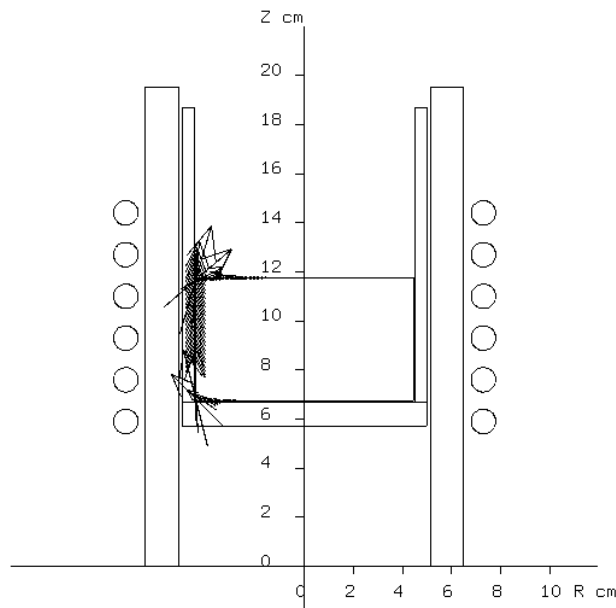


FIGURE A2.4 : Schema de la configuration etudiee et representation du champ magnetique a la surface de la charge metallique liquide (fleches noires).

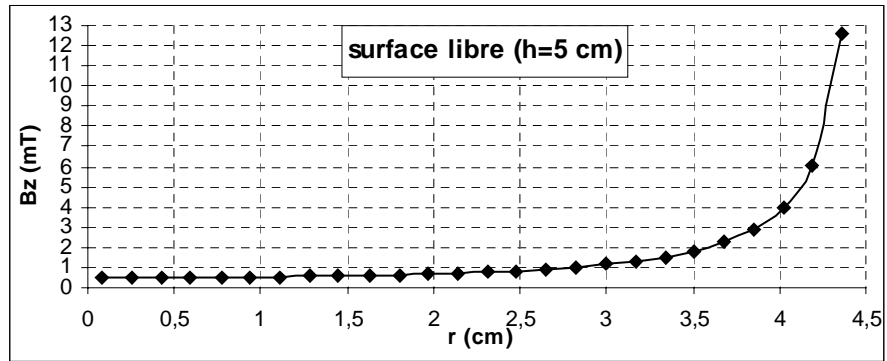


FIGURE A2.5 : Evolution du module du champ magnetique vertical  $B_z$  a la surface du gallium liquide en fonction du rayon  $r$ .

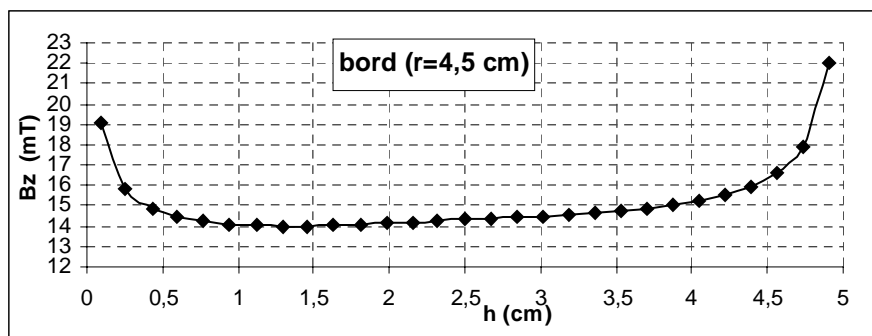


FIGURE A2.6 : Evolution du module du champ magnetique vertical  $B_z$  dans le gallium liquide le long de la paroi du creuset en fonction de la hauteur de gallium.

## ANNEXE 3

### Formes du courant inducteur bifréquence

Nous présentons dans cette annexe des exemples de la forme du courant inducteur bifréquence obtenu en fonction de différentes valeurs des paramètres de consigne d'entrée du générateur à induction. La configuration expérimentale étudiée correspond au système n°1.

La consigne d'entrée du générateur est de la forme

$$U_c = U_{cm}(1 + \beta \cos \omega_2 t)$$

avec les paramètres de consigne suivant :

- $U_{cm}$  : valeur moyenne de la tension de consigne d'entrée.
- $\omega_2$  : pulsation de modulation correspondant à la fréquence de modulation  $f_2$ .
- $\beta$  : taux de modulation de la consigne d'entrée.

L'expression théorique du courant inducteur bifréquence obtenu lorsque l'on impose une telle consigne d'entrée au générateur est supposée de la forme

$$I = \sqrt{2} \left( \frac{a_c}{L_t \omega_1} U_{cm} - \frac{b_c}{L_t \omega_1} \right) (1 + \alpha \cos \omega_2 t) \cos \omega_1 t$$

où  $\alpha = \frac{\beta}{\left(1 - \frac{b_c}{a_c U_{cm}}\right)}$  est le taux de modulation du courant inducteur,

$$I_{eff} = \left( \frac{a_c}{L_t \omega_1} U_{cm} - \frac{b_c}{L_t \omega_1} \right) (1 + \alpha^2)^{\frac{1}{2}}$$
 est l'intensité efficace du courant inducteur.

On remarque que les caractéristiques  $(I_{eff}, \alpha, f_2)$  du courant inducteur bifréquence peuvent être exprimées à partir des trois paramètres de consigne d'entrée  $U_{cm}$ ,  $\beta$  et  $f_2$ .

Quatre séries d'exemples de la forme du courant inducteur en fonction des paramètres de consigne d'entrée sont présentées en fixant pour chaque série les valeurs des deux paramètres  $U_{cm}$  et  $\beta$  et en faisant varier la valeur de  $f_2$ .

Les mesures du courant inducteur montrent que les valeurs des caractéristiques  $I_{eff}$  et  $\alpha$  du courant diminuent quand augmente la valeur des paramètres de modulation de la consigne d'entrée. Cette variation en fonction des paramètres de consigne est caractérisée par les rapports  $R_I$  et  $R_\alpha$  définis dans le paragraphe 2.5.1.



Série ① :  $U_{cm} = 0,49 V_{eff}$  et  $\beta = 0,45$

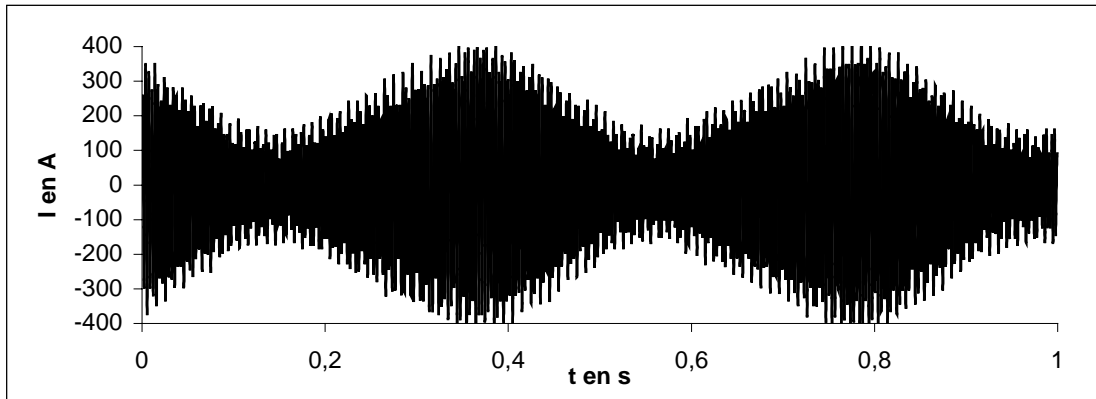


Figure A3.1 : Forme du courant inducteur obtenu pour  $f_2 = 2,4 \text{ Hz}$ ,  $U_{cm} = 0,49 V_{eff}$ ,  $\beta = 0,45$ .

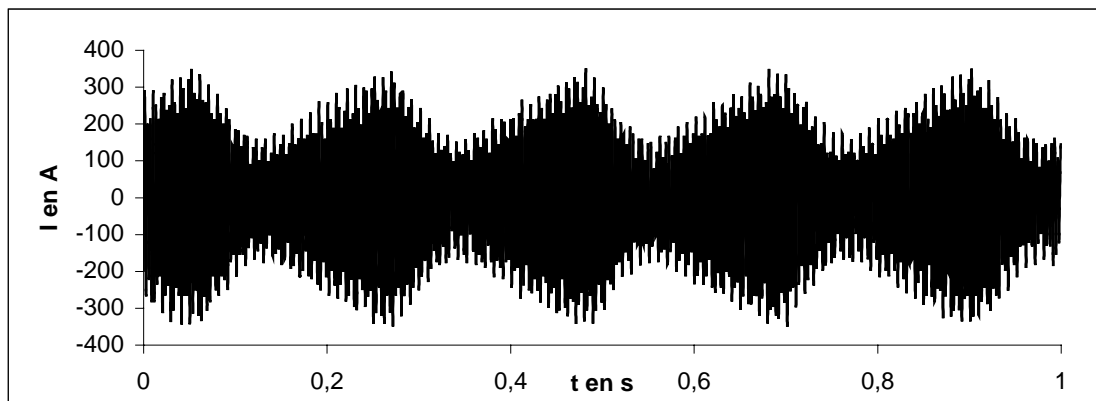


Figure A3.2 : Forme du courant inducteur obtenu pour  $f_2 = 4,7 \text{ Hz}$ ,  $U_{cm} = 0,49 V_{eff}$ ,  $\beta = 0,45$ .

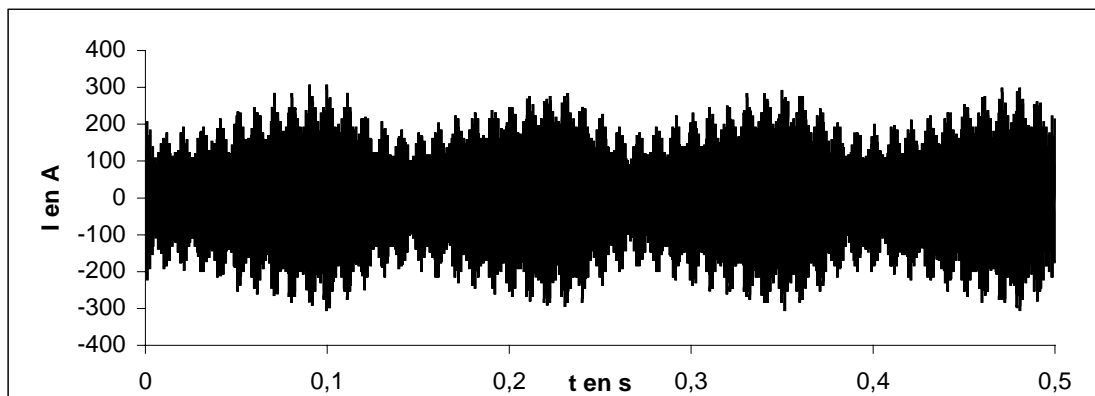


Figure A3.3 : Forme du courant inducteur obtenu pour  $f_2 = 7,8 \text{ Hz}$ ,  $U_{cm} = 0,49 V_{eff}$ ,  $\beta = 0,45$ .

Série ② :  $U_{cm} = 0,89 V_{eff}$  et  $\beta = 0,45$

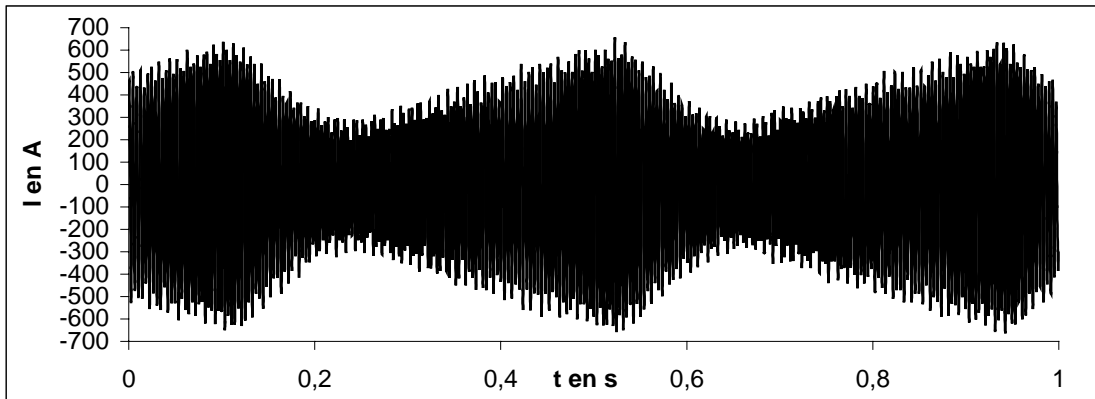


Figure A3.4 : Forme du courant inducteur obtenu pour  $f_2 = 2,4 \text{ Hz}$ ,  $U_{cm} = 0,89 V_{eff}$ ,  $\beta = 0,45$ .

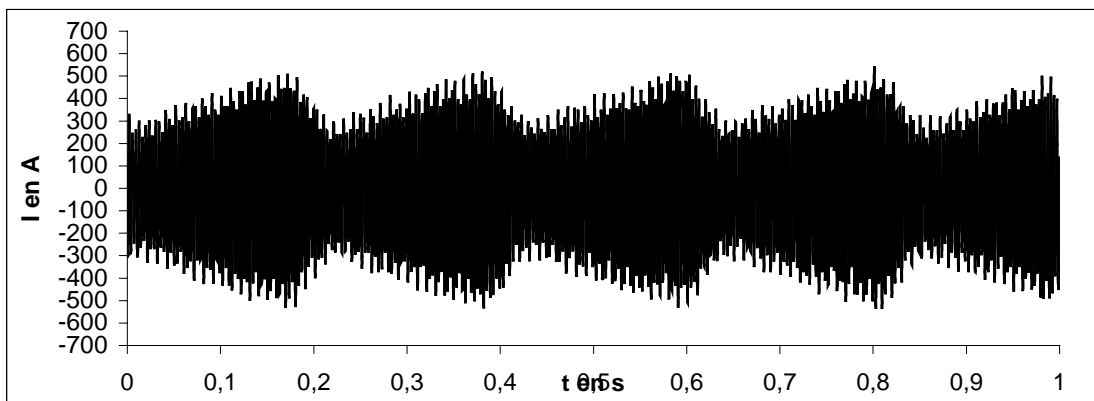


Figure A3.5 : Forme du courant inducteur obtenu pour  $f_2 = 4,7 \text{ Hz}$ ,  $U_{cm} = 0,89 V_{eff}$ ,  $\beta = 0,45$ .

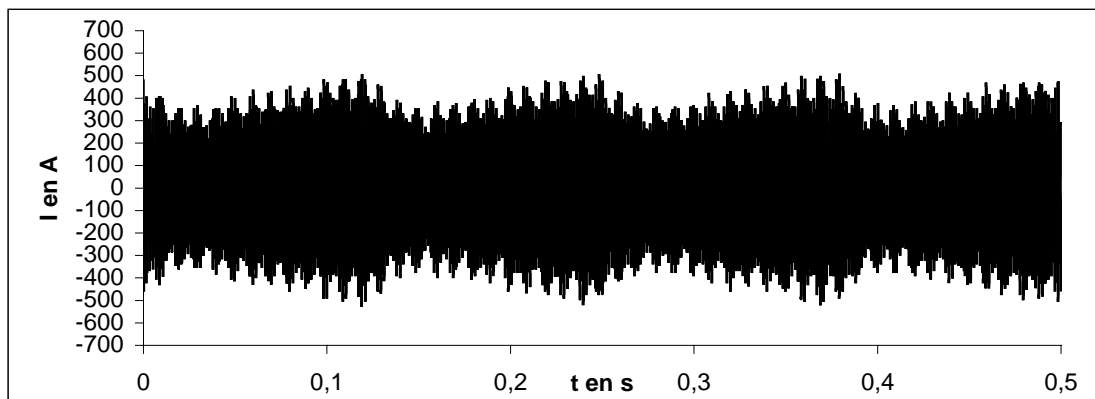


Figure A3.6 : Forme du courant inducteur obtenu pour  $f_2 = 7,8 \text{ Hz}$ ,  $U_{cm} = 0,89 V_{eff}$ ,  $\beta = 0,45$ .

Série ③ :  $U_{cm} = 0,52 V_{eff}$  et  $\beta = 0,65$

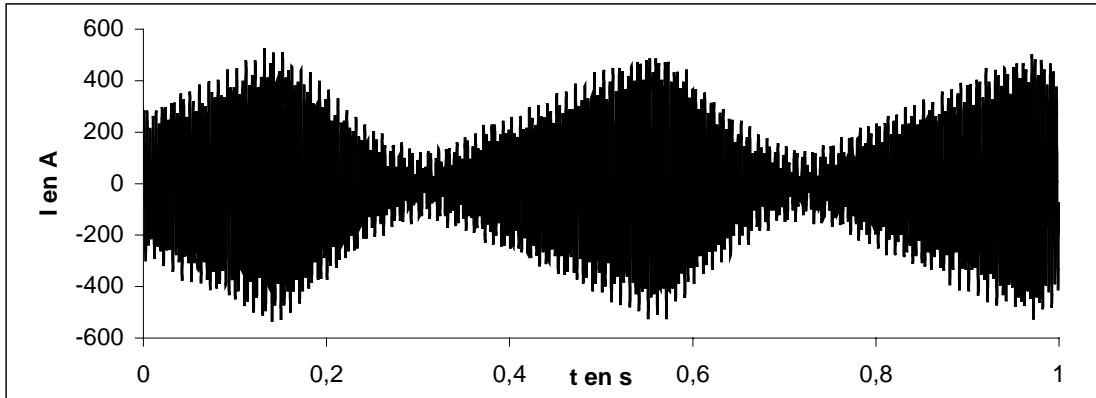


Figure A3.7 : Forme du courant inducteur obtenu pour  $f_2 = 2,4 \text{ Hz}$ ,  $U_{cm} = 0,52 V_{eff}$ ,  $\beta = 0,65$ .

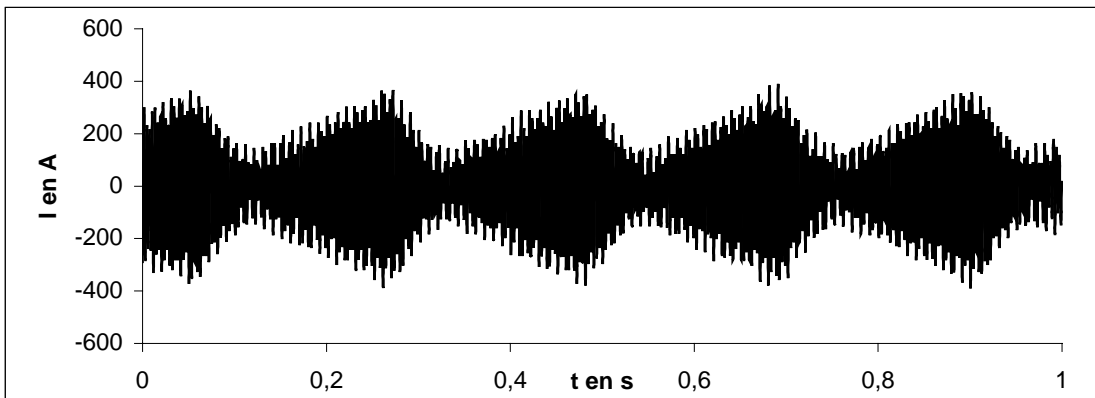


Figure A3.8 : Forme du courant inducteur obtenu pour  $f_2 = 4,7 \text{ Hz}$ ,  $U_{cm} = 0,52 V_{eff}$ ,  $\beta = 0,65$ .

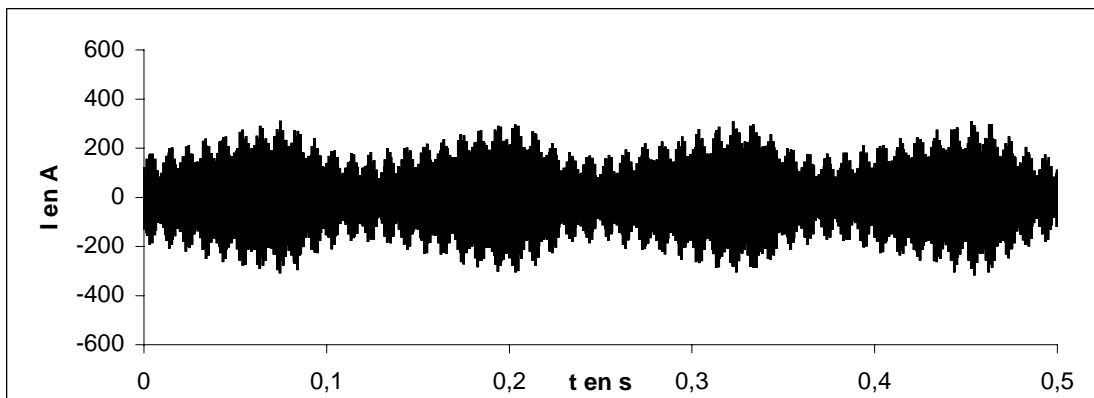


Figure A3.9 : Forme du courant inducteur obtenu pour  $f_2 = 7,8 \text{ Hz}$ ,  $U_{cm} = 0,52 V_{eff}$ ,  $\beta = 0,65$ .

Série ④ :  $U_{cm} = 0,89 V_{eff}$  et  $\beta = 0,65$

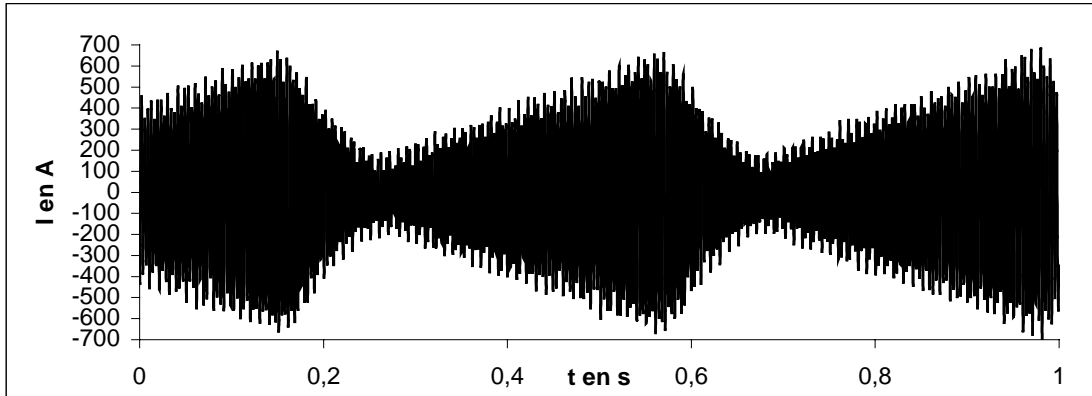


Figure A3.10 : Forme du courant inducteur obtenu pour  $f_2 = 2,4 \text{ Hz}$ ,  $U_{cm} = 0,89 V_{eff}$ ,  $\beta = 0,65$

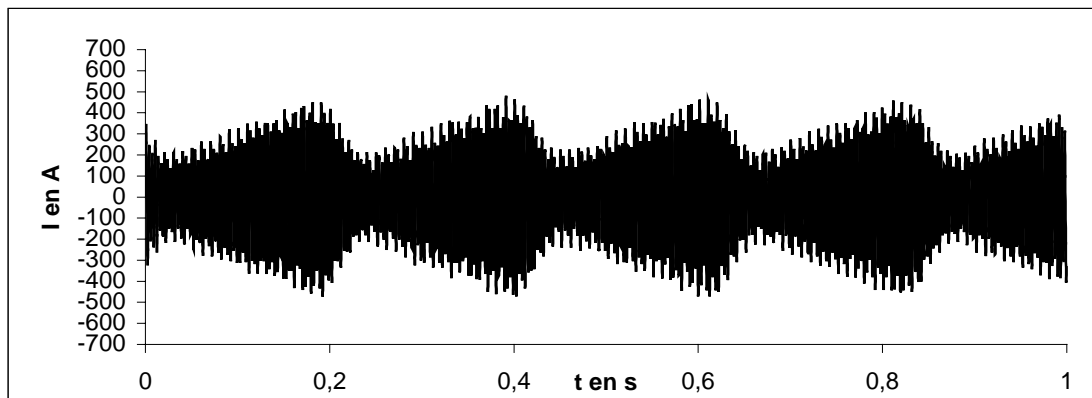


Figure A3.11 : Forme du courant inducteur obtenu pour  $f_2 = 4,7 \text{ Hz}$ ,  $U_{cm} = 0,89 V_{eff}$ ,  $\beta = 0,65$

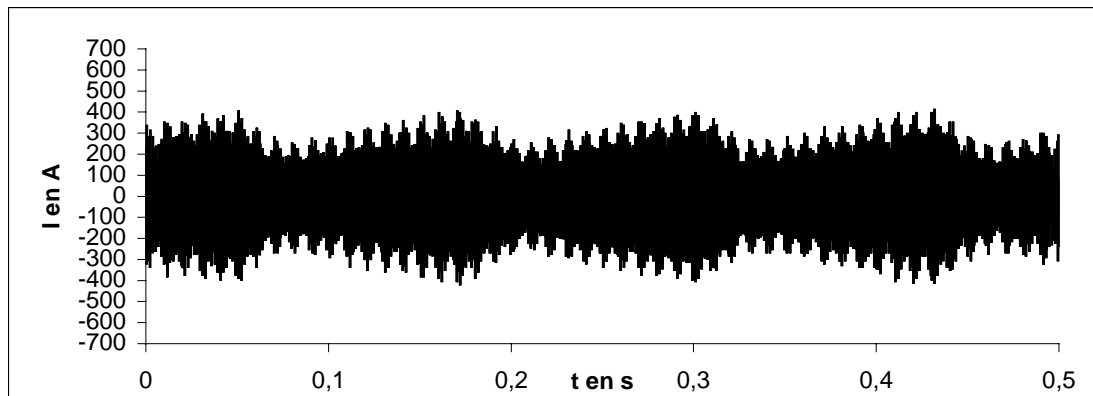


Figure A3.12 : Forme du courant inducteur obtenu pour  $f_2 = 7,8 \text{ Hz}$ ,  $U_{cm} = 0,89 V_{eff}$ ,  $\beta = 0,65$



## ANNEXE 4

### Résolution numérique des déformations à partir du modèle analytique

L'objet de cette annexe concerne le calcul numérique de l'amplitude maximale des déformations de la surface libre de gallium au centre du creuset obtenues par modulation du champ magnétique. Cette amplitude, notée  $\eta_{max}(r=0)$ , est déterminée à partir de l'expression théorique de l'amplitude issue du modèle analytique développé au paragraphe 3.2.3 :

$$\frac{\eta(r=0)}{h_m} = \left( \frac{2 + \alpha^2}{6} \right) + \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{2\alpha F_n}{(\Omega_n^2 - \omega_2^2)} \right) \cos \omega_2 t + \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{\alpha^2 F_n}{2(\Omega_n^2 - 4\omega_2^2)} \right) \cos 2\omega_2 t \quad (\text{A4.1})$$

On cherche à calculer  $\eta_{max}(r=0)$  pour différentes valeurs de la fréquence de modulation  $f_2$  comprises entre 1 Hz et 10 Hz. Les deux autres paramètres de modulation de la consigne d'entrée du générateur à induction ont une valeur fixée:  $U_{cm} = 0,5 V_{eff}$  et  $\beta = 0,45$ .

Afin de déterminer l'amplitude  $\eta_{max}(r=0)$ , il est nécessaire de connaître les valeurs de la hauteur caractéristique du dôme  $h_m$ , du taux de modulation  $\alpha$  du courant inducteur, des pulsations propres  $\Omega_n^2$  ainsi que des coefficients  $F_n$ . Les valeurs des constantes physiques du gallium utilisées dans les calculs sont portées en annexe 1. La hauteur de gallium liquide dans le creuset en absence de champ magnétique est  $H_o = 4,5 \text{ cm}$ . Le creuset possède un rayon  $a = 4,2 \text{ cm}$ .

#### A.4.1 Détermination de la hauteur $h_m$ et du taux de modulation $\alpha$

L'étude électrotechnique de l'évolution du courant inducteur en fonction des paramètres de consigne d'entrée présentée dans le chapitre 2 a montré que les caractéristiques du courant inducteur diminuent quand la fréquence de modulation  $f_2$  augmente. Par conséquent, les valeurs de l'intensité du champ magnétique  $B_o$  et du taux de modulation  $\alpha$  ne sont pas constantes. L'évolution des valeurs de  $B_o$  et de  $\alpha$  en fonction de  $f_2$ , déduite des mesures expérimentales présentées dans le paragraphe 2.5.1, est illustrée respectivement par les graphes des figures A4.1 et A4.2 pour  $U_{cm} = 0,5 V_{eff}$ ,  $\beta = 0,45$  et dans la gamme de fréquence  $f_2 = 2 \text{ Hz} - 10 \text{ Hz}$ .

A partir de l'analyse de ces graphes, on détermine les expressions suivantes de  $h_m$  et  $\alpha$  en fonction de la fréquence de modulation  $f_2$  :

$$h_m(f_2) = \frac{B_o^2(f_2)}{2\mu\rho g} = 7.10^{-7} f_2^4 - 2.10^{-5} f_2^3 + 2.10^{-4} f_2^2 - 1,2.10^{-3} f_2 + 2.5.10^{-3} \quad (\text{A4.2})$$

$$\alpha(f_2) = -5.10^{-4} f_2^3 + 11.5.10^{-3} f_2^2 - 11.94.10^{-2} f_2 + 70.69.10^{-2} \quad (\text{A4.3})$$

$f_2$  et  $h_m$  sont exprimées respectivement en  $Hz$  et en  $m$ ,  $\alpha$  est par définition sans dimension.

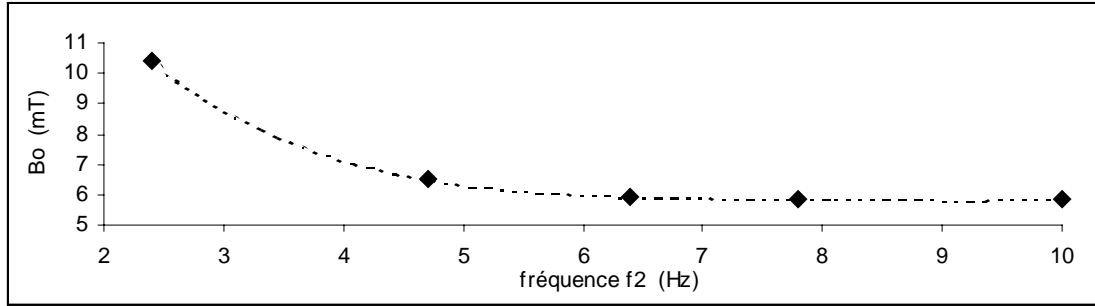


Figure A4.1 : Evolution de l'intensité du champ magnétique  $B_o$  en fonction de la fréquence de modulation  $f_2$  pour les paramètres de consigne d'entrée  $U_{cm} = 0,5 V_{eff}$ ,  $\beta = 0,45$ .

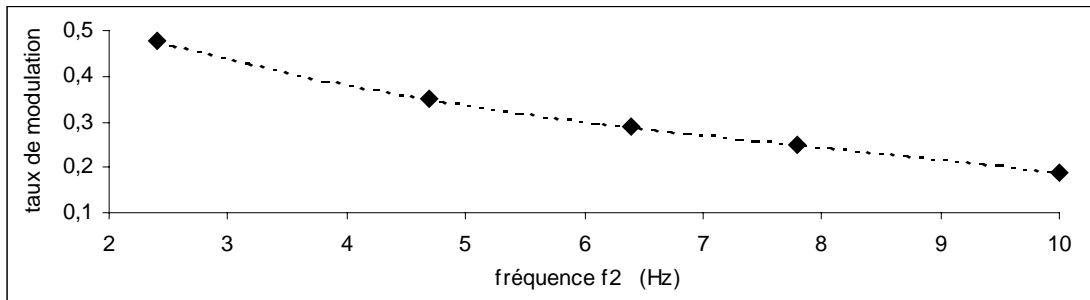


Figure A4.2 : Evolution du taux de modulation  $\alpha$  du courant inducteur en fonction de la fréquence de modulation  $f_2$  pour les paramètres de consigne d'entrée  $U_{cm} = 0,5 V_{eff}$ ,  $\beta = 0,45$ .

#### A.4.2 Détermination des pulsations propres $\Omega_n^2$

Les pulsations propres des modes de surface  $(0,n)$  sont calculées pour les dix premiers modes à partir de l'expression (3.25) :

$$\Omega_n^2 = \lambda_n g \tanh(\lambda_n H_o)$$

Les valeurs de  $\lambda_n$  sont données par Abramowitz et Stegun <sup>[57]</sup>. Le résultat du calcul des pulsations propres est porté dans le tableau A4.1 en fonction du nombre radial  $n$ .

|                       |      |      |      |      |      |
|-----------------------|------|------|------|------|------|
| n                     | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    |
| $\Omega_n^2 (s^{-2})$ | 895  | 1640 | 2376 | 3113 | 3848 |
| n                     | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   |
| $\Omega_n^2 (s^{-2})$ | 4582 | 5317 | 6052 | 6784 | 7517 |

Tableau A4.1 : Valeurs des pulsations propres  $\Omega_n^2$  pour les dix premiers modes  $(0,n)$ .

### A.4.3 Détermination des coefficients $F_n$

D'après l'équation (3.20), les coefficients  $F_n$  sont de la forme :

$$F_n = \frac{2 \Omega_n^2}{a^2 J_o^2(\lambda_n a)} \int_0^a r J_o(\lambda_n r) \left( \frac{1}{3} - \left( \frac{r}{a} \right)^4 \right) dr \quad (A4.4)$$

L'équation précédente peut se décomposer en une somme de deux intégrales :

$$F_n = \frac{2 \Omega_n^2}{a^2 J_o^2(\lambda_n a)} \left[ \frac{1}{3} \int_0^a r J_o(\lambda_n r) dr - \int_0^a \frac{r^5}{a^4} J_o(\lambda_n r) dr \right] \quad (A4.5)$$

En faisant le changement de variable  $x = \lambda_n r$  et en considérant la propriété des fonctions de

Bessel d'ordre 0 qui stipule que  $\int_0^a r J_o(\lambda_n r) dr = 0$ , l'équation (A4.5) devient :

$$F_n = \frac{-2 \Omega_n^2}{a^6 \lambda_n^6 J_o^2(\lambda_n a)} \int_0^{\lambda_n a} x^5 J_o(x) dx \quad (A4.6)$$

Cette équation peut être résolue à partir de relations mathématiques sur les fonctions de Bessel disponibles dans la littérature<sup>[58]</sup>. On obtient finalement l'expression des coefficients  $F_n$  suivante :

$$F_n = \frac{8 \Omega_n^2}{(\lambda_n a)^4 J_o(\lambda_n a)} \left( 8 - (\lambda_n a)^2 \right) \quad (A4.7)$$

Les valeurs de  $\lambda_n$  et  $J_o(\lambda_n a)$  sont données par Abramowitz et Stegun<sup>[57]</sup>. Les valeurs des coefficients  $F_n$  calculées à partir de l'équation (A4.7) sont portées dans le tableau A4.2 en fonction du nombre radial  $n$ .



|                    |         |          |         |          |         |
|--------------------|---------|----------|---------|----------|---------|
| n                  | 1       | 2        | 3       | 4        | 5       |
| $F_n$ ( $s^{-2}$ ) | 551.065 | -743.842 | 678.631 | -613.510 | 560.556 |
| 6                  | 7       | 8        | 9       | 10       |         |
| -518.060           | 483.563 | -454.903 | 430.473 | -409.573 |         |

Tableau A4.2 : Valeurs des coefficients  $F_n$  pour les dix premiers modes  $(0,n)$ .

#### A.4.4 Variations des amplitudes $\eta_{max}(r=0)$ en fonction de la fréquence $f_2$

L'amplitude maximale  $\eta_{max}(r=0)$  est déterminée à partir de l'expression (A4.1) et à partir des valeurs numériques de  $h_m(f_2)$ ,  $\alpha(f_2)$ ,  $\Omega_n^2$  et  $F_n$  calculées précédemment. L'influence des modes de surface  $(0,n)$  de nombre radial  $n > 10$  étant négligeable sur l'amplitude des déformations, le calcul de  $\eta_{max}(r=0)$  est effectué en ne considérant que les dix premiers modes. L'évolution de  $\eta_{max}(r=0)$  en fonction de  $f_2$  est présentée sur la figure A4.3.

La valeur infinie de l'amplitude près des points de résonance n'est pas réaliste. Elle pourrait être corrigée en introduisant dans l'expression théorique de l'amplitude un terme prenant en compte la conservation du volume.

On observe une dissymétrie dans la forme de certains pics de résonance, en particulier pour les quatre premiers pics. Un tel phénomène peut s'expliquer par le fait que, comme nous l'avons montré dans le paragraphe A4.3, les valeurs de  $\alpha$  et  $h_m$  introduites dans le calcul théorique varient en fonction de  $f_2$  dans les expériences. Leurs variations suivant  $f_2$  sont déduites de mesures expérimentales et entraînent des différences d'amplitude de part et d'autre des fréquences propres.

Il est à noter que sur la figure A4.1, les pics de résonance de faible amplitude survenant aux fréquences d'excitation  $f_2 \approx \frac{f_{0,4}^*}{2}$  et  $f_2 \approx \frac{f_{0,5}^*}{2}$  n'apparaissent pas sur le tracé car ils sont "englobés" dans le large pic de résonance  $(0,1)$  situé à  $f_2 \approx 4,8\text{Hz}$  qui possède une grande amplitude.

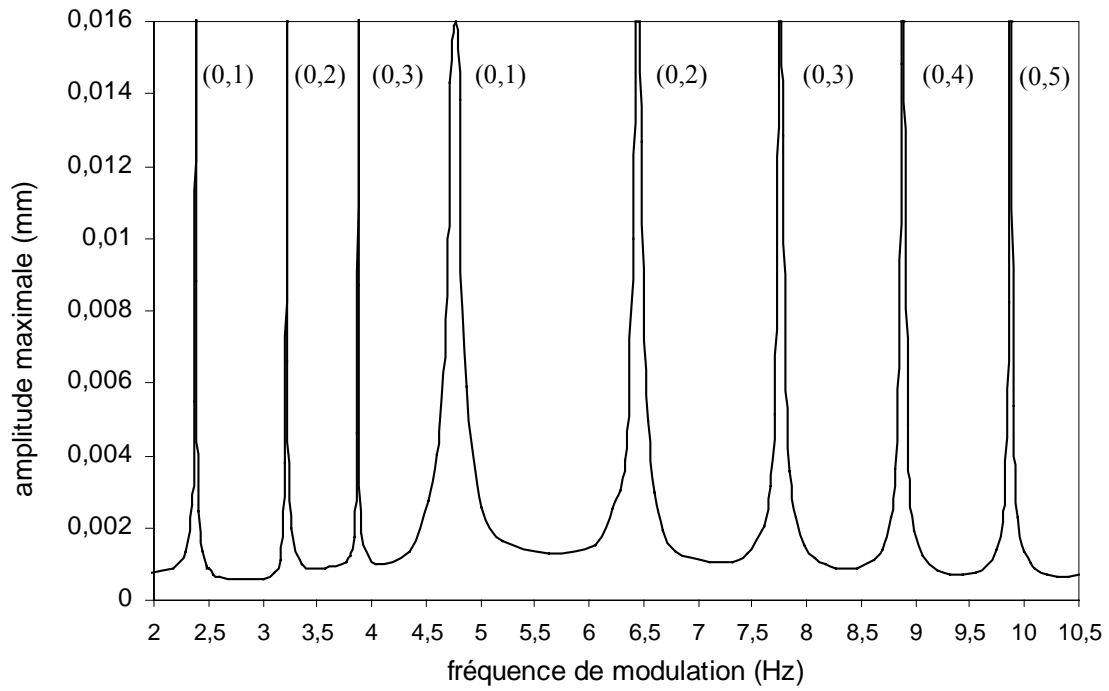


Figure A4.3 : Evolution de l'amplitude maximale des déformations au centre du creuset calculée à partir de l'expression théorique (A4.1) en fonction de la fréquence de modulation. Les modes de surface  $(0,n)$  sont notés au dessus des pics de résonance correspondants. Les paramètres de modulation utilisés sont  $U_{cm} = 0,5 V_{eff}$  et  $\beta = 0,45$ .



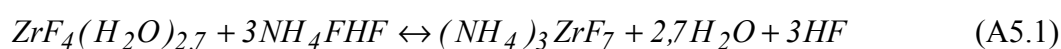
## ANNEXE 5

### Déshydratation chimique du tétrafluorure de zirconium

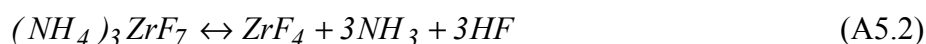
L'oxygène présent dans le tétrafluorure de zirconium  $ZrF_4(H_2O)_{2,7}$  est éliminé par un procédé de déshydratation chimique mis au point par Lemort <sup>[2]</sup> et utilisant un agent fluorant, le bifluorure d'ammonium  $NH_4FHF$ .

Le processus de déshydratation se déroule en deux étapes :

- formation du complexe hexafluorozirconate d'ammonium à 423 K suivant la réaction:



- succession de décompositions thermiques de ce complexe jusqu'à l'obtention du fluorure pur  $ZrF_4$  à 753 K:



L'installation de déshydratation est schématisée sur la figure A5.1. Le mode opératoire adopté pour réaliser les déshydrations est résumé ci-dessous.

Le mélange constitué du fluorure  $ZrF_4(H_2O)_{2,7}$  à déshydrater et de l'agent fluorant  $NH_4FHF$  est chargé dans un creuset en carbone vitreux. Le creuset est introduit dans un réacteur en Pyrex placé à l'intérieur d'un four vertical dont la température est contrôlée grâce à un régulateur. Le réacteur est ensuite purgé à l'argon pendant 10 min. L'argon est désoxygéné par passage à travers des copeaux de zirconium.

La température est amenée à 453 K et est maintenue constante pendant 3 heures. Ce palier correspond à la réaction de formation du complexe (A5.1). Il est réalisé sans balayage d'argon pour éviter une élimination trop rapide des gaz HF. On remarque que la partie supérieure du réacteur représente une zone froide où l'eau issue de la réaction de déshydratation vient se condenser.

La température du four est ensuite portée à 753 K pendant 6 heures. Ce palier correspond à la réaction de décompositions thermiques (A5.2). Il est réalisé sous balayage d'argon afin d'évacuer les gaz  $NH_3$  et HF et également pour éviter l'obstruction de l'orifice de sortie des gaz. Une partie de ces gaz se recondense en  $NH_4F$  sous la forme d'un dépôt blanc recouvrant la partie supérieure du réacteur qui constitue une zone froide. Le reste des gaz est neutralisé par une solution saturée de soude avant d'être évacué. Après refroidissement le sel est déchargé du creuset et il est placé en boîte à gants.

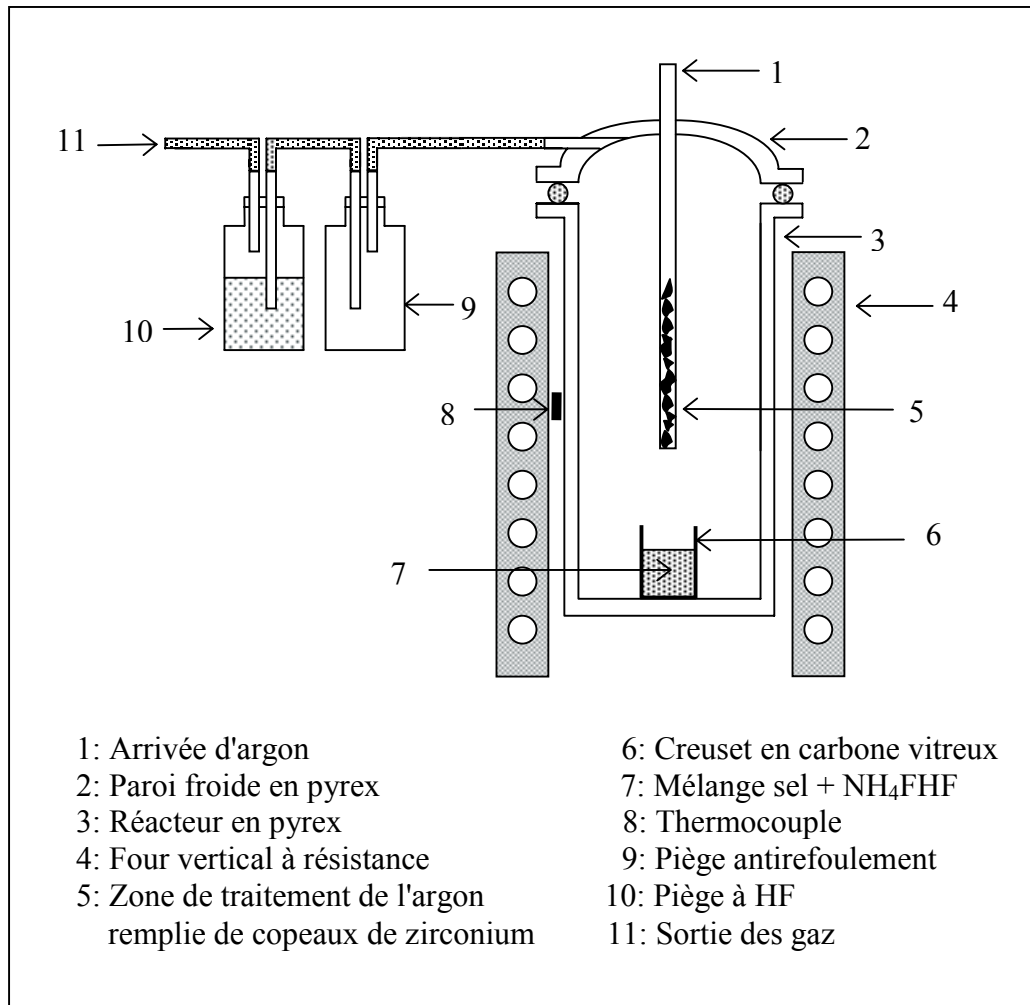


Figure A5.1 : Schéma de l'installation de déshydratation chimique.

# ANNEXE 6

## Conditions des expériences de transfert

Les caractéristiques et les paramètres expérimentaux utilisés pour chaque expérience sont répertoriés dans cette annexe. Le tableau A6.1 correspond aux expériences de transfert réalisées sans modulation du courant inducteur alors que le tableau A6.2 contient les données des expériences réalisées avec modulation du courant inducteur.

| N° d'expérience | I <sub>eff</sub> (A <sub>eff</sub> ) | Pu (kW) | Masse de Pf (g) | Masse de métal (g) | Concentration de Zr initiale dans le sel (mg.g <sup>-1</sup> de sel) | Tc à l'équilibre (°C) | Durée totale (min) | Aspect de la Couche noire          | Concentration de Zr en fin d'expérience au cœur du sel mesurée par ICP (mg.g <sup>-1</sup> de sel) |
|-----------------|--------------------------------------|---------|-----------------|--------------------|----------------------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------|------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1               | 413                                  | 7,0     | 50              | 1010               | 32,5 ↔ 38,8                                                          | 810                   | 30                 | - 6mm d'épaisseur<br>- discontinue | 0,23                                                                                               |
| 2               | 446                                  | 8,1     | 50              | 1000               | 32,5 ↔ 38,8                                                          | 850                   | 60                 | - 3mm d'épaisseur<br>- discontinue | 0,013                                                                                              |
| 3               | 475                                  | 9,2     | 50              | 950                | 32,5 ↔ 38,8                                                          | 895                   | 60                 | - 2mm d'épaisseur<br>- discontinue | 0,034                                                                                              |
| 5               | 475                                  | 9,2     | 50              | 990                | 32,5 ↔ 38,8                                                          | 891                   | 40                 | - 6mm d'épaisseur<br>- discontinue | 0,053                                                                                              |
| 10              | 446                                  | 8,1     | 40              | 1060               | 26,7 ↔ 31,8                                                          | —                     | 1,5                | - 2mm d'épaisseur<br>- continue    | 6,0                                                                                                |
| 11              | 425                                  | 7,4     | 40              | 1000               | 26,7 ↔ 31,8                                                          | 814                   | 40                 | - 6mm d'épaisseur<br>- continue    | 0,10                                                                                               |
| 12              | 460                                  | 8,7     | 37,8            | 1000               | 25,3 ↔ 30,2                                                          | 865                   | 40                 | - 5mm d'épaisseur<br>- discontinue | 0,16                                                                                               |

Tableau A6.1 : Paramètres expérimentaux des expériences réalisées sans modulation du courant inducteur.

| N° expérience | Paramètres de modulation du signal de consigne d'entrée du générateur | Paramètres du courant inducteur                     | Pu (kW) | Masse de Pf (g) | Masse de métal (g) | Concentration de Zr initiale dans le sel (mg.g <sup>-1</sup> de sel) | Tc (°C) | Durée totale (min) | Présence de taches noires à l'interface métal-sel | Concentration de Zr en fin d'expérience au cœur du sel mesurée par ICP (mg.g <sup>-1</sup> de sel) |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|---------|-----------------|--------------------|----------------------------------------------------------------------|---------|--------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 4             | $f_2 = 4,79$ Hz<br>$\beta = 0,45$<br>$U_{cm} = 2,03$ V <sub>eff</sub> | $I_{eff} = 429$ A <sub>eff</sub><br>$\alpha = 0,13$ | 7,5     | 50              | 970                | 32,5 ↔ 38,8                                                          | 855     | 40                 | non                                               | 0,015                                                                                              |
| 6             | $f_2 = 4,79$ Hz<br>$\beta = 0,45$<br>$U_{cm} = 1,94$ V <sub>eff</sub> | $I_{eff} = 411$ A <sub>eff</sub><br>$\alpha = 0,14$ | 6,9     | 50              | 950                | 32,5 ↔ 38,8                                                          | 800     | 40                 | non                                               | 0,020                                                                                              |
| 7             | $f_2 = 2,15$ Hz<br>$\beta = 0,45$<br>$U_{cm} = 1,94$ V <sub>eff</sub> | $I_{eff} = 448$ A <sub>eff</sub><br>$\alpha = 0,27$ | 8,2     | 100             | 1000               | 50,0 ↔ 59,6                                                          | 860     | 40                 | non                                               | 0,040                                                                                              |
| 8 (*)         | $f_2 = 4,79$ Hz<br>$\beta = 0,45$<br>$U_{cm} = 1,94$ V <sub>eff</sub> | $I_{eff} = 411$ A <sub>eff</sub><br>$\alpha = 0,14$ | 6,9     | 40              | 960                | 26,7 ↔ 31,8                                                          | 780     | 40                 | oui                                               | 0,13                                                                                               |
| 9 (*)         | $f_2 = 2,38$ Hz<br>$\beta = 0,45$<br>$U_{cm} = 1,94$ V <sub>eff</sub> | $I_{eff} = 442$ A <sub>eff</sub><br>$\alpha = 0,25$ | 8,0     | 40              | 960                | 26,7 ↔ 31,8                                                          | 910     | 40                 | non                                               | 0,040                                                                                              |
| 13 (*)        | $f_2 = 1,00$ Hz<br>$\beta = 0,45$<br>$U_{cm} = 1,40$ V <sub>eff</sub> | $I_{eff} = 410$ A <sub>eff</sub><br>$\alpha = 0,44$ | 6,9     | 40              | 1000               | 26,7 ↔ 31,8                                                          | 807     | 40                 | oui                                               | 0,12                                                                                               |

Tableau A6.2 : Paramètres expérimentaux des expériences réalisées avec modulation du courant inducteur.

(\*) : Expérience réalisée en contrôlant l'état d'agitation de l'interface en cours d'expérience au moyen du détecteur de résonance (décrit au paragraphe 3.5).

## ANNEXE 7

### Bilan thermique de la charge en absence de modulation du courant inducteur

On propose un modèle simple des échanges thermiques entre la charge, constituée du creuset en graphite contenant l'alliage métallique recouvert de sel, et l'enceinte sous atmosphère d'argon. Ce modèle a pour but de déterminer l'ordre de grandeur des valeurs limites de l'intensité du courant inducteur correspondant à des valeurs de température dans la charge comprises entre  $750\text{ °C}$  et  $900\text{ °C}$ . A l'équilibre thermique la puissance injectée dans la charge est égale à la puissance dissipée par les échanges thermiques.

On considère que dans la charge (graphite + alliage + sel), la température  $T_c$  est uniforme et comprise entre  $750$  et  $900\text{ °C}$ . On assimile la charge à un four dont les transferts de chaleur avec l'extérieur se font par conduction, convection et rayonnement comme indiqué sur la figure A7.1. Les coefficients d'échange relatifs à chacun de ces modes de transfert seront détaillés au paragraphe A7.2.

On fait les hypothèses suivantes:

- Le contact thermique entre l'alliage et le graphite est parfait ( $T_c$  constante dans la charge).
- Le fond du creuset est adiabatique,
- Les effets de bords sont ignorés.
- Les sels recouvrant l'alliage sont transparents au rayonnement dans l'infrarouge et l'argon contenu dans le creuset au dessus du sel est aussi à la température  $T_c$ .
- L'atmosphère d'argon dans l'enceinte est à la température de  $70\text{ °C}$ .
- La surface intérieure du creuset froid est à la température de  $20\text{ °C}$ .
- Le facteur de forme entre la surface extérieure du creuset graphite et la surface intérieure du creuset froid est  $1$ .

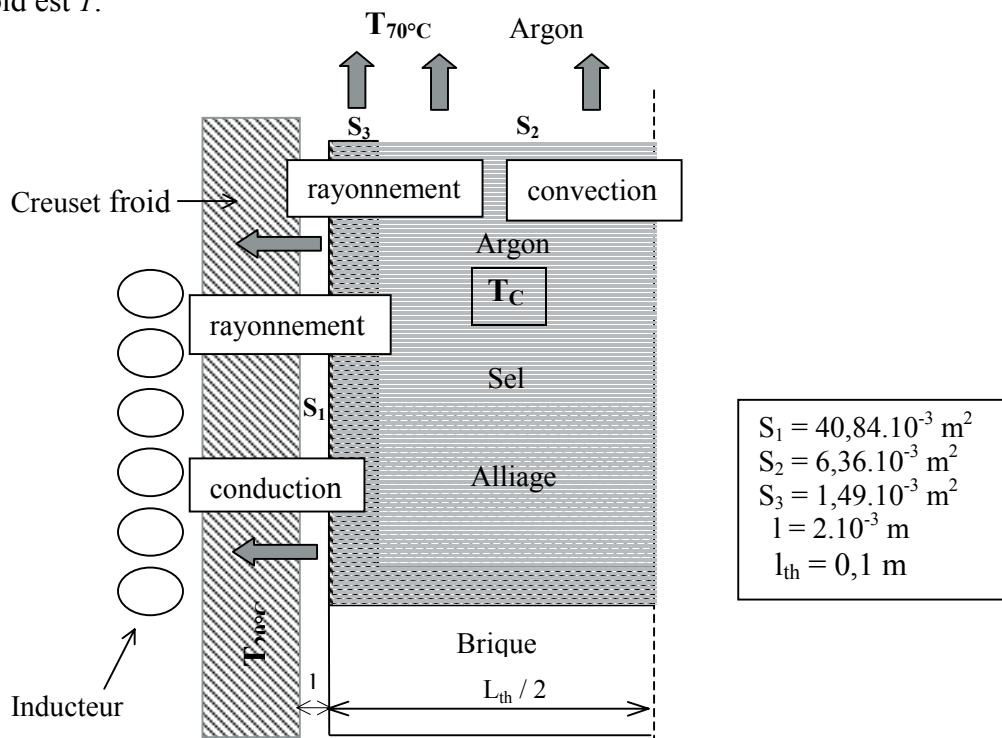


Figure A6.1 : Représentation de la configuration axisymétrique du système.



### A7.1 Calcul de la puissance injectée dans la charge

La puissance injectée par induction dans la charge est

$$P_c = R_c I_{eff}^2 \quad (A7.1)$$

où  $I_{eff}$  est la valeur efficace du courant circulant l'inducteur et  $R_c$  la résistance électrique de la charge.

La valeur de la résistance  $R_c$  a été calculée numériquement à l'aide du logiciel Ophélie (cf. annexe 2). Elle est trouvée égale à  $24 \text{ m}\Omega$ .

### A7.2 Puissance dissipée par échange thermique entre la surface de la charge et son environnement

On assimile la charge à un four à la température uniforme  $T_c$ . Ce four est entouré d'une atmosphère d'argon à la température  $T_{70^\circ C}$ . Les transferts de chaleur se font par conduction, convection et rayonnement.

#### A7.2.1 Echange thermique par conduction

On considère que le fond du creuset en graphite est adiabatique, le support étant composé d'une brique réfractaire. Les échanges par conduction dans l'argon ont lieu entre la surface extérieure du creuset en graphite d'aire  $S_l$  à la température  $T_c$  et le creuset froid à la température  $T_{20^\circ C}$ .

L'expression de la puissance dissipée par conduction est

$$P_{cond} = S_l \frac{\lambda_{th}}{l} (T_c - T_{20^\circ C}) \quad (A7.2)$$

où  $\lambda_{th}$  et  $l$  désignent respectivement la conductivité thermique de l'argon et la distance entre le graphite et le creuset froid.

#### A7.2.2 Echange thermique par convection naturelle

On néglige le mouvement de convection naturelle entre le graphite et le creuset froid, et l'on considère donc qu'il n'y a pas d'échange par convection entre la surface  $S_l$  et la surface du creuset froid.

Par contre on ne peut pas négliger les transferts de chaleur par convection naturelle dans la partie supérieure du four. Afin d'évaluer le flux de chaleur transféré, on utilise les nombres de Nusselt  $\bar{Nu}_l$  et de Rayleigh  $Ra_l$  de la forme :

$$\bar{Nu}_l = 0,27 \cdot Ra_l^{0,25} \quad \text{et} \quad Ra_l = \frac{g\beta_{th} (T_c - T_{70^\circ C}) l_{th}^3}{\nu\alpha_{th}} \quad (A7.3)$$

où  $\beta_{th}$ ,  $l_{th}$ ,  $\nu$ ,  $\alpha_{th}$  représentent le coefficient de compressibilité à pression constante (supposé égal à  $1/T$ ), la longueur d'échange par convection entre la charge et l'argon prise égale au diamètre intérieur du creuset, la viscosité cinématique et la diffusivité thermique de l'argon à la température  $T = 70^\circ C$ .

Ce modèle est un modèle d'échange solide-fluide, il est appliqué ici sans doute improprement à un échange fluide-fluide. On en déduit la puissance dissipée par convection naturelle :

$$P_{conv} = \frac{\lambda_{th}}{l_{th}} \bar{Nu}_l S_2 (T_c - T_{70^\circ C}) = 0.27 \lambda S_2 \left( \frac{g \beta_{th}}{l_{th} \nu \alpha_{th}} \right)^{0.25} (T_c - T_{70^\circ C})^{1.25} \quad (A7.4)$$

où  $S_2$  désigne la surface de la partie supérieure de la charge en contact avec l'argon.

### A7.2.3 Echange thermique par rayonnement

On suppose qu'à la température de la charge  $T_c$  les sels sont transparents au rayonnement dans l'infrarouge.

L'expression de la puissance dissipée par rayonnement à la surface  $S$  à la température  $T_c$  et son environnement à la température  $T_{atm}$  est :

$$P_{ray} = \sigma_{SB} \varepsilon S (T_c^4 - T_{atm}^4) \quad (A7.5)$$

où  $\varepsilon$  et  $\sigma_{SB}$  représentent respectivement l'émissivité de la surface et la constante de Stefan – Boltzman égale à  $5,68.10^{-8} W.m^{-2}.K^{-4}$ .

On considère que les surfaces de rayonnement sont la surface extérieure  $S_1$  et la partie supérieure  $S_3$  du creuset en graphite, ainsi que la surface de l'alliage  $S_2$  en contact avec les sels. On obtient une puissance totale dissipée par rayonnement  $P_{ray}$  de la forme

$$P_{ray} = \sigma_{SB} \varepsilon_g S_1 (T_c^4 - T_{20^\circ C}^4) + \sigma_{SB} \varepsilon_g S_3 (T_c^4 - T_{70^\circ C}^4) + \sigma_{SB} \varepsilon_{al} S_2 (T_c^4 - T_{70^\circ C}^4) \quad (A7.6)$$

où  $\varepsilon_g$  et  $\varepsilon_{al}$  représentent respectivement les émissivités du graphite et de l'alliage oxydé que l'on suppose égales respectivement à 0,85<sup>[54]</sup> et 0,4<sup>[54]</sup>.

### A6.3 Bilan thermique

A l'équilibre thermique, la puissance totale dissipée par perte thermique est égale à la puissance électrique  $P_c$  injectée dans la charge. On obtient ainsi l'expression de l'intensité efficace du courant inducteur en fonction de la température dans la charge  $T_c$  suivante :

$$I_{eff} = \left( \frac{I}{R_c} (P_{cond} + P_{conv} + P_{ray}) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (A7.7)$$

A partir des équations (A7.2), (A7.4), (A6.6) correspondant aux transferts de chaleur par conduction, convection, rayonnement et en utilisant les valeurs des constantes physiques de la charge et de l'argon portées en annexe 1, on résout numériquement l'équation (A7.7) en fonction de la valeur de la température dans la charge  $T_c$ . On trouve :

$$\begin{array}{l} T_c = 750^\circ C \quad \Rightarrow \quad I_{eff} = 360 A_{eff} \\ T_c = 900^\circ C \quad \Rightarrow \quad I_{eff} = 460 A_{eff} \end{array}$$

D'après ce modèle thermique, la valeur de l'intensité du courant circulant dans l'inducteur doit donc être comprise entre  $360 A_{eff}$  et  $460 A_{eff}$  pour avoir une température dans la charge comprise entre  $750^\circ C$  et  $900^\circ C$ .

## ANNEXE 8

### Evolution de la concentration de zirconium $C_{Zr}$ dans le métal

Les concentrations de zirconium données dans cette annexe sont le résultat des analyses réalisées par I.C.P. optique des échantillons métalliques prélevés en cours d'expérience. Les tableaux A8.1 à A8.5 correspondent aux expériences réalisées sans modulation du courant inducteur alors que les tableaux A8.6 à A8.11 correspondent aux expériences réalisées avec un courant inducteur modulé. Les concentrations sont exprimées en  $\text{mg.g}^{-1}$  de métal et le temps en minute. Les valeurs d'incertitude liées aux mesures par I.C.P. optique sont estimées à 2%. Le temps zéro correspond au moment où les phases métalliques et salines sont mises en contact.

#### A8.1 Résultats des expériences réalisées sans modulation du courant inducteur

|                            |   |     |      |     |      |      |      |      |      |      |      |
|----------------------------|---|-----|------|-----|------|------|------|------|------|------|------|
| <b>t</b>                   | 0 | 1,2 | 3,0  | 4,2 | 10,2 | 15,0 | 20,1 | 25,1 | 30,0 | 40,0 | 60,0 |
| <b><math>C_{Zr}</math></b> | 0 | 3,1 | 12,5 | 5,9 | 7,0  | 8,6  | 10,1 | 13,5 | 8,9  | 11,4 | 10,8 |

Tableau A8.1: Concentrations de Zr pour l'expérience n°2 ( $T_c = 850$  °C,  $I_{eff} = 446 A_{eff}$ ).

|                            |   |     |      |      |      |      |      |      |      |
|----------------------------|---|-----|------|------|------|------|------|------|------|
| <b>t</b>                   | 0 | 3,0 | 4,3  | 10,2 | 15,0 | 20,0 | 30,0 | 40,0 | 60,0 |
| <b><math>C_{Zr}</math></b> | 0 | 7,4 | 27,2 | 19,5 | 14,0 | 15,9 | 14,7 | 13,9 | 15,3 |

Tableau A8.2: Concentrations de Zr pour l'expérience n°3 ( $T_c = 895$  °C,  $I_{eff} = 475 A_{eff}$ ).

|                            |   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|----------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| <b>t</b>                   | 0 | 1,0  | 2,0  | 3,0  | 4,2  | 5,0  | 7,0  | 15,0 | 25,0 | 40,0 |
| <b><math>C_{Zr}</math></b> | 0 | 13,9 | 10,7 | 10,9 | 10,5 | 11,7 | 16,3 | 15,4 | 14,2 | 13,3 |

Tableau A8.3: Concentrations de Zr pour l'expérience n°5 ( $T_c = 891$  °C,  $I_{eff} = 475 A_{eff}$ ).

|                            |   |     |     |     |     |     |     |     |      |      |
|----------------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|
| <b>t</b>                   | 0 | 2,0 | 2,7 | 3,2 | 3,5 | 4,0 | 5,0 | 7,0 | 15,0 | 40,0 |
| <b><math>C_{Zr}</math></b> | 0 | 5,6 | 6,5 | 6,3 | 3,6 | 6,2 | 6,5 | 6,6 | 14,9 | 8,2  |

Tableau A8.4: Concentrations de Zr pour l'expérience n°11 ( $T_c = 814$  °C,  $I_{eff} = 425 A_{eff}$ ).

|                            |   |     |     |     |     |     |     |      |
|----------------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| <b>t</b>                   | 0 | 2,0 | 2,5 | 3,0 | 3,5 | 4,0 | 5,0 | 40,0 |
| <b><math>C_{Zr}</math></b> | 0 | 3,9 | 3,5 | 5,7 | 6,3 | 4,7 | 5,1 | 8,8  |

Tableau A8.5: Concentrations de Zr pour l'expérience n°12 ( $T_c = 865$  °C,  $I_{eff} = 460 A_{eff}$ ).

## A8.2 Résultats des expériences réalisées avec modulation du courant inducteur

|                       |   |     |     |     |      |     |      |      |      |      |      |
|-----------------------|---|-----|-----|-----|------|-----|------|------|------|------|------|
| <b>t</b>              | 0 | 1,3 | 2,0 | 3,0 | 4,2  | 5,3 | 7,0  | 10,0 | 15,0 | 25,0 | 40,0 |
| <b>C<sub>Zr</sub></b> | 0 | 4,5 | 7,0 | 8,1 | 15,5 | 5,8 | 10,9 | 12,0 | 9,0  | 10,0 | 8,2  |

Tableau A8.6: Concentrations de Zr pour l'expérience n°4  
( $T_c = 855\text{ °C}$ ,  $I_{eff} = 429\text{ A}_{eff}$ ,  $\alpha = 0,13$ ,  $f_2 = 4,79\text{ Hz}$ ).

|                       |   |      |     |      |     |      |      |      |      |      |
|-----------------------|---|------|-----|------|-----|------|------|------|------|------|
| <b>t</b>              | 0 | 1,0  | 3,0 | 4,0  | 5,0 | 7,0  | 10,0 | 15,0 | 25,0 | 40,0 |
| <b>C<sub>Zr</sub></b> | 0 | 22,7 | 7,3 | 37,8 | 8,1 | 18,1 | 14,2 | 16,7 | 13,0 | 14,4 |

Tableau A8.7: Concentrations de Zr pour l'expérience n°6  
( $T_c = 800\text{ °C}$ ,  $I_{eff} = 411\text{ A}_{eff}$ ,  $\alpha = 0,14$ ,  $f_2 = 4,79\text{ Hz}$ ).

|                       |   |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|
| <b>t</b>              | 0 | 2,0  | 3,0  | 4,0  | 5,3  | 7,1  | 10,0 | 15,0 | 40,0 |
| <b>C<sub>Zr</sub></b> | 0 | 21,9 | 30,6 | 27,1 | 23,4 | 27,8 | 26,6 | 30,4 | 33,6 |

Tableau A8.8: Concentrations de Zr pour l'expérience n°7  
( $T_c = 860\text{ °C}$ ,  $I_{eff} = 448\text{ A}_{eff}$ ,  $\alpha = 0,27$ ,  $f_2 = 2,15\text{ Hz}$ ).

|                       |   |     |     |      |     |     |     |     |      |      |
|-----------------------|---|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|------|------|
| <b>t</b>              | 0 | 1,3 | 1,8 | 2,0  | 2,5 | 3,0 | 4,0 | 5,5 | 15,0 | 40,0 |
| <b>C<sub>Zr</sub></b> | 0 | 2,6 | 2,4 | 15,6 | 2,8 | 2,1 | 5,8 | 3,2 | 3,5  | 10,8 |

Tableau A8.9: Concentrations de Zr pour l'expérience n°8  
( $T_c = 780\text{ °C}$ ,  $I_{eff} = 411\text{ A}_{eff}$ ,  $\alpha = 0,14$ ,  $f_2 = 4,79\text{ Hz}$ ).

|                       |   |     |     |     |     |     |     |     |     |      |
|-----------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| <b>t</b>              | 0 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 3,0 | 3,5 | 4,0 | 4,5 | 5,0 | 40,2 |
| <b>C<sub>Zr</sub></b> | 0 | 7,4 | 7,5 | 8,7 | 6,9 | 7,2 | 8,8 | 7,8 | 7,7 | 9,1  |

Tableau A8.10: Concentrations de Zr pour l'expérience n°9  
( $T_c = 910\text{ °C}$ ,  $I_{eff} = 442\text{ A}_{eff}$ ,  $\alpha = 0,25$ ,  $f_2 = 2,38\text{ Hz}$ ).

|                       |   |     |     |     |     |     |      |      |      |
|-----------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|
| <b>t</b>              | 0 | 1,5 | 2,5 | 3,0 | 4,0 | 5,0 | 10,0 | 25,0 | 40,7 |
| <b>C<sub>Zr</sub></b> | 0 | 3,1 | 6,6 | 4,5 | 3,2 | 7,0 | 14,2 | 2,1  | 6,1  |

Tableau A8.11: Concentrations de Zr pour l'expérience n°13  
( $T_c = 807\text{ °C}$ ,  $I_{eff} = 410\text{ A}_{eff}$ ,  $\alpha = 0,44$ ,  $f_2 = 1,00\text{ Hz}$ ).



