



**HAL**  
open science

**Etude expérimentale par observation in-situ de la  
dynamique non-linéaire des fronts de solidification  
directionnelle eutectiques fibreux de l'alliage transparent  
succinonitrile-camphre**

Mikael Perrut

► **To cite this version:**

Mikael Perrut. Etude expérimentale par observation in-situ de la dynamique non-linéaire des fronts de solidification directionnelle eutectiques fibreux de l'alliage transparent succinonitrile-camphre. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2007. Français. NNT: . tel-00492990

**HAL Id: tel-00492990**

**<https://theses.hal.science/tel-00492990>**

Submitted on 17 Jun 2010

**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.



Thèse de Doctorat  
de l'Université Pierre et Marie Curie — Paris VI

Spécialité : Physique

présentée par

**Mikaël PERRUT**

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Paris VI

Etude expérimentale par observation in situ de la  
dynamique non-linéaire des fronts de solidification  
directionnelle eutectiques fibreux de l'alliage transparent  
succinonitrile-camphre

Soutenue le 19 octobre 2007 devant le jury composé de

<i>Mme Martine BEN AMAR</i>	<i>Présidente</i>
<i>M. Silvère AKAMATSU</i>	<i>Invité</i>
<i>M. Bernard BILLIA</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. Denis CAMEL</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>M. Gabriel FAIVRE</i>	<i>Directeur de thèse</i>
<i>M. Chaouqi MISBAH</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>M. Stephan REX</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. Bernard ZAPPOLI</i>	<i>Invité</i>









Thèse de Doctorat  
de l'Université Pierre et Marie Curie — Paris VI

Spécialité : Physique

présentée par

**Mikaël PERRUT**

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Paris VI

Etude expérimentale par observation in situ de la  
dynamique non-linéaire des fronts de solidification  
directionnelle eutectiques fibreux de l'alliage transparent  
succinonitrile-camphre

Soutenue le 19 octobre 2007 devant le jury composé de

<i>Mme Martine BEN AMAR</i>	<i>Présidente</i>
<i>M. Silvère AKAMATSU</i>	<i>Invité</i>
<i>M. Bernard BILLIA</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. Denis CAMEL</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>M. Gabriel FAIVRE</i>	<i>Directeur de thèse</i>
<i>M. Chaouqi MISBAH</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>M. Stephan REX</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. Bernard ZAPPOLI</i>	<i>Invité</i>



*à Sandra et Louisa, mes deux saphirs,*





## Remerciements

Ce travail a été soutenu financièrement par le Centre Nationale d'Etudes Spatiales et a été réalisé à l'Institut des Nanosciences de Paris, unité mixte du CNRS et des Universités Paris VI et VII. Je remercie C. Noguera, directrice du laboratoire, de m'y avoir accueilli et de m'avoir fait l'honneur d'être ma "marraine" pour cette thèse.

Je remercie MM. C. Misbah et D. Camel pour avoir accepté d'être les rapporteurs de mon jury de thèse, ainsi que Mme M. Ben Amar, MM. B. Billia, S. Rex et B. Zappoli pour leur aimable participation.

J'exprime ma gratitude à Gabriel Faivre, Silvère Akamatsu et Sabine Bottin-Rousseau pour m'avoir confié ce travail de thèse concernant une méthode expérimentale originale et prometteuse, mais surtout pour tout ce qu'ils m'ont enseigné au cours de ces trois années.

Je salue également le travail de Christian Picard et le remercie pour les coups de main qu'il m'a donnés de façon très généreuse. Je remercie Charlotte Bourgeois, qui m'a aidé durant le début de ma thèse, ainsi que Francis Breton.

Je tiens à remercier M. Plapp et ses collaborateurs pour toutes les discussions et les échanges de résultats qui ont été très stimulants pour mon travail. Je remercie L. Sturz, V. Witusiewicz et S. Rex pour leur accueil chaleureux à Aix-la-Chapelle et leur disponibilité. Leur collaboration a considérablement enrichi mon travail.

Je remercie tous les collègues du bâtiment 2 qui furent d'aimables voisins pour leurs discussions intéressantes, parfois passionnées et souvent pleines d'humour.

J'ai été touché à de nombreux moments par la gentillesse de tous les membres de mon équipe de recherche, que je remercie encore.

Enfin, je ne saurais exprimer ce que Sandra m'a apporté comme soutien, comme énergie et comme amour pendant les moments difficiles que j'ai traversés. La naissance de notre fille Louisa, au cours de la troisième année de ma thèse, a été pour moi un bonheur immense, bouleversant. Je la remercie elle aussi, qui trouble ses parents quotidiennement par son amour.



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>13</b>
<b>1 Structures hors d'équilibre : aspects théoriques</b>	<b>19</b>
1.1 Introduction . . . . .	19
1.2 Instabilités de phase . . . . .	20
1.2.1 Instabilités de phase des structures unidimensionnelles . . . . .	20
1.2.2 Solidification directionnelle eutectique en échantillons minces : instabilité d'Eckhaus . . . . .	21
1.2.3 Cas de la solidification directionnelle en échantillons épais : instabilité zigzag . . . . .	25
1.2.4 Instabilité d'Eckhaus des structures hexagonales . . . . .	26
1.3 Instabilités secondaires . . . . .	29
1.3.1 Instabilités secondaires des structures unidimensionnelles . . . . .	29
1.3.2 Cas de la solidification directionnelle eutectique en échantillons minces . . . . .	31
1.3.3 Instabilités secondaires des structures hexagonales . . . . .	32
<b>2 Méthodes expérimentales</b>	<b>35</b>
2.1 Alliages eutectiques transparents $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$ et SCN-DC . . . . .	36
2.1.1 Données thermodynamiques . . . . .	36
2.1.2 Indices optiques . . . . .	39
2.2 Préparation des échantillons . . . . .	39
2.3 Banc de solidification directionnelle . . . . .	41
2.4 Ensemble du dispositif expérimental . . . . .	41
2.5 Optique du dispositif d'observation oblique . . . . .	45
2.5.1 Images brutes et redimensionnement . . . . .	45
2.5.2 Angle optimal d'observation . . . . .	47
2.5.3 Astigmatisme et résolution . . . . .	50
2.5.4 Contraste de fond noir . . . . .	52
2.6 Biais thermique . . . . .	56
2.6.1 Mesure du biais thermique . . . . .	56
2.6.2 Correction du biais thermique . . . . .	59
2.7 Caractérisation de l'alliage eutectique SCN-DC : mesure de la courbe de sous-refroidissement . . . . .	60

<b>3</b>	<b>Stades initiaux de la solidification et contrôle des échantillons</b>	<b>63</b>
3.1	Protocoles . . . . .	63
3.2	Mesure de la concentration . . . . .	64
3.3	Transitoire initial et invasions . . . . .	67
3.4	Grains eutectiques . . . . .	69
3.5	Structures eutectiques fibreuses types . . . . .	71
3.6	Sauts de vitesse . . . . .	71
3.7	Imperfections du système . . . . .	76
	3.7.1 Convection . . . . .	76
	3.7.2 Effets d'impuretés . . . . .	78
<b>4</b>	<b>Dynamique des fronts de solidification eutectiques fibreux de SCN-DC en présence d'une courbure des isothermes</b>	<b>79</b>
4.1	Structures eutectiques fibreuses de l'alliage SCN-DC . . . . .	79
4.2	Mesure de l'espacement interfibres . . . . .	84
4.3	Effets dus à l'inclinaison et la courbure des isothermes. Généralités . .	91
	4.3.1 Origine de l'inclinaison et de la courbure des isothermes . . . .	91
	4.3.2 Théorie des effets de biais et de courbure des isothermes . . .	92
4.4	Effet de biais thermique : alignement des lamelles dans l'alliage CBr <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> . . . . .	96
4.5	Effet de la courbure des isothermes sur la dynamique des fronts eutectiques fibreux . . . . .	99
	4.5.1 Mesure de la courbure du front . . . . .	99
	4.5.2 Evolution de l'espacement interfibres moyen . . . . .	104
	4.5.3 Réarrangement du réseau de fibres . . . . .	107
	4.5.4 Effets liés à l'anisotropie cristalline . . . . .	109
<b>5</b>	<b>Instabilités des structures eutectiques fibreuses</b>	<b>111</b>
5.1	Instabilité de branchement . . . . .	111
	5.1.1 Régime permanent . . . . .	111
	5.1.2 Mesure du seuil de branchement . . . . .	113
	5.1.3 Mécanismes locaux . . . . .	115
	5.1.4 Dynamique aux temps longs . . . . .	119
	5.1.5 Gradients d'espacement . . . . .	119
5.2	Instabilité d'élimination . . . . .	121
	5.2.1 Mesure du seuil d'élimination . . . . .	121
	5.2.2 Mécanisme local . . . . .	125
	5.2.3 Réorganisation rapide de la structure . . . . .	126
5.3	Allongement des fibres . . . . .	126
5.4	Instabilité oscillante . . . . .	127
<b>6</b>	<b>Coexistence lamelles/fibres</b>	<b>133</b>
	<b>Conclusion</b>	<b>137</b>

# Introduction

La solidification d'un alliage binaire de concentration proche d'un point eutectique (Fig. 1) délivre directement un solide biphasé. Les deux phases cristallines constituant le solide, notées ici  $\alpha$  et  $\beta$ , sont celles qui bordent le plateau eutectique du diagramme d'équilibre. Elles sont de concentrations et de structures cristallographiques différentes. Leur répartition spatiale dans le solide, appelée "microstructure", est le résultat d'une structuration permanente du front de solidification due à la dynamique de croissance couplée des deux phases contrôlée par la diffusion dans le liquide.

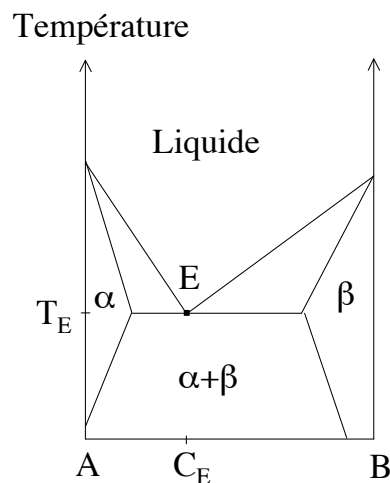


FIGURE1 – Diagramme de phase d'un alliage A-B eutectique. Le point où les trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et liquide coexistent est le point eutectique E, à la température  $T_E$  et à la concentration  $C_E$ .

Les mécanismes de la formation des structures de solidification eutectique sont étudiés depuis longtemps, en particulier en métallurgie. De grands progrès dans la compréhension de ces phénomènes dépendants du temps ont été réalisés grâce à des études expérimentales permettant d'observer la dynamique du front de solidification *en temps réel*, tout particulièrement grâce à des expériences de solidification directionnelle d'alliages transparents. La solidification directionnelle consiste à solidifier un alliage liquide à vitesse constante  $V$  dans un gradient de température  $G$  axial imposé de l'extérieur. Idéalement, les isothermes sont planes et perpendiculaires à l'axe de croissance, noté  $z$ . Ce type d'expériences permet d'obtenir des états sta-

tionnaires observables sur des temps longs, à l'issue de transitoires courts, où le front est plan à grande échelle mais microstructuré. Deux types de structures eutectiques stationnaires peuvent se former (Fig. 2) : les structures lamellaires et les structures fibreuses (appelées parfois structures en bâtonnets).

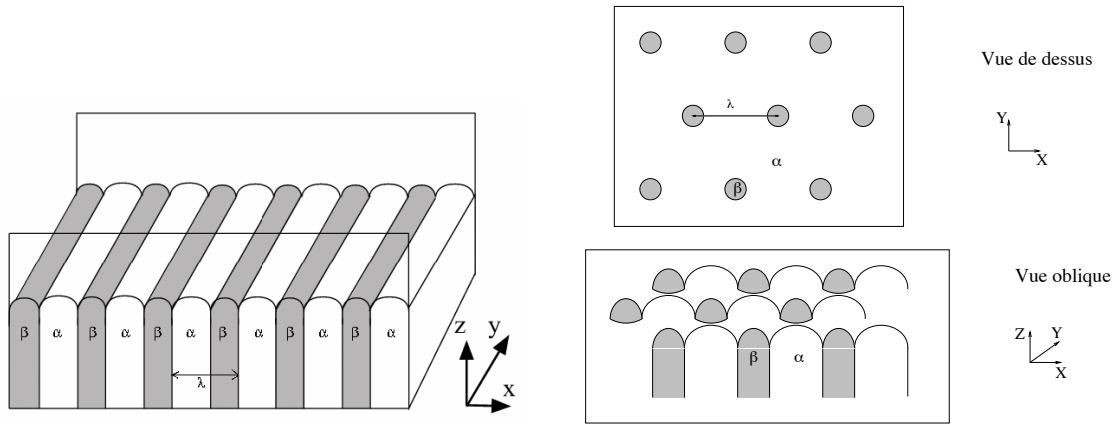


FIGURE 2 – Représentation schématique de fronts lamellaire (à gauche) et fibreux (à droite) : la direction de solidification est selon l'axe  $z$ .

Le cadre théorique général de cette étude est celui de la formation de structures dans les systèmes étendus maintenus hors d'équilibre (*out-of-equilibrium pattern formation*). Les équations décrivant la solidification directionnelle sont non-linéaires, et leurs solutions n'obéissent à aucun principe de minimisation. De plus, on observe généralement, à partir d'états stationnaires spatialement périodiques, des instabilités dites secondaires, qui brisent la symétrie de l'état stationnaire, sous l'effet de faibles variations d'un paramètre de contrôle – dans notre cas, la vitesse de solidification  $V$ , le gradient thermique  $G$ , la concentration de l'alliage  $C$  ou l'espacement interlamellaire ou interfibres  $\lambda$ . On sait bien décrire ce comportement théoriquement dans le cas des structures unidimensionnelles (1D), par les outils de la physique non-linéaire (équations d'amplitude), et ce en accord avec de très nombreuses expériences et simulations numériques. En revanche, celui des structures bidimensionnelles (2D) est encore mal connu, tant sur le plan théorique qu'expérimental.

La dynamique non-linéaire de fronts de solidification directionnelle eutectiques lamellaires 1D a été étudiée expérimentalement en détail par K. Jackson [1], R. Trivedi [2], G. Faivre, S. Akamatsu et leurs collaborateurs [3, 4, 6, 5, 7]. Elle a été étudiée numériquement par A. Karma, K. Kassner et C. Misbah, M. Plapp et leurs collaborateurs [8, 9, 10]. Dans les expériences de solidification directionnelle d'alliages transparents en échantillons minces, un film de l'alliage à solidifier (un alliage eutectique binaire transparent non-facetté) est confiné dans un échantillon mince (d'épaisseur  $10 \mu\text{m}$ ), dans une géométrie quasi bidimensionnelle. Le front de solidification peut alors être assimilé à une ligne. La Figure 3 montre le type d'images obtenues : les interfaces  $\alpha$ -liquide et  $\beta$ -liquide sont visibles et donnent la forme du front. On peut suivre l'évolution de la forme en temps réel au moyen d'un microscope optique standard. De plus, les parois interphases  $\alpha$ - $\beta$  donnent un enregistrement naturel de la dynamique du front (trajectoires des lignes de trijonction). Dans la

Fig. 3, la structure lamellaire est stationnaire et périodique, de période (espacement interlamellaire)  $\lambda$ . Les parois interphases sont rectilignes et normales au front de croissance.

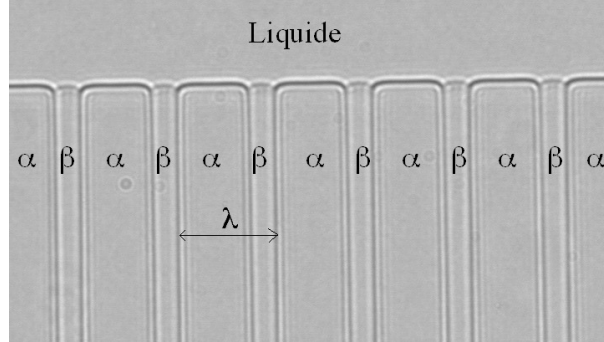


FIGURE 3 – Micrographie (vue de côté, selon  $y$ ) d'un échantillon mince ( $12 \mu\text{m}$ ) en cours de solidification montrant la disposition en lamelles alternées de phase  $\alpha$  et  $\beta$ . La direction de croissance est vers le haut. Le front est périodique de période  $\lambda \approx 20 \mu\text{m}$ . Alliage  $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$  ; fraction de phase du solide  $\beta$  :  $\eta = 0,2$  ; vitesse de solidification :  $V = 0,5 \mu\text{ms}^{-1}$ .

Expérimentalement, on constate que les structures lamellaires 1D admettent un assez large intervalle de valeurs stables de  $\lambda$  (les autres paramètres étant fixés). Des études précédentes (thèses de J. Mergy [3, 4] et M. Ginibre [11]) ont permis de mesurer les bornes de cet intervalle de stabilité, et de déterminer les modes d'instabilité associés, pour toute la gamme de concentration eutectique de l'alliage modèle  $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$  (diagramme des morphologies) [11, 8]. Ces résultats ont invalidé, en particulier, l'idée d'un mécanisme de sélection de ces microstructures. Ils confirment, en revanche, l'existence d'une loi de similitude "en  $\lambda^2 V$ " approximative, qui est une spécificité, démontrée théoriquement, de la dynamique des structures de solidification eutectiques. Ces résultats sont en accord quantitatif avec les études numériques de Kassner et Misbah [9], et de Karma et Sarkissian [8].

Dans ce mémoire, nous présentons une étude de la dynamique non-linéaire de fronts eutectiques 2D par observation en temps réel de la solidification directionnelle d'échantillons massifs d'alliages eutectiques transparents. Pour obtenir une image instantanée de la structure 2D de l'interface solide-liquide, sans perturbation optique provenant de la structure du solide sous-jacent, on ne peut utiliser un microscope optique standard, comme avec les échantillons minces. Nous avons choisi d'utiliser une méthode d'observation oblique à travers le liquide, en fond noir, utilisant un microscope longue-distance. Le premier appareillage construit sur ce principe a été développé il y a quelques années par S. Akamatsu, S. Bottin-Rousseau et G. Faivre à l'INSP. Les premiers résultats publiés obtenus avec cet appareillage concernent la caractérisation d'une bifurcation zigzag dans les fronts eutectiques lamellaires (Fig. 4) [12]. Il convient de noter que les dispositifs récemment mis au points à Marseille [13] et Aix-la-Chapelle [14] pour l'observation d'échantillons massifs d'alliages transparents *dilués* fonctionnent selon un principe très différent.

Le passage à des échantillons massifs (ou "épais") pose des problèmes expéri-



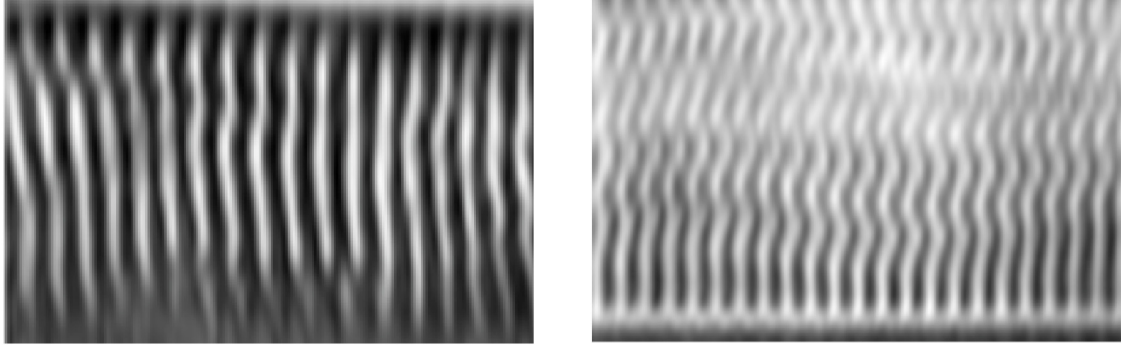


FIGURE 4 – Micrographies en vue oblique de structures stationnaires de fronts de solidification eutectiques lamellaires en échantillons épais. Alliage  $CBr_4 - C_2Cl_6$ . La phase  $\beta$  est brillante, et la phase  $\alpha$  est sombre. Les limites verticales et horizontales des images correspondent aux intersections du front avec les parois de verre. Dimensions :  $350 \times 220 \mu\text{m}$  (à gauche) et  $440 \times 300 \mu\text{m}$  (à droite). A gauche : structure lamellaire symétrique ( $\eta = 0,4$  ;  $V = 0,5 \mu\text{ms}^{-1}$ ). A droite : structure de type zigzag ( $\eta = 0,4$  ;  $V = 0,39 \mu\text{ms}^{-1}$ ). Images redimensionnées (cf § 2.6). D’après [12].

mentaux supplémentaires, liés à la convection (bloquée en échantillons minces), la cristallographie (toutes les directions de l’espace sont explorées) et la thermique (contrôle des isothermes). La convection est limitée en mettant le dispositif de solidification verticalement, dans une configuration stable du point de vue de la convection thermique (mais la convection thermosolutale ne peut pas toujours être évitée). Nous utilisons un sélecteur de grains pour nous affranchir de forts effets cristallographiques. Les défauts de symétrie du banc de solidification peuvent être corrigés de manière à éviter une inclinaison des isothermes par rapport au plan  $xy$  normal à l’axe de croissance. En revanche, la différence de conductivité thermique entre le solide, le liquide et les parois impose une courbure des isothermes que nous ne sommes pas en mesure de corriger.

L’objectif principal de cette thèse est d’étudier la dynamique des structures eutectiques fibreuses en échantillons épais (ces structures n’existent pas en échantillons minces). L’essentiel du travail a été effectué dans des alliages succinonitrile-camphre droit (SCN-DC) à la concentration eutectique.

Les travaux expérimentaux de Drevet et Camel [15], et d’Alkemper et Ratke [16] sur les structures fibreuses d’alliages métalliques d’intérêt industriel ( $\text{Sn} - \text{Cu}_6\text{Sn}_5$  et  $\text{Al} - \text{Al}_3\text{Ni}$ ) indiquent que de nombreuses questions se posent concernant, entre autres, l’évolution de l’espacement interfibres  $\lambda$  en fonction de la vitesse de solidification  $V$ , la symétrie et le degré d’ordre de l’arrangement bidimensionnel de la structure, l’influence de la structure en grains eutectiques, l’intervalle de stabilité de la structure, les instabilités de phase, les instabilités secondaires et les effets de courbure des isothermes.

Pour analyser nos résultats, nous nous appuyerons sur les théories phénoménologiques qui ont été développées pour des systèmes expérimentaux présentant des structures en réseaux bidimensionnels, comme les fronts cellulaires en solidification

monophasée [17, 10], l’instabilité hydrodynamique Rayleigh-Taylor [18], la convection Bénard-Marangoni [19, 20, 21], l’optique non-linéaire [22], la réaction-diffusion [23], les ondes de Faraday [24]. D’un point de vue théorique, aucun calcul de stabilité des structures hexagonales dans les fronts de solidification eutectique n’a été effectué. Nous ferons appel à des études numériques effectuées à partir d’équations maîtresses (Kuramoto-Sivashinsky [25], Swift-Hohenberg [26]) et, plus généralement, à la théorie phénoménologique des structures non-linéaires 2D [27, 28].

Nos principaux résultats sont les suivants. Les structures fibreuses de l’alliage SCN-DC ont une organisation de base hexagonale, mais présentent des défauts topologiques dont la densité (grande le plus souvent) dépend des conditions initiales et de l’histoire de l’expérience. Aux temps longs, la distribution des distances interfibras  $\lambda$  est dispersée autour d’un espacement moyen  $\lambda_{moy}$  qui vérifie à peu près la loi d’échelle en  $\lambda^2V$ . De plus, on trouve  $\lambda_{moy} \approx \lambda_m$ , où  $\lambda_m$  est l’espacement de sous-refroidissement minimal mesuré par des études indépendantes en échantillons minces. Nous avons mis au jour le fait que cette sélection apparente de  $\lambda$  est le résultat d’un forçage thermique, dû à une légère déformation –inclinaison et courbure– des isothermes à grande échelle, maintenant (aux temps longs) le front fibreux dans un régime permanent de sources et puits. Nous avons mis à profit ce forçage pour localiser la borne supérieure (proche de  $\lambda = \lambda_m$ ) de l’intervalle de stabilité des structures fibreuses (instabilité de branchement). En revanche, le forçage rend plus difficile la mesure de la limite inférieure de stabilité  $\lambda_c$ , correspondant en principe à une instabilité de type Eckhaus (donc au phénomène de diffusion de la phase). Nous montrerons une méthode permettant d’en obtenir une estimation. Nous trouvons que  $\lambda_c$  n’obéit pas loi d’échelle en  $\lambda^2V$ , mais suit à peu près la loi semi-empirique établie antérieurement dans les structures 1D [7]. En définitive, l’intervalle de stabilité est très étroit –ce qui rend le système d’autant plus sensible au forçage. Nous reportons également des observations plus ponctuelles d’une instabilité oscillante dans l’alliage SCN-DC et d’une coexistence de lamelles et de fibres dans des alliages  $CBr_4 - C_2Cl_6$ .

Notre travail a comporté également une analyse de la méthode d’observation et de la formation des images. Cette analyse s’est avérée nécessaire pour interpréter nos images et comprendre les limitations inhérentes à la méthode d’observation oblique de l’interface et les possibilités de l’optimiser.

Au cours de notre travail de thèse, nous avons bénéficié de nombreuses discussions avec Mathis Plapp et son équipe (LPMC, Ecole Polytechnique). Andrea Parisi et Mathis Plapp ont fait de nombreuses simulations numériques en champ de phase pour la solidification eutectique tridimensionnelle et nous ont ainsi fourni des points de comparaisons entre les systèmes idéaux et les systèmes réels [29], comme nous le verrons plus loin.

Ce mémoire est organisé de la manière suivante :

- Chapitre 1 : rappels théoriques sur les structures hors d’équilibre à symétrie unidimensionnelle ou hexagonale ;
- Chapitre 2 : description des méthodes expérimentales : alliages, dispositifs, méthode de visualisation, mesure de l’inclinaison des isothermes, caractérisation de l’alliage SCN-DC ;
- Chapitre 3 : protocoles et observations liées aux stades initiaux et aux imperfections de nos expériences de solidification directionnelle ;

- Chapitre 4 : résultats sur la dynamique des fronts fibreux de l'alliage SCN-DC : arrangement des fibres, influence du forçage thermique ;
- Chapitre 5 : instabilités de branchement et d'élimination, instabilités d'allongement et oscillante ;
- Chapitre 6 : autres résultats.
- Conclusion.

# Chapitre 1

## Structures hors d'équilibre : aspects théoriques

### 1.1 Introduction

En thermodynamique, les systèmes peuvent être décrits par un petit nombre de variables d'états. Ils tendent vers l'équilibre thermodynamique, en obéissant à des principes d'extremum. Lorsqu'ils sont proches de cet équilibre, la dynamique de retour à l'équilibre est généralement bien décrite par une théorie de réponse linéaire. Dans le cas de systèmes étendus maintenus hors d'équilibre par une contrainte extérieure, décrits par des équations aux dérivées partielles non-linéaires, on a besoin d'une théorie spécifique pour connaître leur réponse. La géométrie de ces systèmes joue un grand rôle dans leurs propriétés. La solidification directionnelle (qu'elle soit mono- ou polyphasée) est caractérisée par l'existence d'une surface de discontinuité (l'interface solide-liquide) qui reste plane à suffisamment grande échelle. De ce point de vue, elle est semblable à d'autres systèmes étendus de symétrie axiale, objets de recherches approfondies, tels que la convection de Rayleigh-Bénard [30, 31, 32], l'électro-convection [33, 34] et les ondes de surface de Faraday [24].

Dans ce chapitre, notre propos est de passer rapidement en revue les propriétés générales de ce type de systèmes qui pourront être utiles en solidification directionnelle. En premier lieu, il faut définir les symétries d'un système "idéal" (ce qui signifie en particulier infini) : symétrie axiale par rapport à un axe  $z$  (en solidification directionnelle,  $z$  est à la fois l'axe du gradient thermique et du tirage), invariance de translation dans les directions perpendiculaires à  $z$ , invariance de translation dans le temps (à  $V$  fixée). Les écarts qui existent entre les systèmes expérimentaux et les systèmes idéaux ainsi définis ont été l'une des principales préoccupations de notre travail et seront considérés plus loin. Nous nous limitons pour l'instant aux systèmes idéaux. Lorsque la contrainte extérieure (dans notre cas,  $V$ ) est faible, les équations du système possèdent une solution stationnaire, qui respecte les symétries définies ci-dessus (solution "front plan"). Lorsque la contrainte extérieure passe un certain seuil, on observe une structuration spatiale périodique du système : ce phénomène correspond mathématiquement à une bifurcation, associée à une brisure de symétrie de l'invariance par translation continue. Cette transition s'appelle bifurcation primaire. Les structures périodiques "primaires" qui en résultent peuvent être instables

par rapport à des perturbations à grande longueur d'onde, dites perturbations de phase. On parle alors d'instabilité d'Eckhaus. Le formalisme utilisé pour calculer la stabilité vis-à-vis de ces perturbations de phase est un formalisme d'enveloppe [27, 35].

## 1.2 Instabilités de phase

### 1.2.1 Instabilités de phase des structures unidimensionnelles

Dans un formalisme d'enveloppe, une structure périodique selon une direction d'espace  $x$  et invariante selon  $y$  (de type rouleaux de convection ou lamelles en solidification eutectique), de période  $2\pi/k$ , est décrite par une amplitude (ou une superposition d'amplitudes)  $Ae^{ikx}$ , où  $A = |A(\vec{r}, t)|e^{i\phi(\vec{r}, t)}$  varie lentement dans le temps et l'espace. La physique du système donne pour  $A$  une équation, dite équation d'enveloppe. Pour des perturbations à grande longueur d'onde, on peut approximer la dynamique de  $A$  par la dynamique de sa phase  $\phi$ . L'équation d'enveloppe devient alors une équation de phase, qui s'écrit à l'ordre le plus bas dans les dérivées de  $\phi$  comme une équation de diffusion :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2}, \quad (1.1)$$

où  $D_x$  et  $D_y$  sont appelés les coefficients de diffusion de la phase, et dépendent des paramètres de contrôle du système.

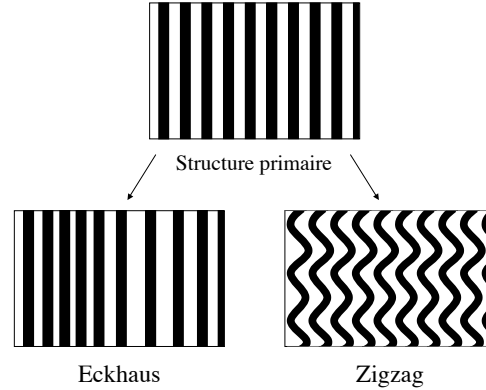


FIGURE 1.1 – Schéma de l'instabilité d'Eckhaus et de l'instabilité "zigzag" pour une structure en "rouleaux" ou "lamelles".

Si  $D_x < 0$ , on parle d'instabilité d'Eckhaus (Fig. 1.1). Cette instabilité provoque une amplification des gradients de longueur d'onde de la structure de base, jusqu'à ce que des processus de création et d'élimination se déclenchent, et permettent la restabilisation de la structure à une autre longueur d'onde. Si  $D_y < 0$ , on parle d'instabilité zigzag. Cette instabilité est appelée ainsi car elle provoque une ondulation

des rouleaux ou lamelles le long de l'axe  $y$ , perpendiculairement aux structures d'origine. Elle peut conduire à une structure stationnaire en zigzag selon  $y$  et préservant la longueur d'onde initiale selon  $x$ .

### 1.2.2 Solidification directionnelle eutectique en échantillons minces : instabilité d'Eckhaus

Une particularité notable de la solidification directionnelle eutectique est de ne pas présenter de régime de front plan, et donc pas de bifurcation primaire. A contrainte nulle ( $V = 0$ ), le front (une fois stabilisé) est monophasé : le solide est dans la phase cristalline eutectique en excès (définie § 3.2). A  $V > 0$ , le front (après un transitoire) est biphasé. La transition solide-liquide étant du premier ordre, il n'existe pas de processus physique permettant de faire apparaître continûment la phase cristalline manquante. Le système doit donc "sauter" d'une branche de solutions à une autre (en fait, il change même d'espace des phases). En conséquence, les théories décrivant les structures hors d'équilibre au voisinage d'un seuil de bifurcation primaire ne sont pas directement applicables à la solidification eutectique. Cependant, elles renferment une phénoménologie qui est plus générale que cette condition (voisinage d'un seuil de bifurcation) ne le laisse supposer, et qui peut servir de guide pour l'étude de la dynamique des structures eutectiques.

La nature biphasée des fronts eutectiques a deux autres conséquences importantes, qui sont l'existence d'une valeur caractéristique de l'espacement,  $\lambda_m$ , appelée "espacement de sous-refroidissement minimal", et celle d'une loi de similitude (approchée) selon laquelle la dynamique des structures périodiques dépend de la seule variable  $\lambda^2 V$ , où  $\lambda$  est l'espacement de la structure. Ces propriétés particulières de la solidification eutectique ont été établies, entre autres, par Jackson et Hunt [1] et Kassner et Misbah [9]. Nous nous contenterons d'en expliquer qualitativement l'origine. Considérons, pour simplifier, une structure eutectique bidimensionnelle, périodique dans la direction  $x$ . Suivant Jackson et Hunt, nous cherchons à représenter, dans le diagramme de phase de l'alliage, la courbe concentration-température le long de l'interface solide-liquide. Le long des lignes de jonction entre trois interfaces (trijonctions), les angles entre interfaces sont fixés par la loi de Young. Les fronts eutectiques sont donc courbés, à petite échelle, et avec une courbure moyenne non nulle (Fig. 1.2). Si nous négligeons d'abord cette courbure, nous obtenons pour la loi recherchée deux segments appartenant respectivement aux liquidus  $\alpha$  et  $\beta$ , et situés en dessous de  $T_E$  puisque, en cours de croissance, chaque phase rejette dans le liquide le soluté qui lui correspond. Cette distribution est discontinue, ce qui n'est évidemment pas satisfaisant. En introduisant le sous-refroidissement lié à la courbure de l'interface (effet Gibbs-Thomson), on obtient la courbe  $T_i(C)$  représentée dans la Figure 1.2. Noter que, puisque  $T = Gz$ ,  $T_i(x)$  est la forme du front, à un facteur près. Un calcul de la forme du front a été effectué par Jackson et Hunt dans une approximation dont on a montré depuis qu'elle était très satisfaisante [9]. Dans cette approximation, la moyenne selon  $x$  du sous-refroidissement de l'interface est donnée par la formule :

$$\Delta T = K_1 V \lambda + \frac{K_2}{\lambda} = \frac{\Delta T_m}{2} \left( \frac{\lambda}{\lambda_m} + \frac{\lambda_m}{\lambda} \right), \quad (1.2)$$

où  $K_1$  et  $K_2$  dépendent seulement des caractéristiques de l'alliage et de sa concentration. Au second membre de (1.2), le terme proportionnel à  $\lambda$  représente le sous-refroidissement solutal, tandis que le terme en  $\lambda^{-1}$  représente le sous-refroidissement capillaire. La fonction  $\Delta T(\lambda)$  présente un minimum  $\Delta T_m$  qui correspond au point où les deux sous-refroidissements sont égaux (Fig. 1.2). L'espace de sous-refroidissement minimal  $\lambda_m$  est donné par :

$$\lambda_m = \sqrt{\frac{K_2}{K_1 V}} \propto V^{-1/2}. \quad (1.3)$$

La loi de similitude énoncée plus haut stipule qu'un seul paramètre de contrôle est pertinent pour la description de la dynamique des fronts eutectiques, à savoir l'espace adimensionné  $\Lambda = \lambda/\lambda_m$ . Il est à noter que le gradient est éliminé de (1.2). En pratique, le système fonctionne souvent au voisinage de  $\lambda_m$ , c'est-à-dire du point où les deux sous-refroidissements (solutal et capillaire) sont égaux.

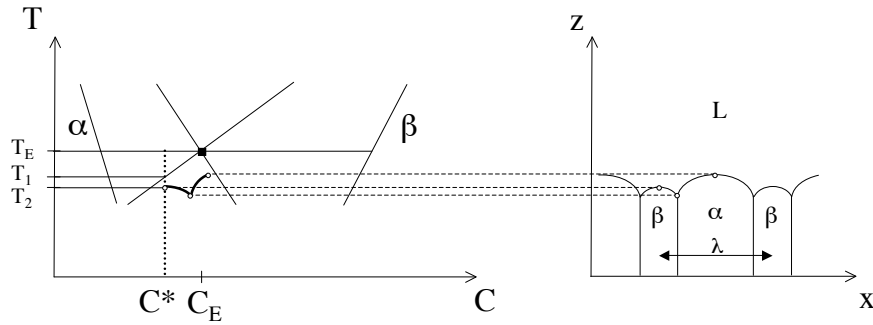


FIGURE 1.2 – Liens entre le diagramme de phase et le profil du front. La croissance de la lamelle  $\beta$  appauvrit le liquide en soluté au devant d'elle. La concentration juste au-dessus du sommet de la lamelle  $\beta$  est noté  $C^*$ . Le sous-refroidissement correspondant à ce point est la somme de  $T_E - T_1$  (composante solutale) et de  $T_1 - T_2$  (composante capillaire). La variation locale de la courbure permet de construire une courbe  $T_i(C)$  continue.

Il importe de souligner qu'à  $V$  fixée, le système admet un continuum en  $\lambda$  de solutions périodiques stationnaires. Ce point crucial est obscurci dans la plupart des références anciennes qui supposent qu'au contraire, le système "sélectionne" un espacement unique à  $V$  donné. Il n'en est rien [11]. La solidification directionnelle eutectique, comme la convection Rayleigh-Bénard et les autres systèmes dynamiques cités plus haut, présente une large "dégénérescence" de ses états stationnaires. C'est le principal fondement d'une phénoménologie commune à ces systèmes, indépendamment de la proximité, ou non, d'un seuil de bifurcation primaire. Dans le cas des structures 2D, il existe non seulement un continuum de structures stationnaires périodiques dans une direction (structures lamellaires), mais aussi un continuum de structures stationnaires périodiques dans deux directions (structures fibreuses),

soit hexagonales, soit carrées, soit même de plus basse symétrie. De plus, toutes ces structures sont dégénérées par rapport aux rotations autour de l'axe  $z$ .

Le premier calcul de stabilité concernant les structures eutectiques lamellaires en échantillons minces est dû à J.S. Langer [36] en 1980, repris plus en détail dans Datye et Langer [37] en 1981. Notamment, les auteurs ont pu déduire le seuil d'instabilité d'Eckhaus des lamelles, à partir d'une approximation de croissance perpendiculaire. Nous reproduisons ici leur calcul.

En échantillons minces (d'épaisseur petite devant la période  $\lambda$ ), les conditions aux limites imposées au processus de solidification directionnelle forcent l'invariance selon l'axe  $y$ , et le front, lamellaire, a une dynamique unidimensionnelle selon  $x$ . L'espacement interlamellaire  $\lambda$  et le sous-refroidissement correspondant dépendent de la coordonnée  $x$  et du temps. Ainsi, dans le gradient thermique, l'enveloppe du front  $\zeta$  est modulée à grande échelle (Fig. 1.3). Ces modulations sont très faibles, correspondant à des variations de sous-refroidissement de l'ordre du mK, et ont été considérablement exagérées sur la Fig. 1.3. Elles s'écrivent :

$$\zeta(x, t) = - \frac{\Delta T(\Lambda(x, t))}{G}. \quad (1.4)$$

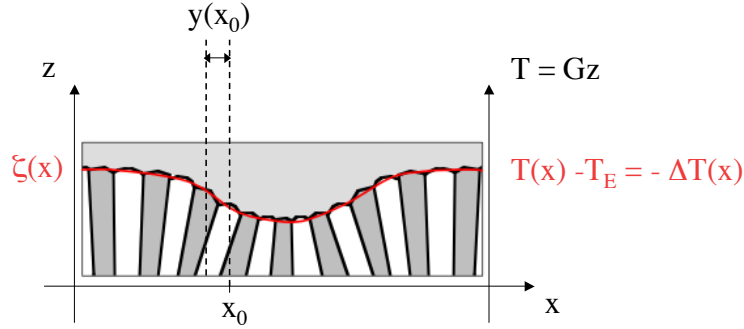


FIGURE 1.3 – Front de solidification eutectique dont l'enveloppe est modulée à grande échelle en raison des inhomogénéités de  $\lambda$ . On a supposé ici que  $\Delta T$  croît quand  $\lambda$  décroît ( $\lambda_0 < \lambda_m$ ). En conséquence, la croissance des lamelles perpendiculaire à l'enveloppe du front provoque une amplification de la modulation.

Soit  $y(x, t)$  le déplacement selon  $x$  d'une lamelle se trouvant à la position  $x$ . L'espacement interlamellaire local évolue au premier ordre comme :

$$\Lambda(x, t) \approx \Lambda_0 \left( 1 + \frac{\partial y}{\partial x} \right), \quad (1.5)$$

où  $\Lambda_0$  l'espacement du front périodique de départ. La croissance perpendiculaire des lamelles s'écrit

$$\frac{\partial y}{\partial t} = -V \frac{\partial \zeta}{\partial x}. \quad (1.6)$$

En dérivant deux fois l'équation (1.4) par rapport à  $x$ , on obtient :



$$\frac{1}{V} \frac{\partial^2 y}{\partial t \partial x} = \frac{1}{G} \frac{\partial^2 \Delta T}{\partial x^2}. \quad (1.7)$$

En utilisant l'équation (1.5), il vient :

$$\frac{1}{\Lambda_0 V} \frac{\partial \Lambda}{\partial t} = \frac{1}{G} \frac{\partial^2 \Delta T}{\partial x^2}. \quad (1.8)$$

Or, le sous-refroidissement  $\Delta T$  dépend de  $x$  à travers la variable  $\lambda$  :

$$\frac{\partial^2 \Delta T}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial \Delta T}{\partial \Lambda} \frac{\partial \Lambda}{\partial x} \right). \quad (1.9)$$

On obtient finalement l'équation de diffusion pour  $\Lambda$  :

$$\boxed{\frac{\partial \Lambda}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} [\mathcal{D}(\Lambda)] \frac{\partial \Lambda}{\partial x}} \quad \text{avec} \quad \boxed{\mathcal{D}(\Lambda) \propto 1 - \frac{1}{\Lambda^2}}. \quad (1.10)$$

Dans le cadre de cette approximation, on trouve que le seuil d'Eckhaus, qui est le point où  $\mathcal{D}$ , le coefficient de diffusion de la phase, change de signe, se situe à  $\Lambda_c = 1$ .

Les expériences de solidification directionnelle en échantillons minces [7] ont montré que le seuil  $\Lambda_c$  est en réalité inférieur à 1 par des mesures directes des coefficients de diffusion de la phase. Des simulations numériques faites par Karma et Plapp ont confirmé ce fait et montré que le déplacement des lignes de trijonction n'obéit pas tout à fait à l'équation (1.6). Même si la violation de l'approximation de croissance perpendiculaire est infime, ses conséquences sur la valeur du seuil sont considérables (nous verrons plus loin que  $\Lambda_c \approx 0,8$  dans nos expériences). Dans [7], l'équation (1.6) est modifiée de la façon suivante :

$$\frac{\partial y}{\partial t} = -V \frac{\partial \zeta}{\partial x} + \mathcal{D}_{\parallel} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\lambda(x, t)}{\lambda_0} \right), \quad (1.11)$$

où  $\mathcal{D}_{\parallel}$  a la dimension d'un coefficient de diffusion. Une analyse similaire à celle effectuée ci-dessus donne :

$$\mathcal{D} = \mathcal{D}_{\perp} + \mathcal{D}_{\parallel}, \quad (1.12)$$

où  $\mathcal{D}_{\perp}$  est le coefficient de diffusion trouvé par Langer, et  $\mathcal{D}_{\parallel}$  une quantité qui a été mesurée expérimentalement et numériquement. L'expression

$$\frac{\mathcal{D}_{\parallel}}{V \lambda_0} \approx A \Lambda_0, \quad (1.13)$$

où  $A \approx 0.15$ , reproduit bien les résultats numériques et expérimentaux. Le seuil de l'instabilité d'Eckhaus vérifie alors la formule semi-empirique suivante :

$$\boxed{1 - \frac{1}{\Lambda_c^2} + \frac{AG}{K_1 V} \Lambda_c = 0}. \quad (1.14)$$

Ainsi,  $\Lambda_c$  ne dépend pas seulement de  $\Lambda$ , mais aussi de la variable  $G/V$ .

### 1.2.3 Cas de la solidification directionnelle en échantillons épais : instabilité zigzag

Lorsque la solidification directionnelle est effectuée dans des échantillons épais (c'est-à-dire lorsque l'épaisseur est grande devant la périodicité  $\lambda$  des structures), les structures ont un degré de liberté supplémentaire, et peuvent subir une instabilité de type zigzag. Une bifurcation zigzag a été observée et caractérisée par Akamatsu, Bottin-Rousseau et Faivre lors de la solidification directionnelle d'alliages transparents  $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$  [12]. La structure eutectique lamellaire brise son invariance dans une direction de l'espace, comme montré dans la Figure 4, lorsque l'espacement interlamellaire  $\lambda$  dépasse le seuil de la bifurcation. La structure en zigzag reste ensuite stationnaire. L'amplitude et la longueur d'onde du zigzag ont été mesurées, à différentes vitesses, en fonction de l'espacement adimensionné  $\Lambda$  (Fig. 1.4), mettant ainsi en évidence un seuil de bifurcation entre  $0,85 \lambda_m$  et  $0,95 \lambda_m$ . Si l'espacement augmente encore, une instabilité de "break-up" a lieu, au-dessus de  $1,1 \lambda_m$ , qui aboutit à la création de nouvelles lamelles, et donc à une réduction de l'espacement. De fait, aucune structure lamellaire n'a été observée à un espacement supérieur à  $1,1 \lambda_m$ . L'instabilité de "break-up" limite donc grandement le domaine de stabilité des lamelles par rapport à celui observé en échantillons minces, pour lesquels ont été observées des structures lamellaires oscillantes à un espacement de presque  $3 \lambda_m$ .

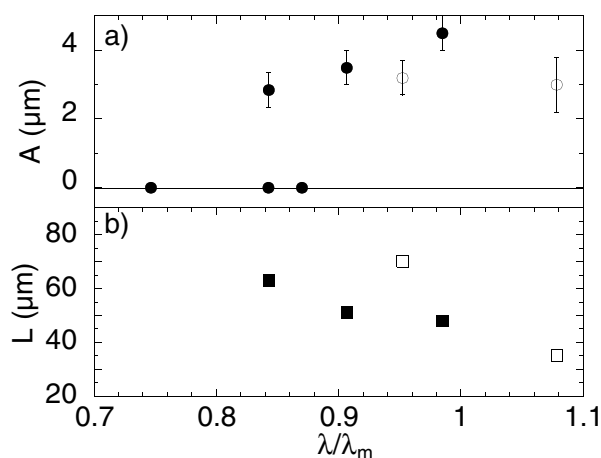


FIGURE 1.4 – Amplitude  $A$  et longueur d'onde  $L$  des structures zigzag en fonction de l'espacement  $\Lambda = \lambda/\lambda_m$ . Symboles foncés (clairs) : données obtenues en diminuant (augmentant) la vitesse [12].

Des simulations numériques tridimensionnelles effectuées par M. Plapp et A. Parisi ont également conclu à l'existence d'une bifurcation zigzag pour les structures eutectiques lamellaires de l'alliage  $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$ , quoiqu'à un seuil sensiblement plus élevé ( $\Lambda = 1,1$ ) que le seuil mesuré expérimentalement ( $\Lambda \approx 0,9$ ) [29]. L'observation d'une telle bifurcation zigzag est une preuve supplémentaire du fait que les fronts de solidification eutectique ont un comportement standard par rapport à la phénoménologie générale des systèmes hors d'équilibre spatialement étendus.

### 1.2.4 Instabilité d'Eckhaus des structures hexagonales

Les instabilités de phase des structures hors d'équilibre hexagonales ont été calculées théoriquement et numériquement par Wollkind [38], Caroli [17], Tsimring [26], Hoyle [39] et coll. Etant donnée la symétrie hexagonale, le problème est traité en utilisant un formalisme d'enveloppe avec trois variables d'amplitude  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$  avec des vecteurs d'onde à  $120^\circ$  les uns des autres. Les symétries imposent également la forme des équations d'amplitude. Nous exposons ici les grandes lignes de l'analyse de stabilité linéaire effectuée par Caroli, Caroli et Roulet [17].

#### Contexte physique, symétries et équation d'amplitude

La situation physique est celle de la solidification directionnelle d'alliages binaires dilués, juste au-dessus de la vitesse critique  $V_c(G, C)$  pour l'instabilité cellulaire (de Mullins-Sekerka). La vitesse de solidification est :

$$V = V_c(1 + \epsilon), \quad (1.15)$$

où  $\epsilon$  est petit devant 1. Pour  $\epsilon \geq 0$ , le front plan ( $\zeta = 0$ ) est instable par rapport aux déformations de nombre d'onde  $Q$  appartenant à un voisinage de  $Q_c(G, C)$ . Le plan se structure alors en cellules peu profondes de symétrie hexagonale. La forme du front est décrite par une superposition de trois amplitudes :

$$\zeta(\vec{r}, t) = \sum_{i=1,2,3} (A_i(\vec{r}, t) e^{i Q_c \vec{u}_i \cdot \vec{r}} + c.c.), \quad (1.16)$$

où les  $\vec{u}_i$  sont les trois vecteurs unitaires d'angle  $0$ ,  $2\pi/3$  et  $4\pi/3$ ; c.c. désigne le complexe conjugué. On donne aux amplitudes  $A_i$  la forme suivante :

$$A_i(\vec{r}, t) = a_{i,q}(t) e^{i q \vec{u}_i \cdot \vec{r}}. \quad (1.17)$$

Si les  $a_{i,q}$  sont égaux, la structure résultante est de symétrie hexagonale, de nombre d'onde  $Q = Q_c + q$  et d'amplitude  $a_q = a_{1,q} = a_{2,q} = a_{3,q}$ . A partir des calculs de Wollkind et coll. [40, 38], on peut établir les équations d'évolution suivantes pour les  $a_{i,q}(t)$  :

$$\begin{aligned} \frac{da_{i,q}}{dt} = & c_0(\vec{q}, \epsilon) a_{i,q} - b_1 a_{i+1,q}^* a_{i+2,q}^* - b_2 |a_{i,q}|^2 a_{i,q} \\ & - b_3 (|a_{i+1,q}|^2 + |a_{i+2,q}|^2) a_{i,q}, \end{aligned} \quad (1.18)$$

où  $i + 3 = i$  et  $*$  dénote la conjugaison complexe.

Le terme linéaire décrit la bifurcation primaire. Si on se limite à ce terme, une amplitude infinitésimale croît exponentiellement lorsque  $c_0 > 0$ , et décroît lorsque  $c_0 < 0$  : la solution stationnaire plane est instable dans le premier cas, stable dans le second. En remplaçant  $c_0(\vec{q}, \epsilon)$  par son développement autour du seuil ( $\vec{q} = \vec{0}, \epsilon = 0$ ), et ne retenant que les premiers termes du développement, on obtient les équations d'amplitude :

$$\boxed{\frac{\partial A_i}{\partial t} = b_0 \epsilon A_i + \beta_0 \left( 2Q_c \frac{\partial}{\partial x_i} - i \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} \right)^2 A_i - b_1 A_{i+1}^* A_{i+2}^* - b_2 |A_i|^2 A_i - b_3 (|A_{i+1}|^2 + |A_{i+2}|^2) A_i}, \quad (1.19)$$

où  $x_i = \vec{u}_i \cdot \vec{r}$  et  $y_i = \vec{v}_i \cdot \vec{r}$ , les  $\vec{v}_i$  sont les vecteurs unitaires perpendiculaires aux vecteurs  $\vec{u}_i$  définis de façon à ce que  $(\vec{u}_i, \vec{v}_i)$  soit direct. La forme des termes non linéaires se comprend bien à partir de la relation  $\vec{u}_1 + \vec{u}_2 + \vec{u}_3 = \vec{0}$ . En effet, les termes du type :

$$A_i^a A_{i+1}^b A_{i+2}^c (A_i^*)^d (A_{i+1}^*)^e (A_{i+2}^*)^f$$

ne résonnent avec  $A_i$  que si :

$$a\vec{u}_i - b\vec{u}_{i+1} - c\vec{u}_{i+2} - d\vec{u}_i + e\vec{u}_{i+1} + f\vec{u}_{i+2} = \vec{u}_i, \quad (1.20)$$

c'est-à-dire :

$$a - \frac{b}{2} - \frac{c}{2} - d + \frac{e}{2} + \frac{f}{2} = 1. \quad (1.21)$$

La symétrie hexagonale a ceci de particulier qu'elle permet l'apparition d'un terme quadratique ( $e=1$  et  $f=1$ ) du type  $a_{i+1,q}^* a_{i+2,q}^*$ . Notons que, pour une symétrie carrée, l'équation d'amplitude a la même forme que l'éq. (1.19), à l'exception du terme quadratique [39].

## Structures stationnaires hexagonales

Dans un premier temps, on peut calculer l'amplitude non-linéaire des états stationnaires cellulaires de symétrie hexagonale : il suffit d'annuler la dérivée temporelle et de supposer pour tout  $\vec{q}$  :  $a_{1,q} = a_{2,q} = a_{3,q} = a_q$ . Reportant (1.17) dans (1.19), on obtient :

$$a_q^{(\pm)} = \frac{-b_1 \pm \sqrt{b_1^2 + 4(b_2 + 2b_3)(b_0\epsilon - 4q^2Q_c^2)}}{2(b_2 + 2b_3)}. \quad (1.22)$$

Cette bifurcation est dyssymétrique, en effet :

$$a_q^{(\pm)}(\vec{q} = \vec{0}, \epsilon = 0) = \frac{-b_1 \pm |b_1|}{2(b_2 + 2b_3)}. \quad (1.23)$$

Les deux branches de solutions + et - ne sont donc pas équivalentes (bifurcation trans-critique), et la différence dépend du signe de  $b_1$ . Il est montré dans [38] que la solution  $a_q(\vec{0}, 0) = 0$  est instable au voisinage de la bifurcation. On s'intéresse donc à l'autre branche de solutions :  $a_q = -b_1/(b_2 + 2b_3)$ . Le signe de  $b_1$  distingue deux types de solutions qui ne sont pas interchangeables par translation : si  $b_1 < 0$ , le front est formé de cellules en réseau hexagonal, si  $b_1 > 0$ , il est formé de creux ("pox") en réseau hexagonal. Il est à noter qu'une telle distinction a toujours lieu dans une symétrie hexagonale. Par ailleurs, pour la branche de solutions sélectionnée,

l'amplitude  $a_q \approx b_1/(b_2 + 2b_3)$  est génériquement de l'ordre de l'unité, ce qui rend illicite le développement effectué. Le calcul est donc effectué à titre indicatif en supposant que  $b_1$  est accidentellement petit devant  $b_2 + 2b_3$ .

Le domaine d'existence de cette structure hexagonale stationnaire est limité à la région de l'espace des paramètres où l'expression sous la racine carrée de l'équation (1.22) est positive. On constate que cette structure peut exister même lorsque  $\epsilon$  est nul ou négatif (autrement dit, la branche de solutions choisie a une partie sous-critique). La condition d'existence est donnée par :

$$q^2 < q_h^2 \quad , \quad q_h^2 = \frac{1}{4\beta_0 Q_c^2} \left( b_0 \epsilon + \frac{b_1^2}{4(b_2 + 2b_3)} \right) . \quad (1.24)$$

### Instabilité d'Eckhaus et diffusion de la phase

Le calcul de la dynamique de phase proprement dit peut maintenant être effectué. Il s'agit de calculer l'évolution d'une déformation infinitésimale de la structure hexagonale stationnaire donnée par l'équation (1.22). On pose :

$$A_i(\vec{r}, t) = a_{i,q}(t) e^{i q \vec{u}_i \cdot \vec{r}} + \lambda_i(\vec{r}, t) , \quad (1.25)$$

où  $\lambda_i(\vec{r}, t) \ll a_q$ . On reporte cette expression dans l'éq. (1.19) et on linéarise les équations obtenues pour  $A_1, A_2, A_3, A_1^*, A_2^*, A_3^*$ . En prenant  $\lambda_i$  sous la forme :

$$\lambda_i(\vec{r}, t) = \left( \alpha_{k,i} e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} + \beta_{k,i} e^{-i \vec{k} \cdot \vec{r}} \right) e^{i q \vec{u}_i \cdot \vec{r}} e^{\omega t} , \quad (1.26)$$

on parvient à un système linéaire homogène de 6 équations pour les 6 quantités inconnues  $\alpha_{k,i}$  et  $\beta_{k,i}$ . La condition pour que ce système admette des solutions non triviales est que son déterminant s'annule. Cette condition fournit l'équation de dispersion  $\vec{k}(\omega) = \vec{0}$ .

Les modes de diffusion de la phase sont ceux pour lesquels  $\omega$  tend vers zéro quand  $k$  tend vers zéro. Pour ces modes, on peut simplifier l'expression du déterminant en ne conservant que les termes de degré inférieur à 3 en  $\omega$ , et l'on trouve finalement deux modes de diffusion de la phase différents pour lesquels, lorsque  $k$  est très petit devant  $Q_c$ , on a

$$\boxed{\omega_{\pm} = D_{\pm} k^2} , \quad \text{avec } D_{\pm} = f(q^2, \epsilon b_0, b_1, b_2, b_3, \beta_0) . \quad (1.27)$$

Il est important de noter que  $\omega$ , dans la limite  $k \rightarrow 0$ , ne dépend que du module de  $k$  : la structure hexagonale se comporte de façon isotrope vis-à-vis des perturbations à grande longueur d'onde (ce résultat peut être prédit par des arguments de symétrie, il est donc général).

Le signe de  $Re(D)$  renseigne sur la stabilité du mode. On trouve que la structure hexagonale de vecteur d'onde  $Q_c$  (vecteur d'onde critique de l'instabilité primaire) est toujours stable, et que celle de vecteur d'onde  $Q_c \pm q_h$  (vecteurs d'ondes en limite de la bande d'existence des hexagones) est toujours instable. Ce résultat - à cause de l'instabilité d'Eckhaus, le domaine de stabilité d'une structure primaire est toujours plus petit que son domaine d'existence - a une valeur générale.

Nous montrerons au § 5.2 qu'une instabilité d'élimination de fibres, dont le déclenchement est attribuable à une instabilité d'Eckhaus, limite effectivement le domaine de stabilité des structures eutectiques fibreuses du côté des petits espacements.

### Simulations numériques de l'instabilité d'Eckhaus des structures hexagonales

Les simulations numériques de Sushchik et Tsimring [26] donnent des informations supplémentaires sur la façon dont se comporte la structure hexagonale. A partir d'équations équivalentes à celles détaillées ci-dessus, ils observent deux modes dangereux à  $q$  non nul. Le développement de ces modes aux temps longs conduisent à la formation de domaines hexagonaux d'orientations distinctes, avec défauts localisés aux parois, puis restabilisation dans un nouvel état hexagonal étendu, de périodicité différente (Fig. 1.5). A des valeurs différentes des paramètres, ils observent une déstabilisation plus importante, avec transition vers des structures en rouleaux désordonnées.

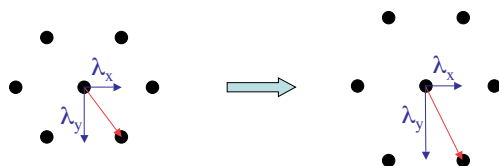


FIGURE 1.5 – *Étirement forcé de la structure hexagonale. La structure ne réagit pas à un étirement infinitésimal, mais développe des modes d'instabilités à  $q$  fini, conduisant à la formation de domaines, lorsque que l'étirement est suffisamment important*

## 1.3 Instabilités secondaires

Les instabilités de phase ne sont pas les seules instabilités des structures périodiques hors d'équilibre. Des instabilités secondaires peuvent apparaître par une nouvelle bifurcation, qui remplace la structure de base par une nouvelle structure périodique stationnaire, de symétrie plus basse. Cette instabilité peut être stationnaire ou oscillante (brisure de l'invariance continue dans le temps), avec ou sans changement de périodicité. De nombreux renseignements concernant les instabilités secondaires découlent d'arguments de symétrie : nous renvoyons le lecteur intéressé par les détails de l'argumentation au mémoire d'habilitation de Lionel Gil [41]. Nous reproduirons ici ce qui paraît nécessaire à la compréhension des observations expérimentales présentées dans ce mémoire.

### 1.3.1 Instabilités secondaires des structures unidimensionnelles

On considère un système spatialement étendu, unidimensionnel, dissipatif, dont la dynamique est régie par :

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \mathcal{F}_\mu(U, \partial_x), \quad (1.28)$$

où  $U$  est une collection de quantités physiques qui dépendent du temps et de l'espace. On suppose sans que cela soit très restrictif un certain nombre de propriétés de symétries :

$U(x, t)$  est solution de (1.28) implique que  $U(x + \delta x, t)$  et  $U(x, t + \delta t)$  sont également solutions de cette équation (pas de dépendance explicite en espace et en temps).

$U$  est solution de (1.28) implique que  $\mathcal{P}(U)$  en est aussi une solution, où  $\mathcal{P}$  est l'opérateur parité ( $x \rightarrow -x$ ).

L'équation (1.28) admet au moins une solution  $U_0$  stationnaire, périodique de période  $2\pi/q$  et invariante par parité.

Une fois ces conditions réunies, on peut faire une analyse perturbative autour de  $U_0$ . Si  $U = U_0 + \mathcal{W}$  est encore solution, on a :

$$\frac{\partial \mathcal{W}}{\partial t} = \mathcal{DF}|_{U_0} \mathcal{W}, \quad (1.29)$$

où  $\mathcal{DF}|_{U_0}$  est l'opérateur différentiel de  $\mathcal{F}$  au voisinage de  $U_0$ . On doit spécifier si  $\mathcal{W}$  est stationnaire ou périodique dans le temps. On pose donc :

$$\mathcal{W}(x, t) = e^{i\omega t} \psi(x) + e^{-i\omega t} \psi^*(x), \quad (1.30)$$

où  $\omega$  est réel. Utilisant l'équation (1.29), on voit que  $\psi$  vérifie :

$$i\omega\psi = \mathcal{DF}|_{U_0} \psi. \quad (1.31)$$

Etant donné que l'équation (1.31) est une équation différentielle ordinaire à coefficients  $2\pi/q$ -périodiques, le théorème de Bloch-Floquet s'applique :

$$\psi(x) = Ae^{F_x} H_q(x), \quad (1.32)$$

où  $F$  est l'exposant (complexe) de Bloch-Floquet et  $H_q(x)$  une fonction  $2\pi/q$ -périodique. Les conditions aux limites en  $x = \pm\infty$  imposent  $F = ik$ . L'invariance par parité implique finalement :

$$\psi(x) = Ae^{ikx} H_q(x) + Be^{-ikx} (\mathcal{P}H_q)(x). \quad (1.33)$$

Ici,  $A$  et  $B$  sont les paramètres d'ordre de l'instabilité secondaire, jouant exactement le même rôle que l'amplitude  $A$  pour les instabilités de phase, et variant lentement dans le temps et l'espace. A partir des symétries que l'on s'est données, on connaît les termes qui vont pouvoir apparaître dans les équations d'amplitude couplées de  $A$  et  $B$ . L'annulation de certains de ces termes dépend de la valeur de  $k$  et de  $\omega$ , c'est-à-dire de la forme de la perturbation  $\mathcal{W}$ . Notamment, certains termes linéaires (donc de l'ordre le plus bas) n'apparaissent que si  $k$  est un multiple de  $q/2$ , par exemple, le terme de coefficient  $z_2$  de l'équation (1.34) ci-dessous, qui décrit un doublement de période par rapport à la structure primaire. Ces termes apparaissent justement en raison du caractère périodique de la structure primaire, et sont donc caractéristiques

d'une instabilité secondaire (par opposition aux instabilités primaires où aucune structure périodique ne préexiste).

A titre d'illustration, nous montrons l'analyse d'une bifurcation de Hopf ( $\omega \neq 0$ ) avec doublement de période :  $k = q/2$ . Au seuil de l'instabilité, les paramètres d'ordre et leurs dérivées spatiales étant faibles ( $O(|A|) \approx O(|B|) \approx O(|\partial_x|)$ ), les termes dominants sont :

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} z_1 & z_2 \\ z_2 & z_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}. \quad (1.34)$$

Les valeurs propres et les vecteurs propres de la matrice  $M$  de l'équation (1.34) sont les suivants :

$$z_+ = z_1 + z_2, \quad \vec{u}_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad z_- = z_1 - z_2, \quad \vec{u}_- = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}. \quad (1.35)$$

Le comportement critique (correspondant à un mode d'instabilité neutre) est observé au moment où la partie réelle d'une des deux valeurs propres s'annule. Deux types de bifurcation de Hopf peuvent avoir lieu selon que le vecteur propre critique est  $\vec{u}_+$  (mode symétrique) ou  $\vec{u}_-$  (mode antisymétrique).

Dans le cas symétrique, la perturbation  $\mathcal{W}$  s'écrit :

$$\mathcal{W}(x, t) = A_0 e^{i\omega t} \left( e^{iqx/2} H_q(x) + e^{iqx/2} \mathcal{P}H_q(x) \right) + c.c., \quad (1.36)$$

où  $A_0$  est un coefficient de proportionnalité complexe.  $\mathcal{W}$  est donc invariante par parité. Les maxima de la solution  $U = U_0 + W$  oscillent alors en amplitude, le doublement de période correspond au fait que les oscillations sont en opposition de phase. Cette bifurcation est observée moins fréquemment dans les systèmes expérimentaux que le cas antisymétrique :

$$\mathcal{W}(x, t) = A_0 e^{i\omega t} \left( e^{iqx/2} H_q(x) - e^{iqx/2} \mathcal{P}H_q(x) \right) + c.c., \quad (1.37)$$

$\mathcal{W}$  étant changée ici en son opposé par parité. La solution  $U = U_0 + W$  est alors caractérisée par un changement de position des maxima de  $U$  en opposition de phase (cf Fig. 1.6).

Des raisonnements analogues peuvent être faits pour obtenir les formes de toutes les bifurcations génériques des structures unidimensionnelles. On peut également expliquer la présence de structures localisées dérivantes (ondes solitaires) ou non (sauts de phase).

### 1.3.2 Cas de la solidification directionnelle eutectique en échantillons minces

La solidification directionnelle eutectique d'échantillons minces donne lieu à des bifurcations secondaires. Elles ont pu être observées et caractérisées expérimentalement [11]. Un exemple de front ayant subi une bifurcation de Hopf avec doublement de période et de mode antisymétrique est donné Fig. 1.6. Il existe également un autre mode oscillant, sans doublement de période ( $k = q$ ), ainsi qu'un mode d'inclinaison



("tilt") brisant l'invariance par parité (Fig. 1.7). Des combinaisons de ces modes et des structures localisées ont aussi été observées.

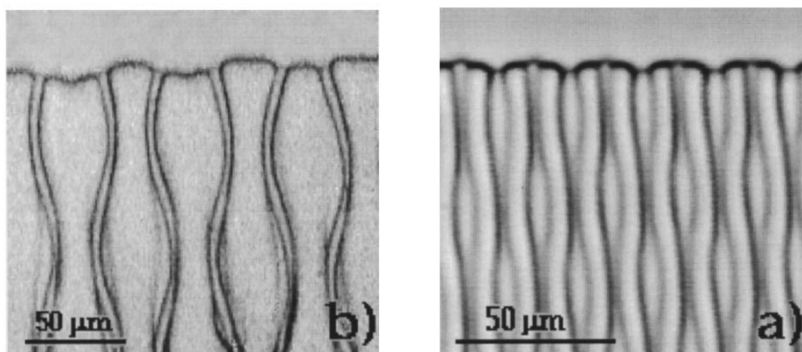


FIGURE 1.6 - Micrographies de fronts eutectiques lamellaires 1D (oscillation à doublement de période) en échantillons minces ( $CBr_4 - C_2Cl_6$ ). a) alliage hypereutectique ( $\eta = 0,48$ ;  $V = 1,5 \mu\text{ms}^{-1}$ ;  $\lambda = 12 \mu\text{m}$ ). b) alliage hypoeutectique ( $\eta = 0,2$ ;  $V = 1,0 \mu\text{ms}^{-1}$ ;  $\lambda = 29 \mu\text{m}$ ). Les positions des lamelles  $\alpha$  (a) ou des lamelles  $\beta$  (b) oscillent en opposition de phase. D'après [11].

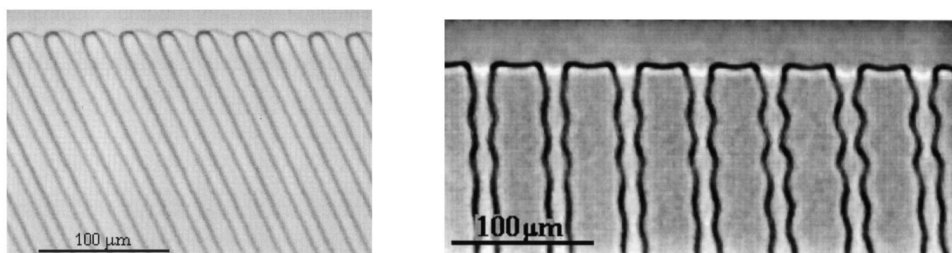


FIGURE 1.7 - Micrographies de fronts eutectiques lamellaires 1D ( $CBr_4 - C_2Cl_6$ ). A gauche : mode d'inclinaison ou "tilt" ( $V = 0,8 \mu\text{ms}^{-1}$ ;  $\lambda = 29 \mu\text{m}$ ). A droite : mode oscillant préservant la période de base ( $V = 0,5 \mu\text{ms}^{-1}$ ;  $\lambda = 50 \mu\text{m}$ ). D'après [11].

En échantillons massifs, les études déjà citées [12] ont montré que le seuil de l'instabilité zigzag était inférieur aux seuils des instabilités secondaires que nous venons de décrire, qui ne sont donc pas observées.

### 1.3.3 Instabilités secondaires des structures hexagonales

Les mêmes raisonnements que dans le paragraphe 1.3.1 peuvent être fait pour des structures bidimensionnelles. Mais, la classification des différents modes est plus complexe, car les symétries sont plus nombreuses. Au lieu de deux éléments (plus complexes conjugués) pour l'écriture de  $\mathcal{W}$  dans le cas des structures unidimensionnelles, il faut en compter quatre pour une symétrie carrée et douze pour une symétrie hexagonale. La matrice  $M$  de l'équation (1.34) devient donc une matrice  $12 \times 12$ . Plusieurs modes différents existent pour un vecteur d'onde  $\vec{k}$  de la pertur-

bation donné. En toute généralité, ces nombreux modes non-linéaires coexistent et interagissent entre eux, ainsi qu'avec les défauts topologiques, s'il en existe.

Dans la symétrie hexagonale, deux modes méritent d'être signalés parce qu'ils ont été observés expérimentalement et/ou numériquement. Le premier est le mode d'oscillation de rangées : les maxima de l'amplitude d'une même rangée oscillent en phase autour de leur position d'origine, la rangée voisine oscillant en opposition de phase par rapport à la première (Fig. 1.8). Le vecteur propre critique est  $\vec{k} = \vec{q}/2$ . L'observation expérimentale a été effectuée par C. Pirat dans l'instabilité des colonnes liquides [42, 18].

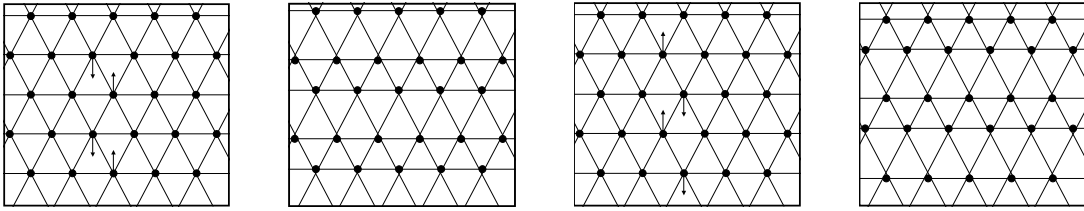


FIGURE 1.8 – Mode d'oscillation de rangées. La structure primaire de base (première et troisième images) apparaît à chaque demi-période.

Le deuxième est le mode d'oscillation des trois sous-réseaux (Fig. 1.9). Il est bien connu qu'un réseau hexagonal compact (triangulaire) peut être décomposé en trois sous-réseaux de même symétrie reliant les seconds voisins d'un nœud choisi comme origine. Dans l'oscillation "en trois sous-réseaux", les maxima, fixes, voient leur amplitude osciller en phase avec tous les maxima de leur sous-réseau, avec un retard de phase de  $2\pi/3$  et  $4\pi/3$  avec les deux autres sous-réseaux, respectivement. La période spatiale de l'instabilité secondaire est  $\sqrt{3}$  fois plus grande que la période de la structure primaire. Le vecteur propre critique  $\vec{k}$  est tourné de  $\pi/6$  par rapport à  $\vec{q}$ , et  $k = 1/\sqrt{3}q$ . L'observation de cette instabilité dans des simulations numériques a été effectuée par I. Daumont et coll. [25] (équation maîtresse) ainsi que par M. Plapp et M. Dejmek [10] (simulation de la solidification directionnelle de fronts cellulaires).

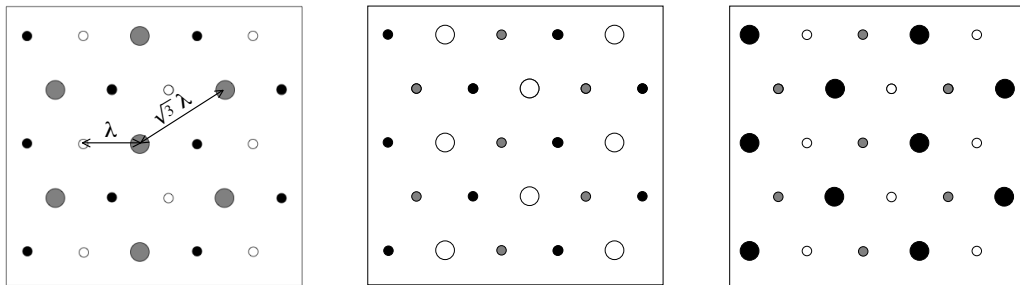


FIGURE 1.9 – Mode d'oscillation des trois sous-réseaux, les images sont séparées d'un tiers de la période temporelle ( $2\pi/3\omega$ ).

Nous présenterons des observations d'instabilités oscillantes dans les fronts de solidification eutectiques fibreux de l'alliage SCN-DC au § 5.4.



# Chapitre 2

## Méthodes expérimentales

L'observation en temps réel de la solidification directionnelle eutectique d'échantillons épais a nécessité la mise au point d'une méthode originale d'observation oblique. Le principe en est donné par la Figure 2.1. Un four chaud et un four froid imposent le gradient de température. C'est entre ces deux fours que se positionne le front de solidification, que l'on peut observer, en vue oblique, à l'aide d'un microscope longue-distance. L'observation est possible puisque les parois de l'échantillon sont en verre, et que l'alliage est transparent (sa phase liquide comme ses phases solides). Nous détaillons dans ce chapitre :

- les propriétés thermodynamiques de nos alliages, ainsi que leurs indices optiques,
- la préparation des échantillons, la description du dispositif expérimental
- les principes de la méthode d'observation oblique,
- la question de la mesure et correction de l'inclinaison des isothermes,
- la caractérisation de l'alliage SCN-DC.

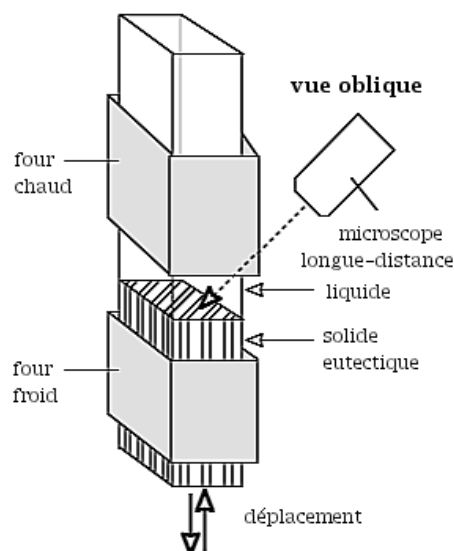


FIGURE 2.1 – Principe de l'observation oblique des fronts de solidification.

## 2.1 Alliages eutectiques transparents $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$ et SCN-DC

### 2.1.1 Données thermodynamiques

Nous avons utilisé deux alliages binaires eutectiques transparents,  $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$  (tétrabromure de carbone - hexachlorure d'éthyle) et SCN-DC (succinonitrile - camphre droit). Ces deux alliages ont été introduits par Jackson et Hunt pour les études de solidification directionnelle en échantillons minces dans les années 1960. Les quatre composés organiques  $\text{CBr}_4$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ , SCN (de formule  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ ) et DC (de formule  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ ) forment des cristaux moléculaires (phases dites "plastiques") de haute symétrie. Leurs propriétés, du point de vue de la solidification, sont analogues à celles des métaux : les interfaces solide-liquide sont non-facettées.

L'alliage  $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$  a fait l'objet de nombreuses études détaillées en solidification directionnelle d'échantillons minces, en régime dilué [43], [44] et en régime eutectique [3], [6], [11], [5], [7]. Son diagramme de phase [4] (Fig. 2.2) comporte un plateau eutectique étroit et modérément dissymétrique. Les deux phases cristallines concernées, appelées  $\alpha$  (riche en  $\text{CBr}_4$ ) et  $\beta$  (riche en  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ ), ont des structures cristallographiques cubique face centrée et cubique centrée, respectivement –se reporter au tableau de la Figure 2.4 pour les valeurs des constantes physiques importantes.

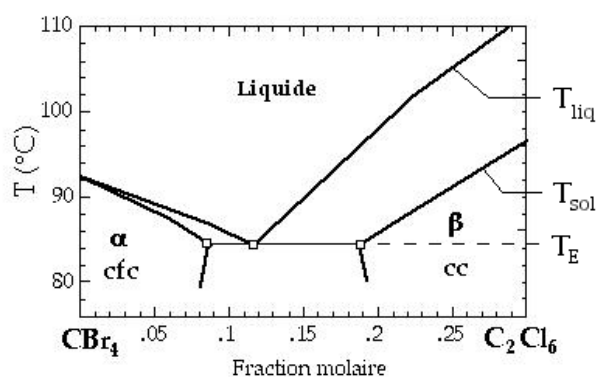


FIGURE 2.2 – Diagramme de phase de l'alliage  $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$ , ( $T_{\text{liq}}$  est la température du liquidus,  $T_{\text{sol}}$  la température du solidus,  $T_{\text{E}}$  la température eutectique) [4].

Nous avons davantage utilisé l'alliage SCN-DC. Le succinonitrile est utilisé depuis longtemps, pur ou en alliage dilué, pour les études de solidification [2, 46, 47, 48], en particulier, en échantillons massifs [49, 50]. L'alliage SCN-DC n'a pas été utilisé pour des études systématiques à notre connaissance. Son diagramme de phase (Fig. 2.3) a été re-mesuré récemment par Witusiewicz et coll. [45]. Il est très dissymétrique. Le plateau eutectique occupe toute la largeur du diagramme. Le point eutectique se trouve à  $C_{\text{E}} = 0,139$  (en fraction molaire). Les solutions solides terminales sont pratiquement indiscernables des substances pures et nous les noterons SCN et DC

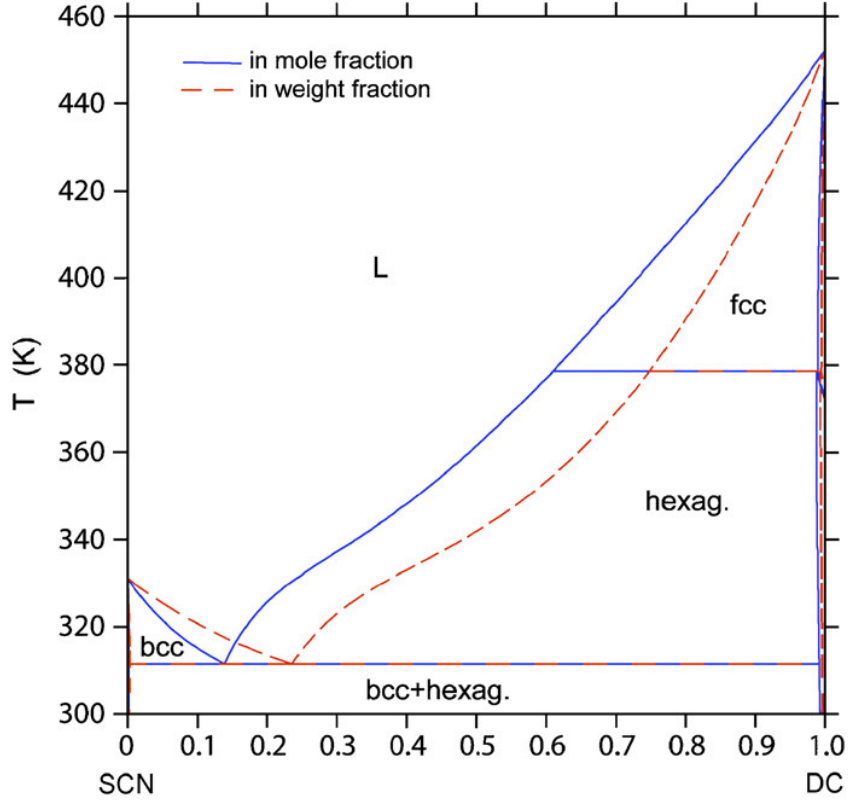


FIGURE 2.3 – Diagramme de phase de l’alliage SCN-DC d’après [45].

quand nous nous référerons au seul alliage SCN-DC. Par commodité, nous continuerons de les appeler  $\alpha$  et  $\beta$  quand nous nous référerons simultanément aux deux alliages SCN-DC et  $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$ . La phase SCN est cubique centrée, la phase DC hexagonale. Les pentes des deux liquidus à la concentration eutectique sont fortes (cf Tableau 2.4), ce qui rend les expériences à des concentrations éloignées de  $C_E$  difficiles à réaliser. Nos expériences ont été faites à  $C_0 \approx C_E$ . Nous présenterons au § 2.7 une série d’expériences en échantillons minces qui permettra de caractériser l’alliage eutectique SCN-DC du point de vue de la solidification.

Pour un alliage eutectique de concentration  $C$ , la fraction volumique  $\eta$  du solide  $\beta$  dans le solide biphasé en équilibre avec le liquide est donnée par

$$\eta = \frac{V_\beta x_\beta}{V_\beta x_\beta + V_\alpha (1 - x_\beta)} \quad \text{en notant} \quad x_\beta = \frac{C - C_\alpha}{C_\alpha - C_\beta}, \quad (2.1)$$

et en notant  $V_\sigma$  le volume molaire de la phase solide  $\sigma$ . Remarquons que, pour  $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$ , on a  $\eta \approx x_\beta$  car  $V_\alpha \approx V_\beta$ . La fraction volumique à l’eutectique  $\eta_E = \eta(C = C_E)$  de  $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$  est de 0,31 et celle de SCN-DC est de 0,235. Cette différence explique que les structures primaires de ces alliages sont respectivement lamellaires et fibreuses, tandis que la différence de largeur de plateau explique que les espacements sont beaucoup plus grands dans  $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$  que dans SCN-DC, à la concentration eutectique et à vitesse de solidification donnée [1].

Alliage	$T_E$ (K)	$C_E$ (mol %)	$\eta_E$	$m_\alpha$ (Kmol <sup>-1</sup> )	$m_\beta$ (Kmol <sup>-1</sup> )
SCN-DC	311,5	13,9	0,235	82	318
CBr <sub>4</sub> – C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	84,4	11,6	0,3	81	165
Alliage	$K_\alpha$	$K_\beta$	D ( $\mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )	$C_\alpha$ (mol %)	$C_\beta$ (mol %)
SCN-DC	0,007	0,019	167	0,16	99,15
CBr <sub>4</sub> – C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	0,75	0,92	500	8,8	18,5

FIGURE 2.4 –  $T_E$  est la température eutectique,  $C_E$  est la concentration eutectique (en fraction molaire),  $\eta_E$  est la fraction volumique du solide  $\beta$  à la concentration eutectique,  $m_\alpha$  et  $m_\beta$  sont les pentes des liquidus près du point eutectique pour les solides  $\alpha$  ou  $\beta$  [45, 4].

Les alliages sont fabriqués par pesée et mélange des substances pures sous atmosphère contrôlée. SCN et DC ont été purifiés au laboratoire Access e.V. (SCN : distillation plus fusion de zone ; DC : double sublimation). Le C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> a été purifié au laboratoire (fusion de zone). Le CBr<sub>4</sub> est commercial (ABCR GmbH), pur à 99,99%, de qualité (contrôlée *in situ* en solidification en échantillons minces) équivalente à celle du produit purifié de zone.

Le CBr<sub>4</sub>, le C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> et le camphre ont une forte tension de vapeur saturante, y compris à l'état solide. Le tableau de la Figure 2.5 donne les valeurs des pressions de vapeur saturante de nos composés provenant de la bibliographie [51] et leur extrapolation à la température des fours chauds en supposant que la chaleur latente de vaporisation ne dépende pas de la température et en utilisant la relation de Clausius-Clapeyron.

Composé	$T_b$ (°C)	Tension de vapeur tabulée (kPa)	Tension de vapeur extrapolée (kPa)
camphre	208	0,1 à 41°C	0,17 à 50°C
succinonitrile	266	0,001 à 25°C	0,007 à 50°C
CBr <sub>4</sub>	189	10 à 112°C	9,4 à 110°C
C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	184	10 à 117°C	7,5 à 110°C
éthanol	79	5,8 à 20°C	
éther	35	59 à 20°C	

FIGURE 2.5 – Tensions de vapeur saturante mesurées et extrapolées de différents composés. Le CBr<sub>4</sub> et le C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> sont plus volatils que l'éthanol et presque aussi volatils que l'éther dans les conditions de l'expérience. La courbe de tension de vapeur du camphre est semblable à celle du CBr<sub>4</sub> ou du C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, mais il est chauffé moins fort.

## 2.1.2 Indices optiques

Notre méthode de visualisation des fronts de solidification eutectique est très sensible aux différences d'indice optique des différentes phases (liquide et solides). Nous n'avons pas mesuré ces indices, et on ne dispose pas, dans la bibliographie, de leurs valeurs. Néanmoins, il est possible d'avoir une bonne approximation de l'indice d'un corps pur moléculaire grâce à la formule de Lorentz-Lorenz [52],

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho}, \quad (2.2)$$

qui relie la réfractivité molaire  $R$  du milieu et son indice optique  $n$ ,  $M$  étant la masse molaire du corps et  $\rho$  sa densité. La réfractivité est en fait proportionnelle à la polarisabilité, et a la dimension d'un volume molaire. Pour un corps pur ou un alliage, elle se calcule comme la somme des réfractivités des différents atomes présents par mole. La réfractivité de chaque atome dépend du type de liaisons chimiques qu'il a avec son environnement. Que la matière soit liquide ou cristalline n'entre pas dans le calcul.

Nous avons calculé les réfractivités moléculaires des substances pures ( $\text{CBr}_4$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ , SCN, DC) en nous appuyant sur les mesures de leurs indices disponibles dans la littérature [51]. Les densités des substances pures sont également nécessaires au calcul, et ont pu être évaluées avec une bonne précision à partir de la littérature.

Pour les alliages, nous avons supposé que les volumes molaires étaient ceux des substances pures. Cette approximation est certainement suffisante pour l'alliage eutectique SCN-DC, dont les phases d'équilibre sont effectivement proches des substances pures, ainsi que pour la phase  $\alpha$  de l'alliage  $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$ . Elle est plus contestable pour la phase  $\beta$ , dont la fraction molaire de  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  est de 19%. Mais, une fois ces suppositions faites, il devient aisé de calculer l'indice optique en inversant l'équation (2.2) :

$$n = \sqrt{\frac{1 + 2R\rho/M}{1 - R\rho/M}}. \quad (2.3)$$

Les indices obtenus sont ceux du tableau de la Figure 2.6. Il est nécessaire de préciser que la biréfringence du camphre hexagonal est faible (variation de l'indice de l'ordre de 0,01).

Nous attirons l'attention sur le fait que les indices optiques du SCN solide et de la solution liquide SCN-DC sont très proches l'un de l'autre. Cela explique, comme on le verra sur l'ensemble des micrographies, le faible contraste des interfaces SCN-liquide.

## 2.2 Préparation des échantillons

Les échantillons épais (Fig. 2.7) sont de conception analogue à celle des échantillons minces utilisés dans des études passées (voir, par exemple, [43]). Ils sont constitués de deux plaques de verre de dimensions latérales respectives  $70 \times 24 \text{ mm}^2$



Composé	$T_E$ (°C)	Concentration (mol %)	densité (g.cm <sup>-3</sup> )	Indice optique	$\theta_{\perp}$ (degrés)	$f_{\perp}$	$R_{\perp}$
SCN-DC	38,4				49,8	0,40	0,60
SCN		0	1,046	1,446			
Liquide		12,4	1,002	1,451			
DC		100	0,977	1,538			
CBr <sub>4</sub> – C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	84,4				48,6	0,35	0,53
$\alpha$		8,5	3,03	1,622			
Liquide		11,8	2,85	1,582			
$\beta$		19	(2,92)	(1,61)			

FIGURE 2.6 – Indices optiques des phases de l'équilibre eutectique dans les alliages SCN-DC et CBr<sub>4</sub> – C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>.  $T_E$  est la température eutectique.  $\theta_{\perp}$ ,  $f_{\perp}$  et  $R_{\perp}$  seront définis au §2.5.

et  $60 \times 18 \text{ mm}^2$ , et d'épaisseur nominale  $L_V = 0,3 \text{ mm}$ . La mesure de  $L_V$  au Palmer donne plutôt  $310 \pm 5 \mu\text{m}$ . Les deux plaques sont séparées par deux espaceurs de Mylar (polyéthylènetéréphtalate) d'épaisseur  $12 \mu\text{m}$  pour les échantillons minces, et de  $100$  à  $350 \mu\text{m}$  pour les échantillons épais. Les espaceurs sont découpés de façon à former un fin canal sélecteur débouchant sur un espace en forme de "V" (entonnoir). Ceci a pour fonction de sélectionner un petit nombre de cristaux au départ, pour obtenir de grands grains eutectiques (cf § 3.4) qui croissent et s'étendent dans l'entonnoir. Le volume utile des échantillons est  $L_z \times L_x \times e$  où la longueur  $L_z$  est environ  $40 \text{ mm}$  (hors canal sélecteur), la largeur  $L_x$  est environ  $5 \text{ mm}$ , et l'épaisseur  $e$  est fixée par celle des espaceurs de Mylar et de la pression exercée sur le "sandwich" verre-espaceurs-verre avant collage. Le collage se fait sur les bords longitudinaux avec une colle (NOA81, Norland) polymérisable aux UV.

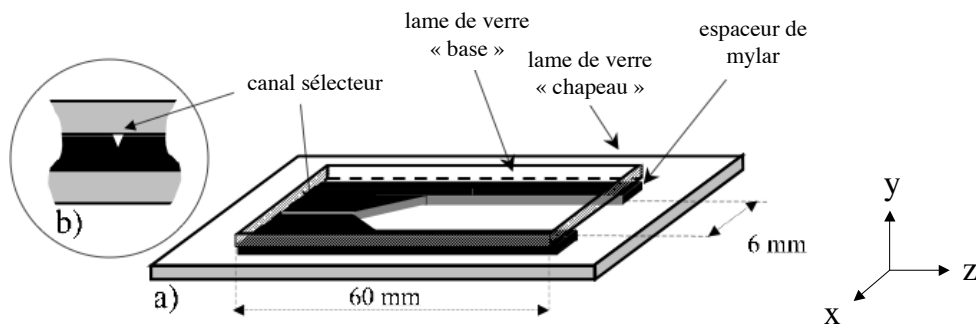


FIGURE 2.7 – a) Vue en perspective d'un échantillon épais. Les joints de colle ne sont pas représentés. b) Détail en coupe du canal sélecteur.

Les lames de verre sont préalablement lavées dans des cuves à ultra-sons, à l'acétone à froid pendant 20 min puis dans un mélange détergent spécial (RBS) à  $50^\circ\text{C}$  pour la même durée. Elles sont ensuite rincées par immersion (et ultra-sons) dans de l'eau purifiée par ultra-filtration (Elgastat UHQ II) 20 min à  $50^\circ\text{C}$ , puis placées en

étuve (80°C) pour séchage. Les espaceurs en Mylar sont lavés à l'acétone. Aucune contamination sensible provenant des espaceurs n'a été détectée. L'assemblage de ces éléments est effectué sous une hotte à flux laminaire.

Dans le cas du  $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$ , le remplissage des cellules se fait à l'état liquide, par capillarité à partir d'un bout, sur plaque chauffante, sous cloche, en atmosphère contrôlée (faible pression d'Argon). Dans le cas du SCN-DC, le remplissage se fait sous boîte à gant. On introduit l'alliage liquide à un bout, l'échantillon étant en position verticale. Le remplissage se fait par la gravité. Dans tous les cas, on effectue une trempe à l'air ambiant après remplissage pour solidifier l'alliage. Les échantillons sont alors scellés par la même colle UV.

Cependant, des difficultés expérimentales sont rencontrées avec les échantillons de  $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$ , dues à l'évaporation de l'alliage à l'extrémité chaude, à la réactivité de  $\text{CBr}_4$  (à l'état liquide) avec des particules intruses, et à un vieillissement rapide de la colle au contact avec le liquide. Les difficultés sont moindres avec l'alliage SCN-DC. Il a été cependant difficile, pour des raisons inconnues, d'éliminer la présence de nombreuses poussières dans les échantillons, souvent peu perturbatrices du point de vue de la dynamique de solidification, mais très ennuyeuses pour la visualisation.

## 2.3 Banc de solidification directionnelle

Le gradient de température  $G$  est établi entre deux "fours" à bords droits –un four chaud et un four froid– régulés en température, et espacés d'une distance réglable (en général 5 mm). Chaque four est constitué de deux blocs de cuivre, appelés "base" et "chapeau", prenant l'échantillon en sandwich (Fig. 2.8). Les deux blocs du four chauds sont contrôlés en température indépendamment l'un de l'autre. Le chauffage est assuré par des feuilles de résistances, la régulation (avec une stabilité de quelques mK) étant assurée par un circuit PID. Le four froid est régulé par circulation d'eau à partir d'un bain thermostaté Lauda. A titre d'exemple, les consignes courantes pour l'alliage SCN-DC sont de 50°C pour le four chaud et 6°C pour le four froid. Une légère pression est exercée par un système vis-ressort sur les "chapeaux" chaud et froid pour assurer un bon contact thermique entre les parois de verre de l'échantillon et les surfaces planes des blocs de cuivre. L'ensemble est monté sur un socle en matériau isolant (toile bakéalisée), et protégé des courants d'air.

La vitesse de translation  $V$  de l'échantillon est imposée par un moteur à déplacement linéaire à courant continu (PI). Ce moteur peut assurer la solidification ou la fusion à des vitesses allant de 3  $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$  à 1000  $\mu\text{ms}^{-1}$ . Il a été vérifié que le moteur restait fiable sur toute la gamme de vitesses.

## 2.4 Ensemble du dispositif expérimental

Le dispositif d'observation oblique de fronts de solidification directionnelle eutectique, dont nous présentons le fonctionnement en détail dans ce qui suit, a été conçu par S. Akamatsu, S. Bottin-Rousseau et G. Faivre il y a quelques années. Une première étude, publiée en 2004, a concerné la découverte d'une bifurcation zigzag dans les fronts de solidification eutectique lamellaires de  $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$  [12]. Au cours

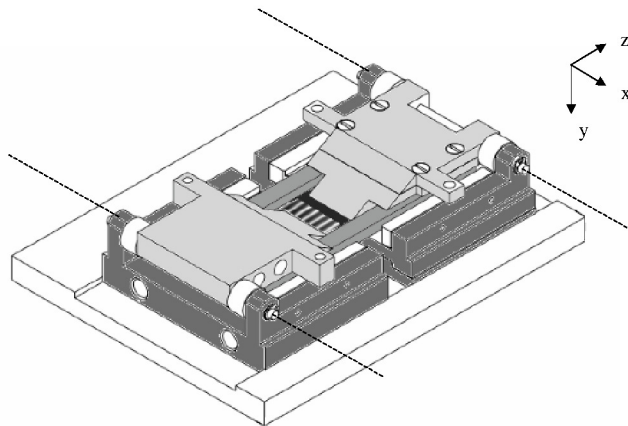


FIGURE 2.8 – Banc de solidification directionnelle. Chaque four est constitué d'un bloc de cuivre "base" (gris foncé) et d'un bloc "chapeau" (gris clair). Le porte-échantillon (gris moyen) coulisse le long de l'axe  $z$ . Les lignes pointillées représentent les axes de rotation des fours permettant l'introduction de l'échantillon. La zone entre les deux fours représente la partie visible de l'échantillon, cette distance est réglée à 5mm.

de ma thèse, des améliorations importantes ont été apportées, sur le plan technique (par exemple l'utilisation d'un diaphragme pour réduire l'ouverture du microscope) et sur celui de la compréhension du mode de formation de l'image [53].

La Figure 2.1 montre un schéma de principe de la méthode. Une photographie et un schéma technique simplifié du montage sont montrés dans la Figure 2.9. Il s'agit d'une observation de l'interface solide-liquide de l'extérieur, en vue oblique, en lumière transmise, à travers le liquide et une paroi de verre de l'échantillon, au moyen d'un microscope longue-distance. Cette méthode nécessite l'emploi d'échantillons à parois planes. En revanche, la partie optique et le banc de solidification sont totalement découplés (méthode non-invasive).

L'axe optique  $Y$  du microscope est perpendiculaire à l'axe  $x$  (direction longitudinale, contenue dans le plan des isothermes), et peut tourner autour de cet axe. On note  $\theta$  l'angle entre l'axe  $y$  et l'axe  $Y$ . On appelle vue de côté le mode d'observation pour  $\theta = 0$  –correspondant à l'observation habituelle des échantillons minces, qui permet de voir le profil du front dans le plan  $xz$ – et vue oblique toute observation faite à  $\theta > 0$ . Pour des raisons qui deviendront claires plus loin, nous avons utilisé des valeurs de  $\theta$  variant entre 40 et 60°. L'éclairage, en lumière transmise, est aussi en incidence oblique. L'axe d'illumination  $Y_l$  (où l'indice  $l$  désigne "lumière") peut tourner autour de  $x$ , et l'angle  $\theta_l$  entre  $y$  et  $Y_l$  peut être choisi indépendamment de l'angle d'observation  $\theta$ . Ceci permet d'obtenir des images de type fond noir.

Le banc de solidification directionnelle (vertical, four chaud en haut, pour éviter la convection thermique) est fixé sur des platines de microdéplacement (translation) motorisées XYZ (Physik Instrumente) commandées par ordinateur, pour le cadrage du champ de vision, le balayage de la région visible de l'échantillon et la correction fine de la mise au point. L'inclinaison du microscope de 0 à 60° se fait grâce à un ensemble de 3 moteurs (translation selon  $y$  et  $z$ , rotation autour de  $x$ ), commandés automatiquement pour que le changement d'angle de visée se fasse sans modification

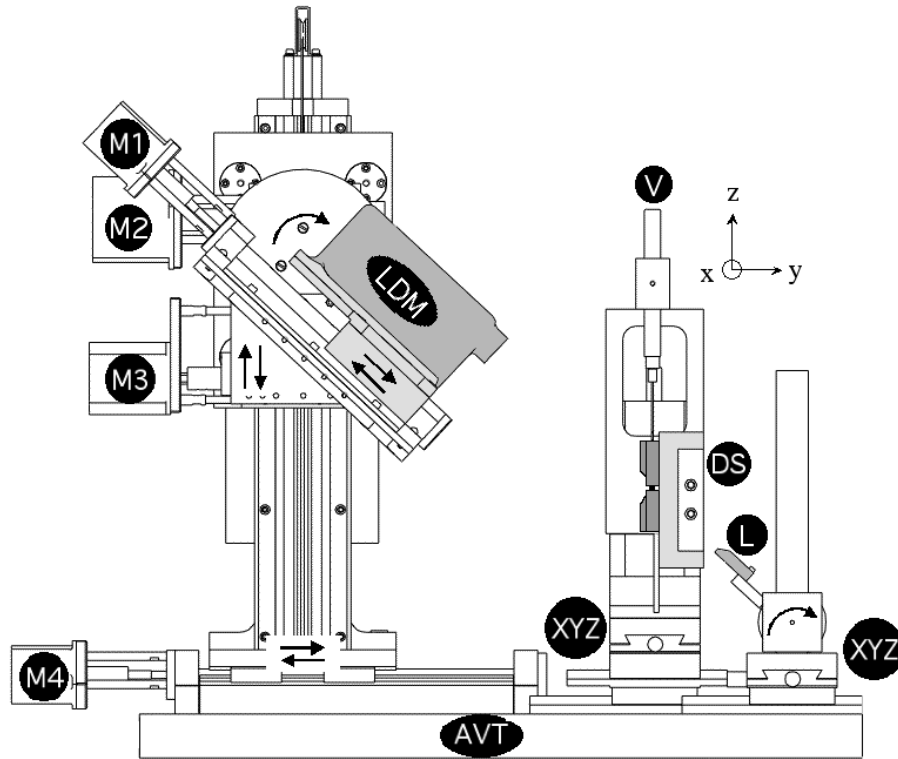
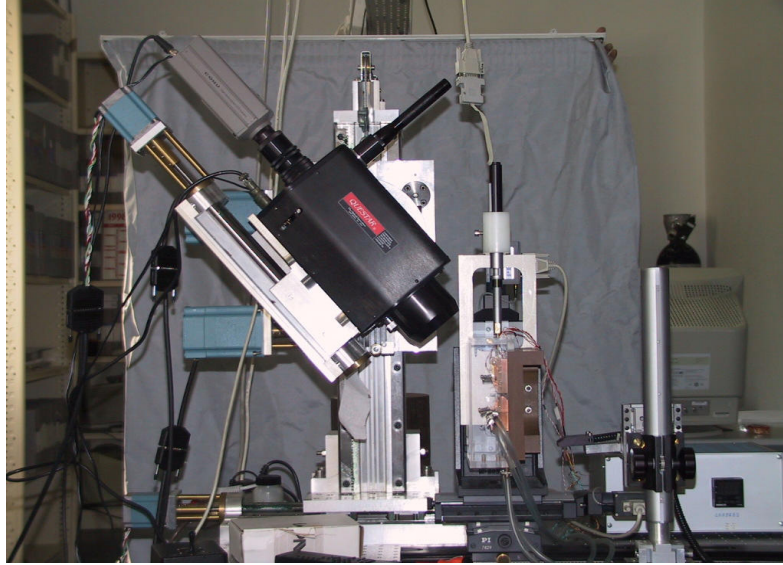


FIGURE 2.9 – Photographie et schéma du dispositif d'observation oblique du front de solidification : les lettres DS désignent le dispositif de solidification directionnelle, M les moteurs utilisés, XYZ les platines de translation, AVT la table d'isolation de vibrations, V le moteur de translation de l'échantillon, LDM le microscope longue-distance et L la source lumineuse.

de la distance de travail. Un quatrième moteur (translation selon l'axe optique  $Y$ ) permet de faire varier la distance de travail  $d$ , donc le grandissement du microscope (zoom).

Le microscope longue-distance Questar QM100 fonctionne sur le principe d'un télescope catadioptrique de type Maksutov-Cassegrain. La distance de travail peut varier entre 15 et 30 cm. Nous avons presque toujours fixé  $d = 15$  cm, pour obtenir le plus fort grossissement. A cette distance, l'ouverture numérique est de 0,139 (l'angle d'ouverture est de  $\pm 8^\circ$ ), la profondeur de champ de  $28 \mu\text{m}$ , donc la résolution de  $1,1 \mu\text{m}$  (spécifications du constructeur). Notons qu'avec le diaphragme dans le plan d'entrée  $XZ$  (les axes  $x$  et  $X$  sont confondus) du microscope, nous avons pu réduire l'angle d'ouverture à environ  $\pm 4^\circ$ . Nous avons dû monter le diaphragme à iris sur un dispositif coulissant pour pouvoir l'excentrer par rapport à l'axe de symétrie du microscope 1-dans la direction  $z$  pour la sélection du mode de fond noir (cf § 2.5), et 2-selon l'axe  $x$  pour corriger un défaut d'alignement du microscope. Nous avons veillé à ce qu'une trop grande réduction de l'ouverture ou une trop grande excentricité ne déforment pas excessivement l'image.

La source lumineuse est un faisceau linéaire de fibres optiques ( $1 \times 30$  mm) transmettant la lumière blanche issue d'une lampe halogène. Il permet d'éclairer tout le front de solidification en même temps. Le réglage de l'inclinaison de l'illumination s'effectue en jouant sur la position du plan de sortie des fibres optiques par rapport au front de solidification. La rotation du faisceau de fibres permet alors de garder une intensité lumineuse maximum. Nous n'avons pas automatisé ces réglages. L'angle d'éclairage  $\theta_l$  est optimisé empiriquement. La distance entre la source lumineuse et l'objet est d'environ 10 cm. L'ouverture effective du faisceau lumineux dans le plan  $yz$ , déterminée principalement par la hauteur de la source (1 mm), est donc très faible, environ  $\pm 1^\circ$ . En pratique, l'ombre du bloc "base" du four froid a aussi été mise à profit pour masquer la structure du solide.

Nous avons utilisé deux caméras monochromes différentes, adaptées à la sortie du microscope, avec ou sans lentille de grandissement : 1-une caméra vidéo (25 images par seconde) analogique (COHU), dont les images sont enregistrées sur un magnétoscope DVCAM (SONY), puis acquises sur ordinateur par l'intermédiaire d'une carte de conversion analogique/numérique et analysées grâce au logiciel libre NIH Image ; 2-une caméra numérique SCION (capteur CCD monochrome 1360 X 1024 pixels), dont l'acquisition se fait directement sur ordinateur, grâce à un sous-programme ad hoc du logiciel libre ImageJ développé par la société ARTENUM. La caméra SCION permet d'acquérir au plus 14 images par sec. Dans de nombreuses expériences, l'acquisition a été effectuée au taux d'une image par minute (pour SCN-DC). Une double sortie a été adaptée à la sortie du microscope afin d'avoir les deux types d'acquisition simultanés.

Le dispositif de solidification (avec les platines de translation associées), l'éclairage, le microscope, les moteurs et le système de régulation des fours chauds sont montés sur une table anti-vibrations. Malgré cela, des vibrations résiduelles (génantes) d'une fréquence proche de 10 Hz et d'amplitude de plusieurs microns n'ont pu être évitées.

## 2.5 Optique du dispositif d'observation oblique

Les images de fronts de solidification bidimensionnels obtenues par observation oblique n'ont pas un lien simple avec la structure de ces fronts. Elles résultent de la transmission de rayons lumineux à travers une série de dioptres microscopiques, en incidence oblique. La formation de l'image n'a pas pu être calculée dans son intégralité, mais les calculs d'optique élémentaires qui suivent permettent de comprendre l'essentiel de ce que nous observons et de dégager les résultats suivants.

- La réfraction à travers le liquide impose un redimensionnement des images qui dépend de l'angle d'observation et de l'indice optique du liquide. La présence d'un biais thermique (inclinaison du front) modifie aussi le facteur de redimensionnement  $f$ . Nous verrons dans quelle mesure les incertitudes sur ces paramètres se répercutent sur celles de  $f$ .

- L'inclinaison du microscope par rapport à l'horizontale ne doit pas trop s'éloigner d'un angle optimal pour lequel la mise au point de l'image est possible pour la totalité du front.

- Nous nous servons d'une technique de fond noir pour obtenir un fort contraste entre les deux phases solides. Ceci exige un réglage fin de l'angle d'incidence de l'éclairage et une réduction de l'ouverture du microscope.

- Une petite ouverture aide également à l'amélioration de la qualité des images (augmentation de la résolution spatiale).

### 2.5.1 Images brutes et redimensionnement

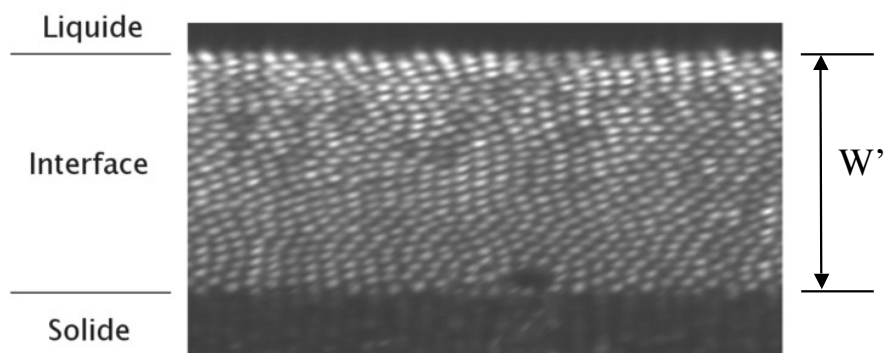


FIGURE 2.10 – Image brute d'un front d'alliage SCN-DC observé à  $\theta = 40^\circ$ . La dimension horizontale de l'image est de  $440 \mu\text{m}$ .  $V = 0,035 \mu\text{ms}^{-1}$ . Les deux lignes horizontales schématisées correspondent aux lignes de contact solide-liquide-verre. La distance entre ces deux lignes est  $W'$ , l'épaisseur apparente de l'interface. La tache noire dans la partie inférieure de l'interface est une poussière qui s'est sédimentée au niveau de l'interface.

La Figure 2.10 donne un exemple d'image brute d'un front d'alliage SCN-DC observé à  $\theta = 40^\circ$ . L'interface solide-liquide est la partie la plus lumineuse et structurée. Elle est constituée de disques clairs (fibres de camphre) qui se détachent d'un fond sombre (matrice de succinonitrile). Ce sont les plaques de verre qui limitent

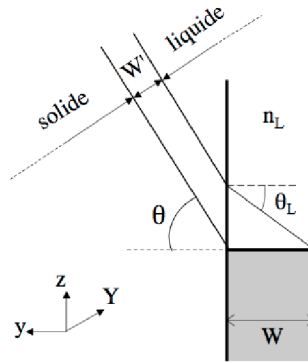


FIGURE 2.11 – Schéma de principe de l'observation en incidence oblique : la taille apparente  $W'$  de l'interface dans la direction  $Y$  est plus petite que l'épaisseur  $W$  entre les lames de verre. L'angle d'observation est  $\theta$ , l'angle de réfraction correspondant est  $\theta_L$  dans la phase liquide d'indice  $n_L$ . Les trois axes  $y$ ,  $z$  et  $Y$  sont tous dans le plan  $yz$ .

l'extension spatiale de cette interface : en haut, la limite avec le liquide correspond à la plaque arrière (en contact avec les "bases" des fours chaud et froid) ; en bas, la limite avec le solide correspond à la plaque avant (c'est la plus proche du microscope, elle est en contact avec les "chapeaux"). Cette situation est schématisée par la Figure 2.11.

L'image de l'interface est contractée dans la direction  $Y$  (normale à  $y$  et à l'axe optique). Pour rétablir le rapport d'aspect réel de la structure, il faut redimensionner l'image dans la direction  $y$  par le facteur  $f$  suivant :

$$f = \frac{W'}{W} = \tan \theta_L \cos \theta, \quad (2.4)$$

où  $W'$  est la largeur apparente de l'interface selon  $y$ ,  $W$  la largeur réelle de l'interface,  $\theta$  l'angle d'observation et  $\theta_L$  l'angle correspondant après réfraction dans le liquide d'indice  $n_L$  :

$$n_L \sin \theta_L = \sin \theta. \quad (2.5)$$

L'image redimensionnée donne l'arrangement réel des fibres dans l'espace. La Figure 2.12 montre le résultat du redimensionnement de la Figure 2.10. La largeur  $W$  de l'interface dans cette image redimensionnée est de  $470 \mu\text{m}$ . L'épaisseur de l'échantillon mesurée au préalable était de  $400 \pm 10 \mu\text{m}$ . Cet écart est dû au fait que les isothermes, donc le front, sont inclinées d'un angle  $\phi$  autour de l'axe  $x$  (cf Fig. 2.21). Ici, la valeur de  $\phi$  est de  $5 \pm 1^\circ$ . En tenant compte de cet angle de biais, le facteur  $f$  s'écrit :

$$\boxed{f = (\tan \theta_L + \tan \phi) \cos \theta \cos \phi}. \quad (2.6)$$

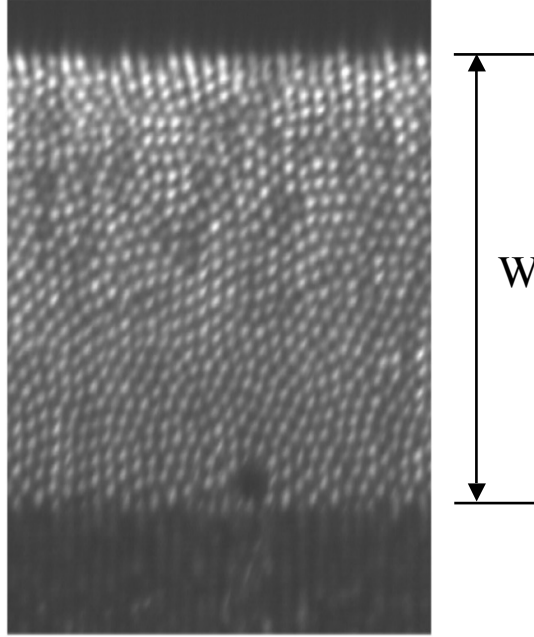


FIGURE 2.12 – Image de la Figure 2.10 redimensionnée avec le facteur d'échelle  $f(n_L = 1,451) = 2,64$ . La dimension horizontale (axe  $x$ ) est inchangée. La largeur  $W$  est de  $470 \mu\text{m}$ , l'épaisseur mesurée au préalable de  $400 \pm 10 \mu\text{m}$ . Cet écart est dû à une inclinaison du front  $\phi$  de  $5^\circ$  par rapport à l'axe  $y$ . Le facteur d'échelle qu'il faut appliquer est, en fait,  $f(n_L, \phi) = 2,26$ .

## 2.5.2 Angle optimal d'observation

Si un objet n'est pas normal à l'axe optique du système d'observation utilisé, on ne peut pas obtenir une image nette de cet objet. Mais ici, l'objet est immergé dans un milieu d'indice différent, et il existe un angle qui autorise l'observation d'une image redressée. Pour calculer de façon précise cet angle optimal, permettant de faire le point sur toute l'épaisseur du front de solidification, un tracé des rayons lumineux dans le plan  $yz$  est suffisant. La situation géométrique dans laquelle on se place est schématisée par la Figure 2.13.

Nous avons à calculer l'image d'une droite immergée dans un liquide d'indice  $n_L$ , séparée du milieu extérieur par une lame de verre d'indice  $n_V$ , et observée de ce milieu extérieur selon un angle  $\theta$ . Cette droite est inclinée d'un angle  $\phi$  avec l'axe  $y$ , petit devant l'unité, et qui correspond à un éventuel biais thermique. Soit  $m(y, z)$  un point de cette droite, et  $m_i(y_i, z_i)$  son image. On notera dans toute la suite  $2\epsilon$  l'ouverture angulaire du diaphragme à l'entrée du microscope,  $p_b = \tan \phi$  la pente du biais thermique,  $p_L = \tan \theta_L$  et  $p_V = \tan \theta_V$  les pentes respectives des rayons lumineux dans le liquide et dans le verre, reliées à  $\theta$  par la loi de Descartes :

$$n_L \sin \theta_L = n_V \sin \theta_V = \sin \theta. \quad (2.7)$$

En utilisant les pentes  $p$ ,  $p_L$  et  $p_V$ , on obtient :



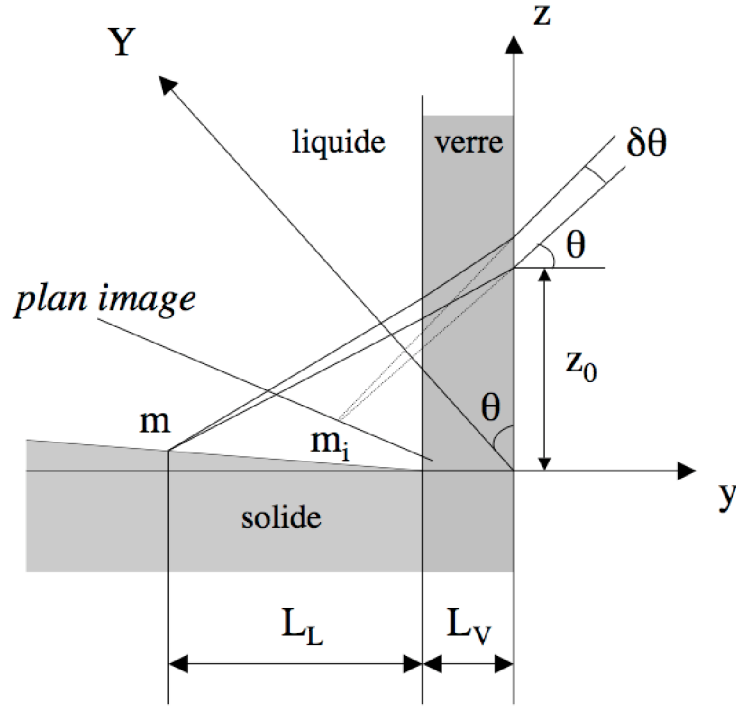


FIGURE 2.13 – Tracé de rayons pour le calcul de l'image  $m_i(y, z)$  du point  $m(y, z)$  à travers le dioptré plan liquide-verre-air.

$$\frac{p}{\sqrt{1+p^2}} = \frac{n_L p_L}{\sqrt{1+p_L^2}} = \frac{n_V p_V}{\sqrt{1+p_V^2}}. \quad (2.8)$$

L'équation d'un rayon lumineux issu d'un point  $m$  de la droite objet dans le milieu extérieur, de pente  $p = \tan \theta$ , est la suivante :

$$z = z_0 + py, \quad (2.9)$$

avec

$$z_0 = L_L(p_L + p_b) + L_V p_V, \quad (2.10)$$

où  $L_L$  est la distance entre  $m$  et la lame de verre, d'épaisseur  $L_V$ . Il est à noter que  $L_L$  dépend de  $y$  ( $L_V$  est une constante).

Le point  $m_i(y_i, z_i)$ , image de  $m$ , se trouve à l'intersection entre ce rayon lumineux et un rayon de pente  $p + \delta p$ , dans la limite où  $\delta p$  tend vers zéro. On a :

$$z_i = z_0(L_L, p) + py_i = z_0(L_L, p + \delta p) + (p + \delta p)y_i, \quad (2.11)$$

ce qui se réécrit directement :

$$y_i = - \left( \frac{z_0(L_L, p + \delta p) - z_0(L_L, p)}{\delta p} \right) \quad (2.12)$$

et

$$z_i = z_0(L_L, p) + py_i. \quad (2.13)$$

Pour  $\delta p$  tendant vers zéro, cela donne :

$$\begin{cases} y_i = -\frac{\partial z_0}{\partial p} = -L_L \frac{\partial p_L}{\partial p} - L_V \frac{\partial p_V}{\partial p} \\ z_i = z_0(L_L, p) + py_i. \end{cases}$$

A présent,  $p$  est maintenu constant à une valeur  $p_t$  (pente de l'observation oblique), et l'on fait varier  $y$  (et donc  $L_L$ ,  $y_i$  et  $z_i$ ). Alors, la forme de l'image du front est donnée par le lieu des points  $m_i(y_i, z_i)$ . Sa pente locale, que l'on note  $p_i$ , s'écrit :

$$p_i = \left. \frac{\partial z_i}{\partial y_i} \right|_{p=p_t} = \left. \frac{\partial z_0}{\partial L_L} \left( \frac{\partial y_i}{\partial L_L} \right)^{-1} \right|_{p=p_t} + p_t. \quad (2.14)$$

Finalement, on trouve :

$$p_i = p_t - \frac{p_L|_{p=p_t} + p_b}{\left. \frac{\partial p_L}{\partial p} \right|_{p=p_t}}. \quad (2.15)$$

Pour alléger les notations, on peut écrire :

$$p_i = p - \frac{p_L + p_b}{\frac{\partial p_L}{\partial p}}. \quad (2.16)$$

On constate que  $p_i$  est indépendante de  $L_L$ . L'image d'un front plan est donc également un plan. On ne pourra avoir une image nette du front en entier que lorsque ce plan est perpendiculaire à l'axe optique du microscope. Cela se traduit par :  $p_i p = -1$ . Cette condition définit l'angle optimal d'observation  $\theta_\perp$ . La pente  $p_\perp$  correspondante vérifie :

$$p_\perp(p_L + p_b) = (1 + p_\perp^2) \left. \frac{\partial p_L}{\partial p} \right|_{p=p_\perp}. \quad (2.17)$$

On différencie l'équation (2.8) pour obtenir :

$$\frac{\partial p_L}{\partial p} = \frac{(1 + p_L^2)^{3/2}}{n_L(1 + p^2)^{3/2}}. \quad (2.18)$$

Si le front est parallèle à l'axe  $y$  ( $p_b = 0$ ), on peut simplifier l'expression obtenue pour l'angle optimal  $\theta_\perp$ . Les équations (2.17) et (2.18) donnent :

$$\cos^2 \theta_L = \frac{1}{p_\perp^2} = \frac{1}{\tan^2 \theta_\perp}, \quad (2.19)$$

d'où l'on déduit :

$$\boxed{\tan \theta_\perp = \left( 1 - \frac{1}{n_L^2} \right)^{-1/4}}. \quad (2.20)$$

L'angle  $\theta_{\perp}$  varie très peu en fonction de  $n_L$  : il varie de  $49.8^{\circ}$  pour  $n_L$  égal à 1,451 (SCN-DC) à  $48.6^{\circ}$  pour  $n_L$  égal à 1,582 (CBr<sub>4</sub> – C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>). Cette variation peut augmenter si on se rapproche de  $n_L = 1$ .

Le facteur de redimensionnement  $f_{\perp}$  correspondant est le suivant :

$$f_{\perp} = \frac{\sin^2 \theta_{\perp}}{n_L}. \quad (2.21)$$

Pour l'alliage succinonitrile-camphre eutectique ( $n_L = 1,451$ ), cela donne  $f_{\perp} = 0,40$ .

Il est important de noter que le maximum de  $f(\theta)$  est atteint en  $\theta_{\perp}$ , c'est-à-dire que l'image brute obtenue sera la plus large possible selon l'axe  $Y$ , et ce quel que soit le biais thermique. En effet, si l'angle de biais  $\phi$  n'est pas nul, on a :

$$f = (p_L + p_b) \cos \theta \cos \phi. \quad (2.22)$$

En dérivant cette expression, on obtient :

$$\frac{\partial f}{\partial p} = \frac{\partial p_L}{\partial p} \cos \theta \cos \phi + (p_L + p_b) \frac{\partial(\cos \theta)}{\partial p} \cos \phi. \quad (2.23)$$

Il vient, en remplaçant  $\cos \theta$  par son expression en fonction de  $p$  :

$$\frac{\partial f}{\partial p} \propto \frac{\partial p_L}{\partial p} (1 + p^2) - (p_L + p_b), \quad (2.24)$$

ceci s'annulant d'après l'équation (2.17) lorsque  $p = p_{\perp}$  ou encore  $\theta = \theta_{\perp}$ . On a donc :

$$\boxed{\left. \frac{\partial f}{\partial \theta} \right|_{\theta=\theta_{\perp}} = 0}. \quad (2.25)$$

### 2.5.3 Astigmatisme et résolution

Un dioptre plan est un système optique astigmatique, ce qui signifie que l'image d'un point par ce système n'est pas réduite à un point. De façon générale, cet astigmatisme est une fonction croissante de la distance au dioptre du point observé et de l'ouverture angulaire utilisée. C'est pourquoi nous utilisons des lames de verre très fines, malgré leur fragilité (on ne peut guère descendre en dessous de  $L_V = 300 \mu\text{m}$ , pour des raisons mécaniques évidentes).

Le diaphragme, placé à l'entrée du microscope, permet de régler son ouverture. La limite inférieure de l'ouverture utilisable est donnée par la limite de résolution due à la diffraction de Rayleigh, proportionnelle à l'inverse de l'ouverture. Dans notre montage, les meilleures images ont été obtenues pour une demi-ouverture  $\epsilon$  d'environ  $4,4^{\circ}$  (Fig. 2.14), avec une épaisseur d'échantillon de  $400 \mu\text{m}$  (plus la plaque de verre).

Pour comprendre ce résultat, nous calculons l'astigmatisme résultant de l'ouverture  $\epsilon$ , toujours dans la situation de la Figure 2.13. Il convient de développer l'équation (2.12) à l'ordre supérieur :

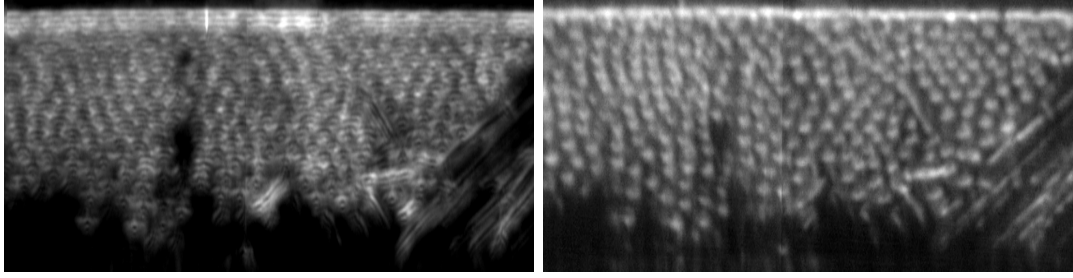


FIGURE 2.14 – Front fibreux d'un échantillon eutectique de  $CBr_4 - C_2Cl_6$ , images obtenues sans (à gauche) et avec diaphragme (à droite).  $V = 0.25 \mu\text{m.s}^{-1}$ , images redimensionnées. Dimension horizontale :  $750 \mu\text{m}$ .

$$y_i = -\frac{\partial z_0}{\partial p} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 z_0}{\partial p^2} \delta p. \quad (2.26)$$

Si  $\delta p$  admet un voisinage fini autour de zéro, l'image du point  $m$  n'est plus réduite à un point, mais a une largeur  $\delta y_i$  selon l'axe  $y$ .

$$\delta y_i = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 z_0}{\partial p^2} \delta p + o(\delta p). \quad (2.27)$$

La projection de  $\delta y_i$  sur l'axe  $Y$  de l'image, notée  $\Delta Y$ , correspond à la taille de l'aberration sur l'image finale. On calcule  $\delta z_i$  en différentiant l'équation (2.13) :

$$\delta z_i = p \frac{\partial y_i}{\partial p} \delta p + o(\delta p) = p \delta y_i + o(\delta p). \quad (2.28)$$

La direction du vecteur de composantes  $(\delta y_i; \delta z_i)$  est parallèle à la direction d'observation. En effectuant la projection sur  $Y$ , il vient :

$$\Delta Y = \frac{\delta y_i \delta p}{\cos \theta} + o((\delta p)^2). \quad (2.29)$$

L'élément  $\delta p$  est relié à  $\epsilon$  par le développement limité de la fonction tangente, qui donne :

$$\delta p = \frac{\epsilon}{\cos^2 \theta}. \quad (2.30)$$

On obtient donc :

$$\Delta Y = -\frac{\frac{\partial^2 z_0}{\partial p^2}}{2 \cos^3 \theta} \epsilon^2 + o(\epsilon^2). \quad (2.31)$$

La situation se simplifie encore si l'on admet que  $n_L \approx n_V$ , ce qui est tout à fait pertinent ici. On peut alors calculer la dérivée seconde de l'expression précédente sans trop de difficulté. Finalement :

$$\boxed{\Delta Y \approx R_{\perp} (L_L + L_V) \epsilon^2}, \quad (2.32)$$

avec

$$R_{\perp} = 1.5 \frac{\sin^2 \theta_{\perp}}{n_L}. \quad (2.33)$$

L'application numérique avec  $n_L = 1,451$ ,  $L_L + L_V = 700\mu m$  et  $\epsilon = 4,4^{\circ}$  donne  $\Delta Y = 2,5\mu m$ . Cette limite de résolution est à comparer avec celle imposée par la diffraction. Le critère de Rayleigh correspond à une résolution maximale de :

$$\rho(\epsilon) = \frac{\rho_0 \epsilon_0}{\epsilon}, \quad (2.34)$$

où  $\rho_0$  et  $\epsilon_0$  correspondent aux valeurs données par le constructeur. Cette formule nous donne  $\rho = 2,0 \mu m$ .

La valeur choisie de  $\epsilon$  réalise donc un bon compromis (Fig. 2.14). Nos observations nous ont permis d'estimer le pouvoir de résolution de notre dispositif à environ  $3 \mu m$  (voir Fig. 2.20 plus loin). Ceci est cohérent avec le calcul précédent.

Remarquons aussi que nous n'avons pas toujours mené nos expériences à l'angle  $\theta_{\perp}$ . Les images restent satisfaisantes, même à un angle qui diffère de  $10^{\circ}$  de cette valeur optimale. Si l'on calcule la distance maximale entre l'image d'un point observé à  $\theta_{\perp} - 10^{\circ}$  et l'axe  $Y$ , pour  $L_L$  valant  $400 \mu m$ , on trouve une valeur de  $70 \mu m$ . Ceci est à comparer avec la profondeur de champ du microscope à l'ouverture utilisée. Cette dernière varie en  $\epsilon^{-2}$ , et en extrapolant comme pour la résolution, on a une profondeur de champ de  $90 \mu m$ , supérieure à la distance maximale.

## 2.5.4 Contraste de fond noir

L'obtention d'un fort contraste entre les deux phases solides dans les images obtenues résulte d'une technique de fond noir, que l'on va expliciter dans ce paragraphe. Nous restons dans l'hypothèse d'un problème 2D (dans le plan  $yz$ ). Les paragraphes précédents nous ont montré l'intérêt de travailler avec le microscope incliné à l'angle  $\theta_{\perp}$ . Nous savons d'ores et déjà que, dans ce cas, la mise au point et la résolution spatiale sont satisfaisantes. Néanmoins, si l'on suppose que les points  $m(y, z)$  du front émettent de la lumière dans toutes les directions et que le front est un objet homogène et plan, l'image obtenue est une image blanche (cf Fig. 2.16).

Le contraste entre les deux phases solides  $\alpha$  et  $\beta$  provient de ce que nous éclairons aussi le front en oblique, selon un angle d'inclinaison  $\theta_l$ . Les rayons transmis dans le milieu extérieur ont un angle noté  $\theta_t$ , qui dépend de  $\theta_l$ . S'ils traversent seulement le liquide entre les deux plaques de verres, ces rayons vont être transmis à l'angle  $\theta_t = \theta_l$ . Il se passe exactement la même chose s'ils passent à travers une série de dioptres verticaux dans le solide (issu d'un régime stationnaire). Par conséquent, lorsqu'on éclaire l'échantillon à un angle  $\theta_l$ , le faisceau principal transmis est de même inclinaison et comprend les rayons lumineux qui traversent seulement le solide ou seulement le liquide.

Les seuls rayons subissant une déviation sont ceux traversant l'interface solide-liquide. Cette déviation est fonction de la différence d'indice entre le solide et le liquide, et de l'inclinaison locale de l'interface par rapport à l'axe  $y$  (angle  $\phi$ ). Si l'angle d'observation  $\theta$  est fixé, et si l'on ajuste  $\theta_l$ , il est possible de sélectionner les rayons ayant subi une déviation donnée, et en particulier de s'affranchir du faisceau principal.

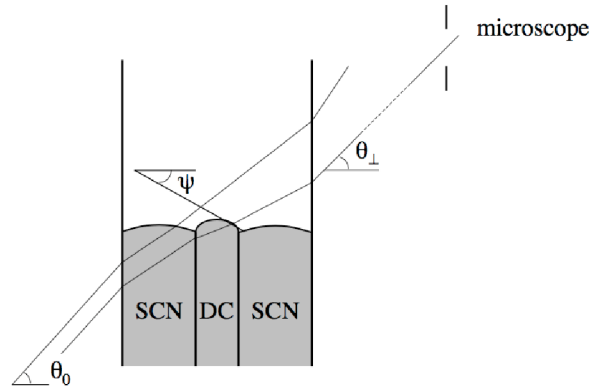


FIGURE 2.15 – Trajets des rayons lumineux schématisant l'origine du contraste de fond noir dans un front fibreux de SCN-DC.

L'image en champ noir obtenue dépend la fois de la distribution de composition chimique (à travers les différences d'indices optiques) et de la topographie du front. Prenons l'exemple de l'image de la Figure 2.16 où le contraste est uniquement d'origine topographique. Le solide est monophasé, et l'interface est brillante, à l'exception des endroits où il y a de fortes déformations, à savoir des sillons de joints de grains. La taille de l'image de ces sillons est comparable à la taille mesurée de ces sillons dans le  $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$  ( $\approx 12 \mu\text{m}$ ).

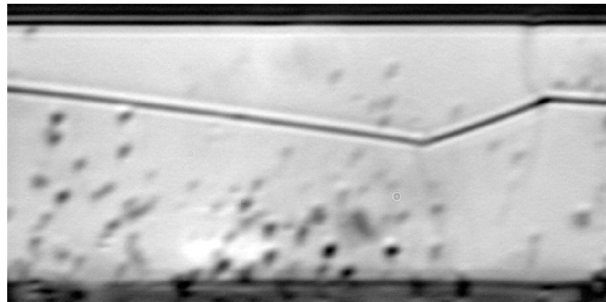


FIGURE 2.16 – Front de solidification d'un cristal de phase  $\alpha$  à partir d'un alliage dilué de  $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$ .  $V = 2 \mu\text{ms}^{-1}$ . Image non redimensionnée. Une ligne sombre en zigzag longe l'intersection entre un joint de grains et l'interface solide-liquide. Les sauts angulaires correspondent à des jonctions avec des sous-joints de grains (dont les sillons sont peu visibles du fait de leur faible profondeur). Les points noirs correspondent à des gouttes de liquide migrant du solide vers l'interface. Dimension horizontale :  $425 \mu\text{m}$ .

Dans le cas des fronts eutectiques, les deux aspects topographique et chimique entrent dans la formation de l'image, ce qui rend la situation complexe. Considérons les fronts eutectiques fibreux de l'alliage SCN-DC. Nous pouvons constater que chaque fibre de camphre cause l'apparition d'un disque clair. Intéressons-nous à la nature de ce disque.

Pour un front plan, on peut facilement calculer les déviations : dans le  $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$ , avec l'indice supposé de la phase  $\alpha$  de 1,622 et celui de  $\beta$  de 1,61, on parvient

à un peu plus de  $2^\circ$  de déviation relative. Dans le SCN-DC, on parvient cette fois à  $15^\circ$  ! Mais, peut-on vraiment considérer que le front est plan ?

Une inversion de contraste a été observée pour un eutectique SCN-DC en faisant varier l'angle d'éclairage  $\theta_l$  (Fig. 2.17). Dans cette expérience, nous avons fixé  $\theta = 40^\circ$ . Nous observons que le maximum d'intensité ( $\theta_t = \theta$ ) pour la matrice de succinonitrile se trouve environ à  $\theta_l = \theta - 2^\circ$ , tandis que pour les fibres de camphre, il se trouve à  $\theta + 1^\circ$  (ces faibles variations montrent la nécessité d'un diaphragme additionnel). Par ailleurs, la Figure 2.18 montre la variation de la déviation  $\theta_l - \theta_t$  entre le faisceau d'entrée et le faisceau de sortie de l'échantillon, calculée en fonction de la pente locale du front  $\phi$  pour ces deux phases solides. Nous constatons que cette déviation est presque insensible à la pente de l'interface succinonitrile-liquide. Elle est en revanche très sensible à la pente de l'interface camphre-liquide. En d'autres termes, le contraste DC-liquide ne peut pas se comprendre sans faire intervenir la courbure des calottes des fibres. En fait, les rayons qui participent à la formation de l'image sont ceux qui sortent en incidence à peu près normale à l'interface camphre-liquide (pour  $\theta_t = 40^\circ$ ,  $\phi \approx 80^\circ$ , ce qui est comparable à  $\pi/2 - \theta_L = 64^\circ$ ), et les rayons traversant le sommet des fibres ne participent pas à la formation de l'image.

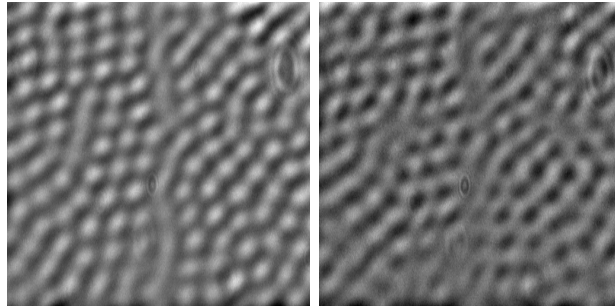


FIGURE 2.17 - Front fibreux d'un échantillon eutectique de SCN-DC à  $V = 0.07 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , images redimensionnées. Dimension horizontale :  $160 \mu\text{m}$ ,  $\theta = 40^\circ$ . Les fibres apparaissent claires à gauche ( $\theta_l = 41^\circ$ ) et foncées à droite ( $\theta_l = 38^\circ$ ), et vice-versa pour la matrice de succinonitrile.

Ce que nous voyons (le disque lumineux d'une fibre de camphre) est en fait l'image d'une caustique, c'est-à-dire l'enveloppe des rayons lumineux traversant le dioptre DC-liquide. Dans le cas des fibres de camphre, la configuration est celle d'une lentille mince sphérique d'axe optique  $z$ . Si nous avons une source ponctuelle à l'infini, leur caustique serait idéalement un cône dont le sommet serait dans le plan focal de la lentille équivalente à la fibre. Le cône aurait une ouverture  $\epsilon \approx R/f \approx (n_L - n_S)/n_S$ , où  $R$  est le rayon de la demi-sphère équivalente à la pointe de fibre,  $n_L$  l'indice du liquide et  $n_S$  l'indice du solide correspondant (ici, le camphre). L'ouverture ainsi calculée est de  $3^\circ$  pour SCN-DC et  $1^\circ$  pour  $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$ . En fond noir, on sélectionne des rayons appartenant à ce cône. Sur la Figure 2.19, on compare les sections de la caustique d'une lentille mince convexe et les images obtenues pour des fibres (alliage  $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$ ) en faisant varier la mise au point (série focale). On note une certaine similitude entre les trois parties (du bas vers le haut : disque, cône convergent, cône divergent) de la caustique calculée (à gauche) et les trois images de droite. Les

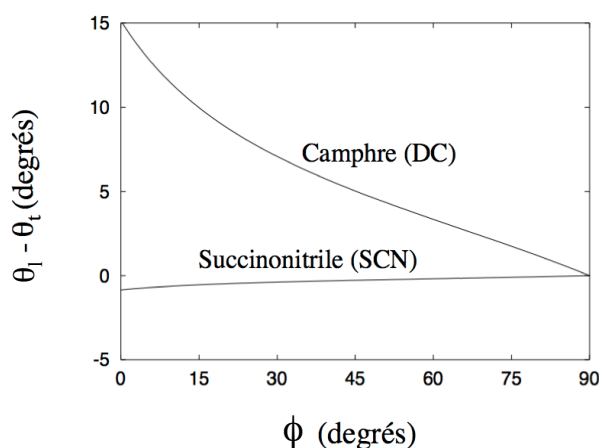


FIGURE 2.18 – Déviation calculée d'un rayon de lumière traversant l'interface camphre-liquide ou succinonitrile-liquide en fonction de la pente locale de l'interface avec  $\theta_t = 40^\circ$ .

images que l'on considère comme correctes sont celles qui se rapprochent du disque (image du bas). La mise au point est alors faite sur une région très proche du dioptre lui-même. L'image obtenue n'est donc pas très éloignée de la forme de la section de la fibre. Nous verrons plus loin des exemples de fibres de sections non circulaires. Enfin, selon cette analyse simplifiée, l'intensité lumineuse émise par une fibre est en principe proportionnelle au carré de son rayon.

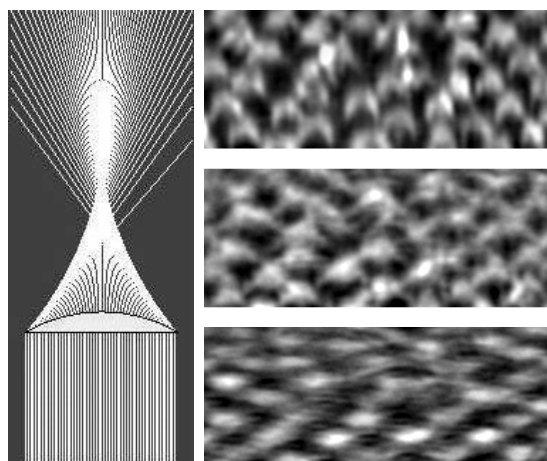


FIGURE 2.19 – Gauche : enveloppe des rayons lumineux, ou caustique, d'une lentille mince convexe. Droite : série de focus d'un front fibreux d'un alliage de  $CBr_4 - C_2Cl_6$ , images non redimensionnées.

D'autres facteurs peuvent limiter la qualité de l'image. Par exemple, les différences de trajet des rayons lumineux incidents dans le solide entre le haut et le bas de l'image expliquent le gradient d'intensité lumineuse moyenne le long de l'axe  $y$  de nos images (cf Fig. 4.1). L'intensité lumineuse d'une fibre peut aussi varier dans le temps si sa direction de croissance fluctue (oscillations, modulation de l'enveloppe du front). Il paraît donc difficile à ce stade de nos connaissances de remonter à la



forme exacte de l'interface avec les seules images en fond noir.

En conclusion, nous pouvons caractériser les performances de notre appareil comme suit. Dans un arrangement hexagonal régulier, la fraction volumique de camphre à l'équilibre est liée à la section moyenne des fibres par  $S_{DC} = \eta\sqrt{3}\lambda^2/2$ . La Fig. 2.20 montre que, dans une large gamme de vitesse de solidification (donc d'espacement interfibres), l'aire des taches claires est légèrement plus faible que  $S_{DC}$ , ce qui semble confirmer que toute la fibre ne participe pas à la formation de la caustique obtenue. Pour des vitesses élevées, et donc des fibres très petites, l'aire mesurée sature, et dépasse  $S_{DC}$ . Ceci fixe la résolution effective de l'appareil à environ  $3 \mu\text{m}$ .

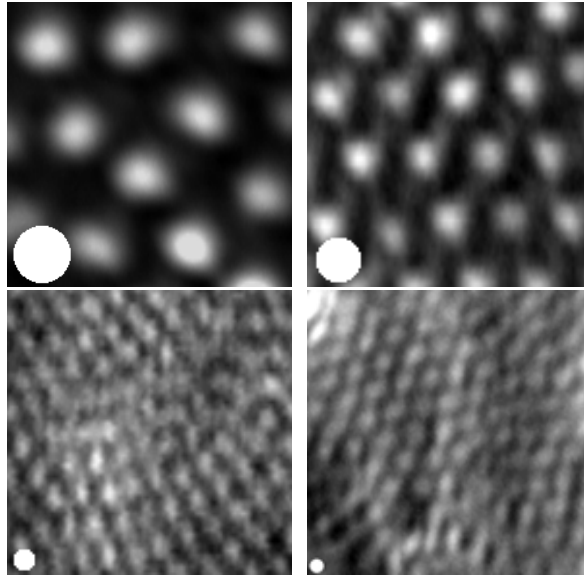


FIGURE 2.20 - Détails de structures eutectiques fibreuses à différentes vitesses  $V$ . Alliage SCN-DC. Le rayon des disques blancs est le rayon calculé des fibres de camphre. De gauche à droite et de haut en bas : a)  $V = 0,018 \mu\text{ms}^{-1}$ ;  $\lambda \approx 22 \mu\text{m}$ ; b)  $V = 0,053 \mu\text{ms}^{-1}$ ;  $\lambda \approx 13,5 \mu\text{m}$ ; c)  $V = 0,124 \mu\text{ms}^{-1}$ ;  $\lambda \approx 7,5 \mu\text{m}$ ; d)  $V = 0,177 \mu\text{ms}^{-1}$ ;  $\lambda \approx 6,1 \mu\text{m}$ . Dimensions horizontales :  $70 \mu\text{m}$ .

## 2.6 Biais thermique

### 2.6.1 Mesure du biais thermique

Dans une expérience de solidification directionnelle idéale, les isothermes sont planes et normales à l'axe de solidification  $z$ . En réalité, les isothermes sont courbées et, en moyenne, inclinées par rapport au plan  $xy$ . Elles sont en général (sauf dans la partie en entonnoir du sélecteur de grain; voir Fig. 3.13 plus loin) bien parallèles à l'axe  $x$ , parce que le dispositif est symétrique par rapport à cet axe (un petit défaut de contact thermique entre les plaques de verre et les fours a cependant eu pour résultat, dans beaucoup d'expériences, un léger biais de  $1$  ou  $2^\circ$  dans la direction  $x$ ). En revanche, on ne maîtrise pas directement la forme des isothermes dans la

direction  $y$ , et le dispositif n'est pas symétrique : il en résulte d'une part un biais thermique, c'est-à-dire une inclinaison d'angle  $\phi$  des isothermes par rapport à l'axe  $y$  (Fig. 2.21), et d'autre part une courbure des isothermes dans le plan  $yz$ .

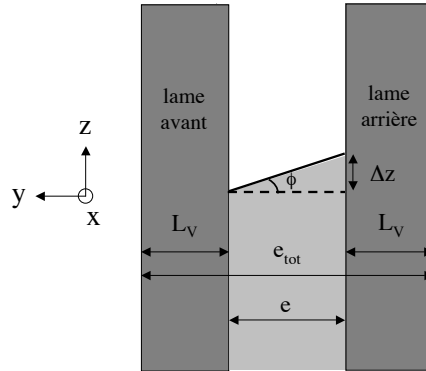


FIGURE 2.21 – Inclinaison des isothermes (biais thermique) d'angle  $\phi$  positif. Cet angle peut être évalué par une observation normale aux plaques de verre (vue de côté) en mesurant  $\Delta z$ . L'épaisseur des lames de verre est notée  $L_V$  ( $\approx 300 \mu\text{m}$ ), l'épaisseur totale de l'échantillon  $e_{tot}$  ( $\approx 1 \text{ mm}$ ).

Le biais  $\phi$  peut être mesuré au début d'une expérience en observant la forme de l'interface solide-liquide à l'arrêt (cf § 3.2). À l'équilibre thermodynamique, la forme de l'interface est celle de l'isotherme  $T = T_{liq}$  du liquidus de la phase en excès. La Figure 2.22 montre des images (série focale) d'un front monophasé à l'arrêt, en vue de côté ( $\theta = 0^\circ$ ). Dans cet exemple, le biais a été volontairement exagéré. Les deux lignes claires parallèles à  $x$  sont les lignes de contact solide-liquide-verre (d'autres lignes claires décorent des sillons de joints de grains). Deux faits indiquent la présence d'un angle  $\phi$  : d'une part, les deux lignes de contact solide-liquide-verre ne sont pas superposés lors de l'observation, d'autre part, la structure en joints de grains du front est visible.

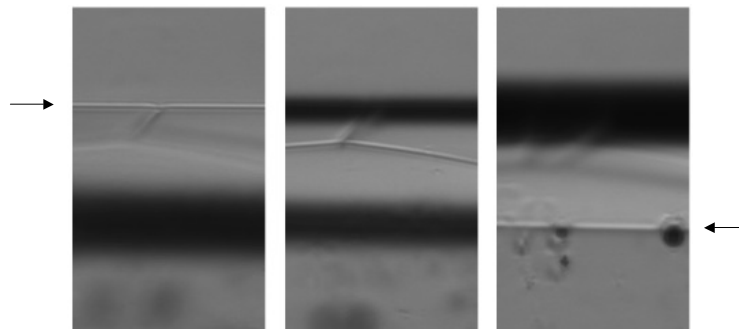


FIGURE 2.22 – Série focale d'un bourrelet monophasé d'un alliage de  $CBr_4 - C_2Cl_6$  à l'arrêt observé en vue de côté ( $\theta = 0^\circ$ ). De gauche à droite, on focalise le microscope sur le bord arrière (flèche de gauche), le milieu, le bord avant de l'échantillon (flèche de droite). Dimensions horizontales :  $420 \mu\text{m}$ .  $e=385 \mu\text{m}$ .

L'angle du biais  $\phi$  peut être calculé à partir de la hauteur  $\Delta z$  entre les deux lignes de contact solide-liquide-verre et de l'épaisseur  $e_{tot}$  des échantillons, mesurée préalablement. L'épaisseur utile des échantillons est l'épaisseur  $e$  définie par  $e = e_{tot} - 2L_V$ , où  $L_V = 310 \pm 5 \mu\text{m}$ . L'angle de biais thermique est alors donné par :

$$\phi = \arctan(\Delta z/e). \quad (2.35)$$

Dans l'exemple de la Figure 2.22, on trouve  $\Delta z = 83 \mu\text{m}$ , donc  $\phi = 12^\circ$  (exemple de biais "fort").

La précision de cette méthode est limitée par l'incertitude liée à la mise au point. Une alternative consiste à mesurer, en vue oblique ( $\theta \neq 0$ ), le facteur de redimensionnement  $f$  à effectuer pour rendre à l'image son rapport d'aspect réel (cf § 2.5.1) : connaissant l'épaisseur réelle de l'échantillon, on en déduit :

$$f = \frac{W'}{W} = \frac{W' \cos \phi}{e_{tot} - 2L_V}, \quad (2.36)$$

que l'on peut remplacer dans l'équation (2.6) pour obtenir l'expression suivante :

$$\boxed{\phi = \arctan\left(\frac{W'}{e \cos \theta} - \tan \theta_L\right)}, \quad (2.37)$$

qui redonne l'équation (2.35) en prenant  $\theta = 0^\circ$ .

La valeur de  $f$  ne dépend pas de l'indice du liquide si  $\cos \phi \ll 1$ , ce qui est le cas dans nos expériences. L'incertitude relative sur le facteur  $f$  est donnée par :

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{\Delta W'}{W'} + \frac{\Delta(\cos \phi)}{\cos \phi} + \frac{\Delta(e_{tot} - 2L_V)}{e_{tot} - 2L_V}. \quad (2.38)$$

Ainsi :

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{\Delta W'}{W'} + \Delta(\cos \phi) + \frac{\Delta e_{tot} + 2\Delta L_V}{e_{tot} - 2L_V} \approx 0,08. \quad (2.39)$$

en estimant  $\Delta W'$  à  $5 \mu\text{m}$ ,  $\Delta(\cos \phi)$  à  $10^{-3}$ ,  $\Delta e_{tot}$  à  $10 \mu\text{m}$  et  $\Delta L_V$  à  $5 \mu\text{m}$ . Cette incertitude sur  $f$  est grande, et se répercute à la fois sur la valeur de l'angle de biais et de l'espacement interfibres. L'équation (2.37) nous donne :

$$\Delta \phi \leq \frac{\Delta f}{\cos \theta} + \Delta(\tan \theta_L). \quad (2.40)$$

Aux angles et indices utilisés,  $\Delta(\tan \theta_L) \approx 0,7\Delta n_L \approx 0,0014$ , et  $\Delta f/\cos \theta \approx 0,0435$ . On a donc finalement :

$$\boxed{\Delta \phi \leq 0,045 \text{ rad} \approx 2,6^\circ}. \quad (2.41)$$

Soit deux fibres de centre  $P_1(x_1, Y_1)$  et  $P_2(x_2, Y_2)$  sur l'image. Leur distance physique  $\lambda$  est :

$$\lambda = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (Y_1 - Y_2)^2 f^{-2}}, \quad (2.42)$$

d'où l'erreur systématique due à  $\Delta f$  :

$$\Delta\lambda = \frac{\Delta(\lambda^2)}{2\lambda} = \frac{\Delta f}{f} \frac{(Y_1 - Y_2)^2 f^{-2}}{\lambda}. \quad (2.43)$$

Si l'on moyenne sur toutes les orientations possibles, alors :

$$\left\langle \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \right\rangle = \frac{\Delta f}{2f} \approx 0,04. \quad (2.44)$$

L'erreur systématique due à une incertitude sur  $f$  ne dépasse pas 4% dans une mesure moyenne d'espacements. Elle ne dépasse pas 8% en tout état de cause.

N'oublions pas que nous calculons la variation de ces grandeurs par rapport à  $f$ , dont l'incertitude provient essentiellement de la mesure de l'épaisseur de l'échantillon. Si cette incertitude existe bel et bien, elle n'affecte pas les mesures différentielles, et nous pourrions observer des variations de l'espacement moyen de quelques pourcent, et des variations de l'angle de biais de l'ordre de  $0,5^\circ$ .

## 2.6.2 Correction du biais thermique

Les températures des deux blocs du four chaud sont contrôlées indépendamment (cf § 2.3). Il est donc possible de corriger l'angle de biais thermique en jouant sur les consignes de température de l'un des deux blocs. Le changement dans le champ de température occasionné par cette correction perturbe grandement le processus de solidification, aussi nous ne corrigeons pas le biais thermique une fois la solidification eutectique commencée. Des expériences témoins ont été menées pour nos alliages afin de déterminer à l'avance des consignes de température satisfaisantes (à 0.5 K près). Cela fonctionne bien pour  $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$ . La Figure 2.23 montre l'observation en vue de côté ( $\theta = 0^\circ$ ) du front de la Figure 2.22 après correction du biais thermique.

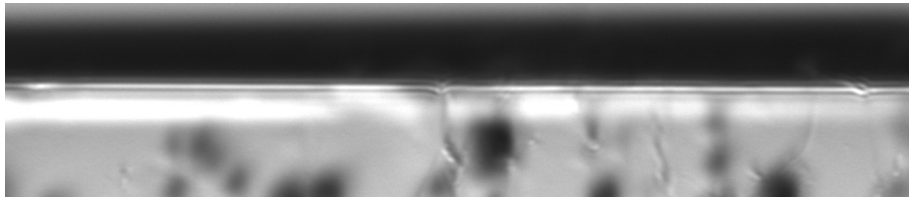


FIGURE 2.23 – Même front que la Figure 2.22 après correction du biais. La mise au point est sur le bord avant. Dimension horizontale :  $300 \mu\text{m}$ .

Dans le cas de l'alliage SCN-DC, comme la température eutectique est proche de la température ambiante, les conditions thermiques peuvent varier en fonction de la température du laboratoire, et de l'humidité (à cause de la condensation de gouttes d'eau sur le four froid). De plus, la durée des expériences est telle qu'on ne peut éviter des variations lentes des conditions thermiques (alternance jour-nuit). En pratique, on arrive à réduire la valeur absolue du biais à moins de  $2^\circ$ .

## 2.7 Caractérisation de l'alliage eutectique SCN-DC : mesure de la courbe de sous-refroidissement

Dans ce paragraphe, nous rapportons brièvement des expériences de solidification directionnelle en échantillons minces qui ont été effectuées par Akamatsu et coll. [54] pour caractériser l'alliage SCN-DC (Fig. 2.24).

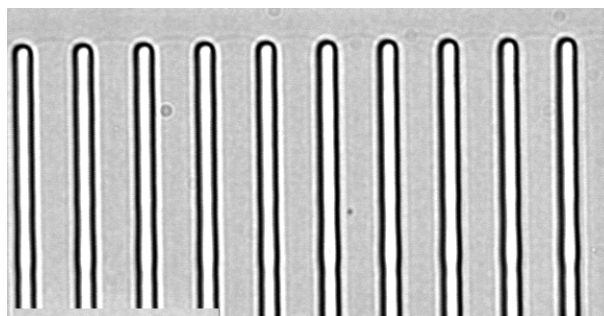


FIGURE 2.24 – Micrographie d'un front eutectique d'un échantillon mince de SCN-DC.  $V = 0,035 \mu\text{ms}^{-1}$ . Trait :  $50 \mu\text{m}$ . Les interfaces entre le succinonitrile et le liquide sont difficiles à distinguer à cause de la faible différence entre leurs indices optiques respectifs.

L'observation en temps réel de la solidification directionnelle d'un alliage transparent eutectique en échantillon mince permet de mesurer à la fois la forme du front eutectique et les sous-refroidissements relatifs avec une très grande précision, ce qui donne accès, notamment, à l'espacement  $\lambda_m$  de sous-refroidissement minimal [7]. La particularité de l'alliage SCN-DC est que la structure du front reste bidimensionnelle, même dans un échantillon d'épaisseur  $e \approx 10 \mu\text{m}$ . Cependant, l'erreur faite en supposant le front unidimensionnel reste petite par rapport aux autres sources d'incertitudes.

Le principe de la méthode est le suivant. On sélectionne, dans une expérience, une partie de l'interface où  $\lambda$  varie de part et d'autre de  $\lambda_m$  (cette modulation est suffisamment douce pour que le front soit quasi-stationnaire). On mesure la distribution de l'espacement  $\lambda(x)$  et l'enveloppe du front  $\zeta(x)$ , obtenue en moyennant la forme du front sur chaque paire de lamelles. On peut alors réunir les points obtenus sous la forme d'une fonction  $\zeta(\lambda)$ , en éliminant la variable d'espace  $x$ . On ajuste les résultats à la loi :

$$\zeta(\lambda) = \frac{\Delta T(\lambda)}{G} + z_E . \quad (2.45)$$

Dans le cas de l'alliage SCN-DC, on est gêné par le faible contraste des interfaces SCN-liquide. Nous avons simplement localisé la "pointe" (point le plus chaud) des calottes des lamelles SCN et DC. On extrait ainsi deux valeurs de  $\zeta$  par paire de lamelles, ce qui permet de remonter aux deux courbes de sous-refroidissement  $\Delta T_{SCN}(\lambda)$  et  $\Delta T_{DC}(\lambda)$ . Des informations supplémentaires sont donc contenues dans ce traitement. Afin de les extraire, il est possible d'utiliser le calcul de Jackson et Hunt "corrigé" (sans la simplification consistant à supposer égaux les sous-refroidissements des deux types de lamelles) [4, 55]. Ce faisant, on peut faire

varier les valeurs attribuées aux constantes physiques de l'alliage afin d'ajuster les deux courbes de sous-refroidissement aux données expérimentales. Ces paramètres sont les coefficients de Gibbs-Thomson  $a_{SCN}$  et  $a_{DC}$  des interfaces SCN-liquide et DC-liquide, respectivement, ainsi que les angles de contact aux lignes de trijonction  $\theta_{SCN}$  et  $\theta_{DC}$  correspondant aux interfaces SCN-liquide et DC-liquide (Figs. 2.25 et 2.26).

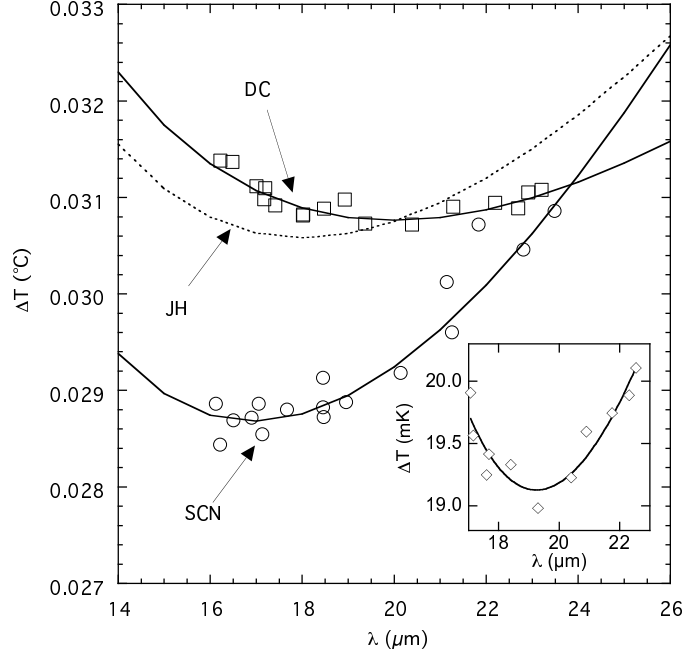


FIGURE 2.25 – Sous-refroidissement des pointes des lamelles de SCN et de DC en fonction de l'espacement  $\lambda$ . Courbes en trait fin : ajustements. Courbe en pointillés : sous-refroidissement de Jackson et Hunt pour les constantes physiques ajustées. Insert : sous-refroidissement moyen en fonction de l'espacement et ajustement correspondant [54].

$D$ ( $\mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )	$a_{SCN}$ ( $\mu\text{mK}$ )	$a_{DC}$ ( $\mu\text{mK}$ )	$\theta_{SCN}$ (degrés)	$\theta_{DC}$ (degrés)	$K_1$ Ks $\mu\text{m}$	$K_2$ ( $\mu\text{mK}$ )
167	0,0622*	0,1097	50,55	65	0,0283	0,275

FIGURE 2.26 – Valeurs des constantes physiques de l'alliage SCN-DC eutectique déduites par ajustement des équations de Jackson et Hunt corrigées aux valeurs données par les courbes  $\Delta T_{SCN}$  et  $\Delta T_{DC}$  [54]. La valeur \* est tirée de [56].

Par ailleurs, le coefficient de diffusion de la phase a pu être mesuré pour un front stable et un autre instable d'Eckhaus (cf § 1.2.2). Ces mesures ont été effectuées directement à partir de l'observation en temps réel des temps de relaxation ou d'amplification de très faibles modulations de l'espacement interlamellaire  $\lambda$ , en approximant l'évolution temporelle des coefficients de Fourier de ces modulations par des exponentielles. Pour  $\Lambda_0 \approx 1$ , le front est stable et le coefficient de diffusion de la phase  $D$  a été trouvé égal à  $0,18 \mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$ . Pour  $\Lambda_0 \approx 0,6$ , le front est instable

et  $\mathcal{D}$  a été trouvé égal à  $-0,01 \mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$ . En utilisant l'approche semi-empirique de [7], l'expression de  $\mathcal{D}$  est la suivante :

$$\mathcal{D} = \frac{V \Delta T_m^{JH}}{2G} (\Lambda_0 - \Lambda_0^{-1}) + AV\lambda_0\Lambda_0 . \quad (2.46)$$

A l'aide des deux mesures de  $\mathcal{D}$ , il est possible d'évaluer  $K_1 = 3,010^{-2} \text{Ks}\mu\text{m}^{-2}$ ,  $K_2 = 3,010^{-1} \text{K}\mu\text{m}$ , et donc  $K_2/K_1 = 9,96 \text{K}\mu\text{m}^3\text{s}^{-1}$ , et  $\Lambda_c = 0,64$  en accord avec les valeurs obtenues précédemment. La valeur de  $\lambda_m^2 V = K_1/K_2$  pour l'alliage SCN-DC à la concentration eutectique a été prise dans toute la suite égale à  $10,2 \mu\text{m}^3\text{s}^{-1}$ . Cette valeur est comparable à celles trouvées dans des eutectiques binaires métalliques, par exemple, Pb-Sn et Cd-Sn.

# Chapitre 3

## Stades initiaux de la solidification et contrôle des échantillons

### 3.1 Protocoles

La Figure 3.1 montre les étapes successives de protocoles expérimentaux typiques, dans les cas de  $CBr_4 - C_2Cl_6$  et de SCN-DC.

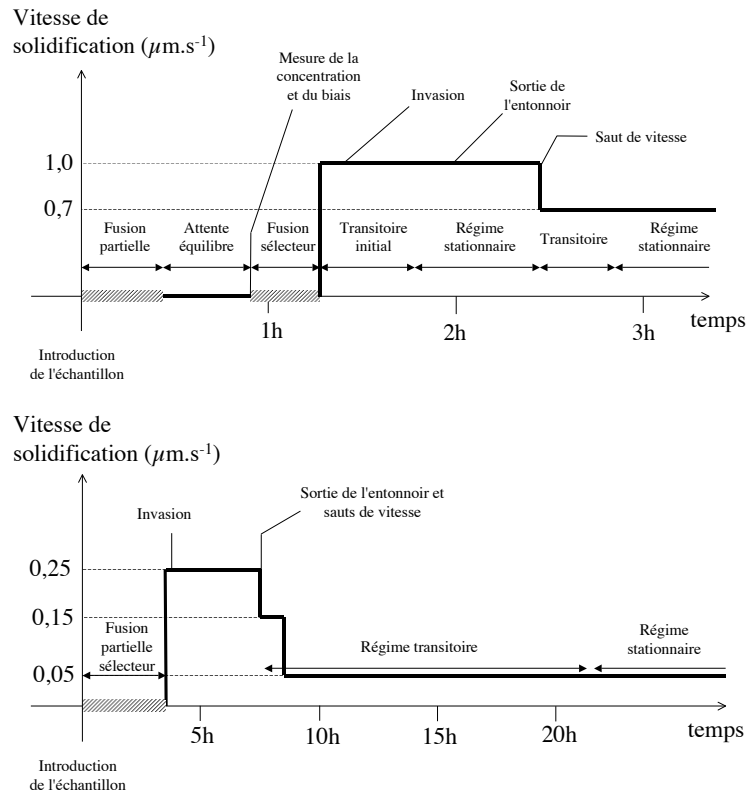


FIGURE 3.1 - Protocole typique d'une expérience de solidification pour l'alliage  $CBr_4 - C_2Cl_6$  (en haut) et SCN-DC (en bas). Les temps de solidification sont très différents dans les deux cas



Une série d'étapes, appelée "stades initiaux", précède la mise en place d'un régime stationnaire à  $V$  constante. La première étape consiste à introduire l'échantillon dans le gradient thermique alors que l'alliage est solide (à température ambiante), ce qui entraîne sa fusion partielle. Elle peut aussi consister à repousser vers le chaud, sans le sortir du dispositif, un échantillon qui vient d'être solidifié. Dans tous les cas, nous appellerons "talon" la partie non fondue de l'échantillon qui subsiste du côté froid du dispositif. La seconde étape consiste à laisser la partie liquide du système s'homogénéiser à l'arrêt ( $V = 0$ ). Ensuite commence la solidification, dont nous détaillerons les étapes plus tard.

### 3.2 Mesure de la concentration

On peut mesurer *in situ* la concentration  $C_\infty$  du liquide à la fin de l'étape d'homogénéisation à l'arrêt en observant la structure du solide en vue de côté (Fig. 3.2). Trois régions distinctes sont visibles le long de  $z$ , dans l'ordre des températures décroissantes : le liquide, une bande solide monophasée de la phase en excès (ici  $\alpha$ ), et le talon biphasé hérité de l'histoire antérieure de l'échantillon. L'estimation de  $C_\infty$  se fait à partir de la mesure de l'extension  $\delta z$  de la bande monophasée, en utilisant la relation d'équilibre (Fig. 3.3)

$$C_\infty = C_E + \frac{G \delta z}{m_\sigma} = C_E + \frac{T_{liq} - T_E}{m_\sigma}. \quad (3.1)$$

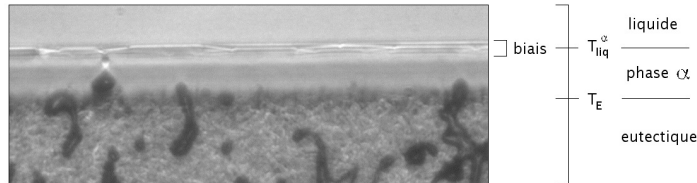


FIGURE 3.2 – Échantillon de  $CBr_4 - C_2Cl_6$  hypoeutectique à l'arrêt depuis 30 min, en vue de côté. Les lignes claires sur l'interface solide-liquide sont des joints de grains visibles à cause du biais thermique. Les taches sombres sont des inclusions gazeuses en cours de migration. Dimension horizontale  $440 \mu\text{m}$ .

L'écart entre  $C_\infty$  et la concentration nominale de l'alliage  $C_0$ , correspondant aussi à un écart entre la fraction de phase  $\eta$  et sa valeur nominale  $\eta_0$ , peut être important dans les échantillons de  $CBr_4 - C_2Cl_6$  en raison de l'étroitesse du plateau eutectique (erreurs de pesée) et, surtout, à cause de l'évaporation préférentielle de  $C_2Cl_6$  (on trouve presque toujours  $C_\infty < C_0$ ). Cet écart est nettement plus réduit dans les échantillons de SCN-DC (Figs. 3.4 et 3.5). Lorsqu'un échantillon est de concentration très proche de  $C_E$ , il est naturellement difficile d'identifier la phase en excès (Fig. 3.4).

Lors de cette mesure de concentration, on peut notamment repérer la migration des inclusions gazeuses et des gouttelettes de liquide piégées dans le solide qui se

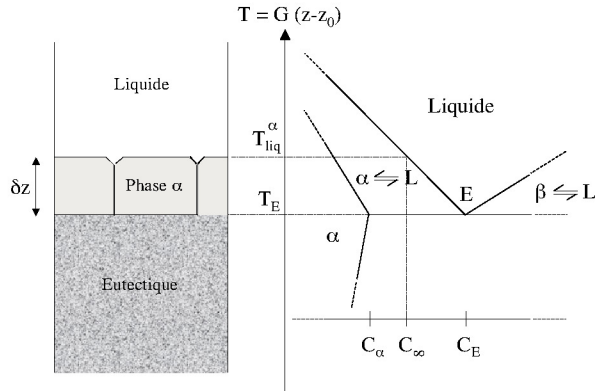


FIGURE 3.3 – Schéma d'un échantillon hypoeutectique homogénéisé à l'arrêt. Deux joints de grains, mouillés par le liquide, sont représentés dans la couche monophasée .

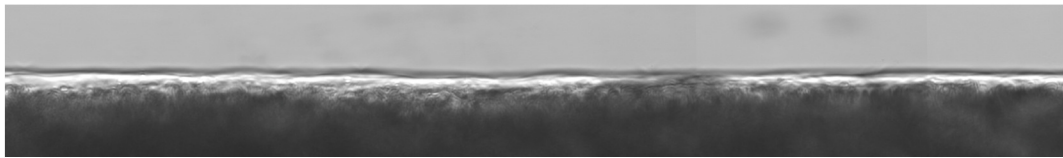


FIGURE 3.4 – Echantillon de SCN-DC eutectique ( $\eta_0 \approx 0,235$ ) à l'arrêt depuis 1 heure ( $\theta = 0^\circ$ ) en vue de côté. Une mince bande monophasée est en cours de formation. Dimension horizontale : 1,2 mm.

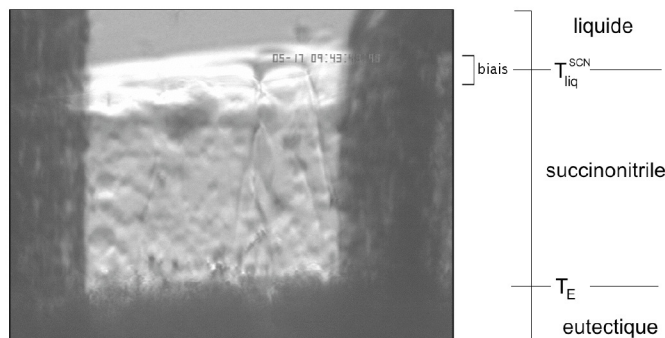


FIGURE 3.5 – Mesure de la concentration d'un alliage SCN-DC hypoeutectique à l'arrêt depuis 15 heures,  $\eta_0 = 0,200$ ,  $\eta_{mes} = 0,202$ ,  $\theta = 0^\circ$ . On peut distinguer, dans le solide, des inclusions liquides qui migrent vers la partie chaude de l'échantillon. Les bandes sombres verticales à gauche et à droite sont les parties gauche et droite du sélecteur en mylar. Dimension horizontale du sélecteur 250  $\mu\text{m}$ .

déplacent vers les températures chaudes [57, 58]. Les taches noires dans le solide de la Figure 3.2 correspondent aux bulles de gaz, les nombreux cercles transparents de la Figure 3.5 apparaissant dans le succinonitrile sont des gouttes de liquide. Dans le cas d'un alliage SCN-DC hypoeutectique (Fig. 3.5), nous avons pu mesurer la taille typique de ces gouttelettes ( $50 \mu\text{m}$ ) et leur vitesse ( $0,065 \pm 0,005 \mu\text{ms}^{-1}$ ). La migration des gouttelettes est due au gradient de concentration du liquide qu'elle contient, imposé par le diagramme de phase (Fig. 3.6) :

$$\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{G}{m_\sigma} . \quad (3.2)$$

Ce gradient impose un flux de matière, qui s'écrit au niveau de l'interface liquide-solide de la gouttelette de la façon suivante :

$$D \frac{\partial C}{\partial z} = (C_S - C_L) V , \quad (3.3)$$

où  $V$ , la vitesse de propagation de l'interface le long du gradient thermique, permet d'évaluer la vitesse de migration des gouttelettes. Les deux équations précédentes permettent d'extraire :

$$V = \frac{D G}{m_\sigma \Delta C} . \quad (3.4)$$

Dans le cas de notre alliage de SCN-DC hypoeutectique, l'équation (3.4) conduit à une estimation du coefficient de diffusion  $D \approx 78 \mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$  ( $G = 8.10^{-3} \text{K}\mu\text{m}^{-1}$ ;  $\Delta C = 0,11$ ;  $m_\sigma = 82 \text{Kmol}^{-1}$ ). Cette valeur est en bon accord avec l'estimation du § 2.7.

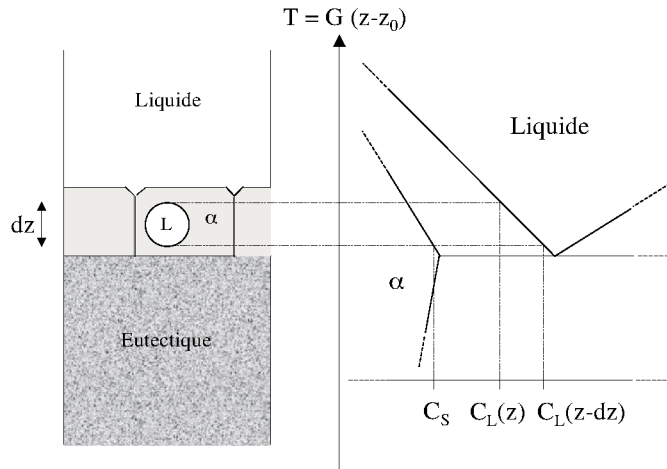


FIGURE 3.6 – Structure de la Fig. 3.3 traversée par une goutte liquide ( $L$ ) migrant vers l'interface. On constate l'existence d'un gradient de concentration dans la goutte.

Durant l'étape d'homogénéisation à l'arrêt, on peut également évaluer, et corriger, le biais thermique comme précisé au § 2.6.1.

### 3.3 Transitoire initial et invasions

Après fusion partielle de l'alliage jusqu'au canal sélecteur, on impose un saut de vitesse directement de l'arrêt à la vitesse  $V$ . Le front recule alors dans le repère du laboratoire durant un transitoire correspondant à l'ajustement du champ de température (recul thermique) et à la redistribution du soluté. La redistribution du soluté dans le liquide impose une diminution de la température  $T_i$  de l'interface  $\alpha$ -liquide. Pendant ce temps, la phase manquante croît à partir du talon en migrant le long des canaux liquides qui courent le long des lignes de raccord entre joints de grains et parois [5]. Quand  $T_i$  devient égale à  $T_E$ , la phase manquante peut alors émerger au front. On observe à ce moment un phénomène d'invasion latérale du front par la phase manquante.

*Alliages  $CBr_4 - C_2Cl_6$*

Les Figures 3.7 et 3.8 montrent deux exemples d'invasion dans des alliages hypo- et hypereutectiques de  $CBr_4-C_2Cl_6$ . Dans ces observations, la forme de la "langue" d'invasion de la phase manquante est très semblable à celle d'une dendrite, avec ses branches secondaires. La phase en excès sous-jacente croît entre ces branches pour former ensuite la structure eutectique. Ce processus d'invasion tridimensionnel est observé ici pour la première fois. Il n'avait été observé auparavant qu'en échantillons minces [5].

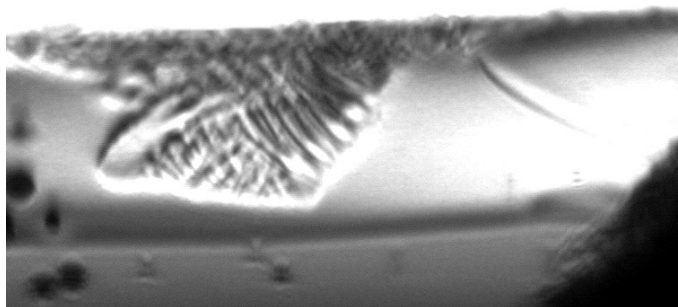


FIGURE 3.7 – Invasion d'un front  $\alpha$  par une dendrite de surface de la phase manquante  $\beta$ , alliage  $CBr_4 - C_2Cl_6$ ,  $\eta = 0,25$ ,  $V = 1,0 \mu\text{ms}^{-1}$ , dimension horizontale  $440 \mu\text{m}$ ,  $\theta = 50^\circ$

Dans le cas de la Figure 3.8, le talon est constitué d'une structure eutectique lamellaire obtenue à  $V = 0,5 \mu\text{ms}^{-1}$ . Durant un arrêt de la solidification de 4 min, la structure eutectique s'est "colmatée", c'est-à-dire qu'une bande de la phase  $\beta$  s'est reformée. On observe l'invasion après un redémarrage à  $V = 1,0 \mu\text{ms}^{-1}$ . Lorsque la phase  $\alpha$  envahit le front monophasé, on voit encore en transparence la structure eutectique solidifiée auparavant. On arrive malgré cela à distinguer les détails de l'invasion, y compris les branchements des dendrites de surface (de phase  $\alpha$ ). On peut mesurer les vitesses de propagation des dendrites de surface :  $7 \mu\text{ms}^{-1}$  pour la première dendrite progressant le long du verre, et plus de  $20 \mu\text{ms}^{-1}$  pour les dendrites suivantes.

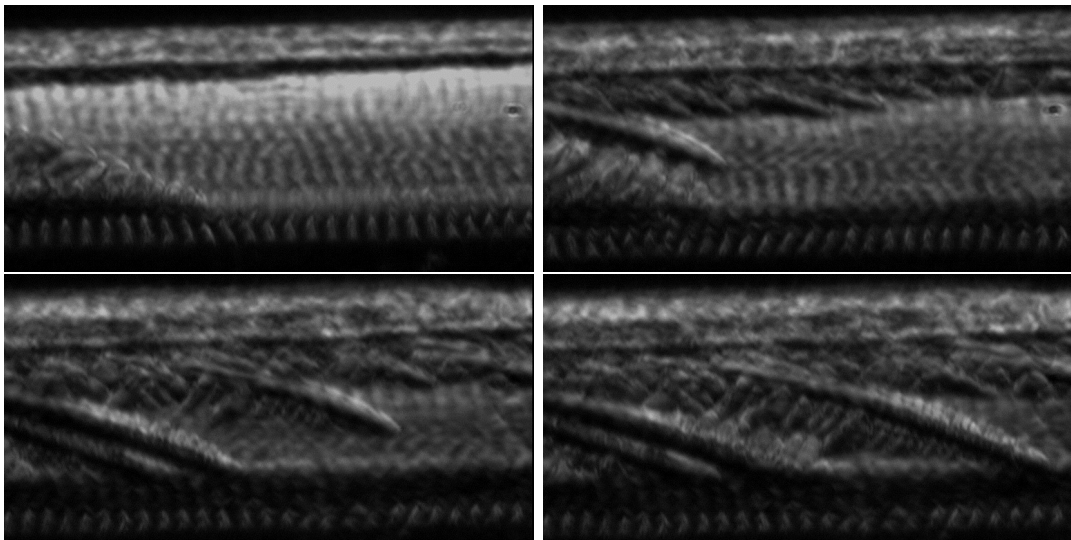
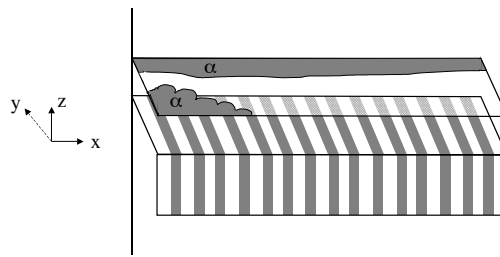


FIGURE 3.8 - Invasion par la phase  $\alpha$  d'un front de la phase en excès  $\beta$ . Alliage hypereutectique  $CBr_4 - C_2Cl_6$ ,  $\eta = 0,37$ ,  $V = 1,0 \mu\text{ms}^{-1}$ ,  $\theta = 40^\circ$ . On voit en transparence la structure eutectique lamellaire du talon. Temps après départ (de gauche à droite et de haut en bas) : 103s, 138s, 152s, 155s. Dimension horizontale : 440  $\mu\text{m}$ . Images non redimensionnées.

### *Alliages SCN-DC*

La Figure 3.9 montre un exemple d'invasion dans un échantillon de SCN-DC. Comme dans la Figure 3.8, la structure eutectique du talon est visible en transparence. L'invasion se produit directement sous forme biphasée. La vitesse de propagation de l'invasion est d'environ  $2 \mu\text{ms}^{-1}$ .

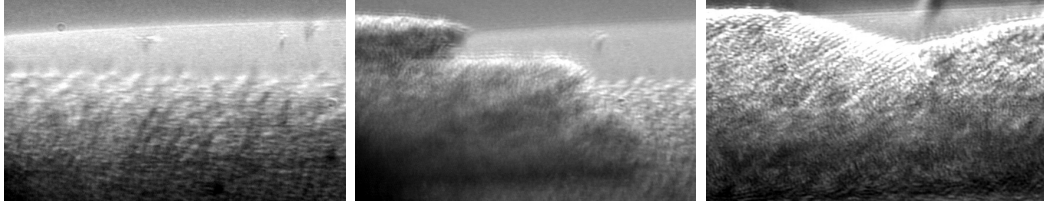


FIGURE 3.9 – Invasion par la phase DC d'un front monophasé SCN.  $\theta = 40^\circ$ . De gauche à droite : situation avant invasion (la structure eutectique du talon est visible en transparence) ; 4 min après début de l'invasion ; 7 min après invasion. Dimensions horizontales :  $330 \mu\text{m}$ .

## 3.4 Grains eutectiques

Le processus d'invasion est tel que la phase initialement manquante est monocristalline tout le long du front, à moins que deux ou plusieurs invasions aient eu lieu simultanément. La phase en excès a une structure de grains identique avant et après invasion.

On appelle "grain eutectique" une région du solide biphasé homogène du point de vue cristallographique (constituée de deux monocristaux de  $\alpha$  et  $\beta$  imbriqués). La structure de grains eutectiques est importante à cause des effets d'anisotropie. Ces effets viennent de l'anisotropie des tensions de surface solide-liquide et solide-solide. L'anisotropie solide-liquide est très faible (matériaux non-facettés) et n'a, d'après ce que l'on sait, qu'une faible influence sur la dynamique de solidification eutectique. En revanche, la tension de surface  $\alpha$ - $\beta$ , notée  $\gamma_{\alpha\beta}$ , qui apparaît dans l'équation d'équilibre aux lignes de trijonction, peut être très anisotrope. On distingue en pratique deux types de grains eutectiques. Dans les grains dits "accrochés", la direction des lamelles est imposée par l'anisotropie, par exemple à proximité d'un minimum singulier de  $\gamma_{\alpha\beta}$  [3] (voir Fig. 3.10 ci-dessous et Fig. 6.4 plus loin). Les autres grains, faiblement anisotropes, sont dits "flottants". Dans ces grains, l'anisotropie n'a pour effet que de briser légèrement la symétrie de la structure, sans effet notable sur la dynamique d'ensemble, sauf au voisinage des joints de grains eutectiques.

Les grains accrochés sont fréquents dans  $\text{CBr}_4$ - $\text{C}_2\text{Cl}_6$ . La Figure 3.10 en montre un exemple. Comme on est à la proximité d'un minimum de  $\gamma_{\alpha\beta}$ , les angles de Young sont petits, et la courbure du front à l'échelle de  $\lambda$  est beaucoup plus faible que dans les grains eutectiques flottants. Ceci a pour effet de diminuer la courbure moyenne des lamelles, donc le contraste topographique (cf § 2.5). La différence d'indice optique entre les deux phases solides de l'alliage  $\text{CBr}_4$ - $\text{C}_2\text{Cl}_6$  est faible : la structure eutectique du grain accroché de la Figure 3.10a est presque transparente. Les lignes

verticales noires diffuses proviennent de la texture du joint de grains entre le grain accroché et le grain flottant de la partie supérieure de l'image. On peut voir Figure 3.10b que les lamelles accrochées ne sont pas perpendiculaires, mais parallèles aux plaques de verre.

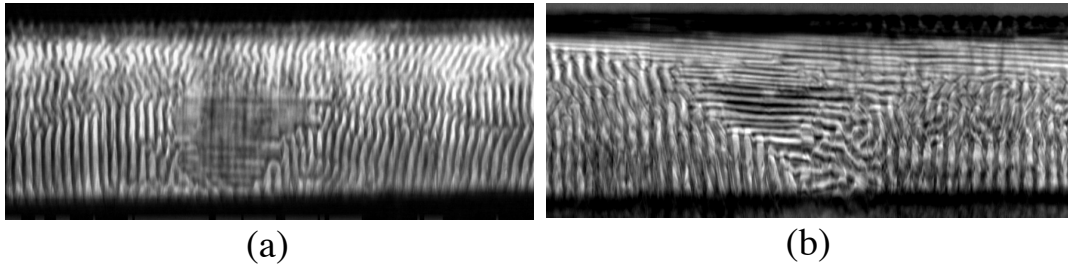


FIGURE 3.10 - Front eutectique lamellaire multigrain ( $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$  ;  $\eta = 0,37$  ;  $\theta = 40^\circ$ ). a) un grain accroché au centre de la micrographie apparaît transparent ( $V = 0,5\mu\text{ms}^{-1}$ ). b) le grain accroché s'est étendu (l'éclairage a changé et révèle la structure lamellaire longitudinale dudit grain ;  $V = 0,25\mu\text{ms}^{-1}$ ). Dimension horizontale : 1mm.

Dans nos expériences, nous cherchons à réduire le plus possible les effets d'anisotropie, donc à éliminer les grains eutectiques accrochés. Pour cette raison, nous utilisons un sélecteur de grains en forme d'entonnoir. Le fin canal sélecteur, dont la taille est limitée à quelques dizaines de microns, est situé dans la partie la plus froide de l'échantillon. La taille caractéristique d'un grain est de  $100\mu\text{m}$ . On peut voir sur la Fig. 3.11 que, pour des raisons mal connues, la sélection n'est pas aussi efficace dans la direction  $x$  et dans la direction  $y$ . En pratique, on observe souvent la persistance de joints de grains parallèles aux plaques de verre.

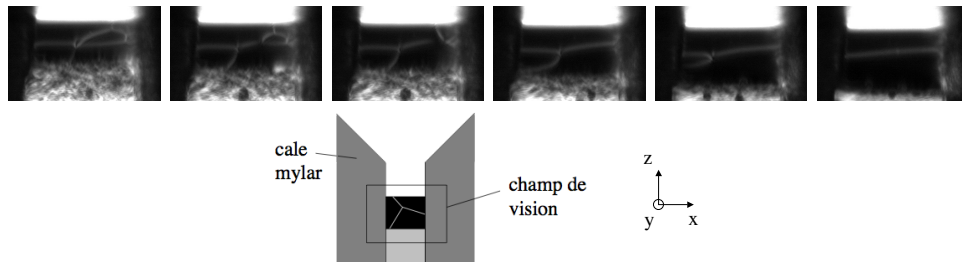


FIGURE 3.11 - Fonctionnement du canal sélecteur ( $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$  ;  $\eta = 0,17$  ;  $V = 0,7\mu\text{ms}^{-1}$  ;  $\theta = 50^\circ$ ). Temps après départ (de gauche à droite) : 210s, 236s, 239s, 262s, 303s, 329s. Dimension horizontale du sélecteur :  $180\mu\text{m}$ . Images non redimensionnées. Le contraste est tel que le liquide est brillant, ainsi que les joints de grains et le talon eutectique ; l'interface  $\alpha$ -liquide est sombre. L'invasion n'a pas encore eu lieu. Un joint de grains parallèle aux plaques de verre subsiste dans la dernière image.

### 3.5 Structures eutectiques fibreuses types

Après extension latérale des grains dans l'entonnoir, on obtient une structure eutectique d'une largeur de 5 mm. Les Figures 3.12 et 3.13 montrent des structures eutectiques fibreuses obtenues par solidification d'un alliage de SCN-DC, respectivement avec et sans utilisation du sélecteur. Les images montrées sont des mosaïques, ou "panoramas", obtenues par raccordement des micrographies entre elles. Les fibres de camphre forment des taches brillantes, d'intensité parfois variable d'une fibre à l'autre (cf Fig. 4.7). La matrice de succinonitrile est sombre. On ne voit pas la structure du solide sous-jacent. Le nombre de fibres est de plusieurs milliers. Leur arrangement, complexe, sera discuté au § 4.2. Les joints de grains de la matrice SCN sont rendus visibles par une décoration par des fibres de camphre séparées entre elles d'une distance nettement inférieure (de typiquement 30 %) à la valeur moyenne de  $\lambda$ . On observe la présence de nombreux grains eutectiques dans un échantillon sans sélecteur (Fig. 3.12). La Figure 3.13 montre l'efficacité du sélecteur (on ne distingue que trois joints de grains).

### 3.6 Sauts de vitesse

La dynamique des fronts eutectiques fibreux dépend des paramètres  $V$ ,  $G$ ,  $\eta$  et  $\lambda$ . La vitesse de solidification  $V$  est le seul paramètre de contrôle du système sur lequel l'expérimentateur peut jouer en temps réel,  $G$  et  $\eta$  étant fixés. La distribution de  $\lambda$  dépend de la dynamique du système. La stabilité d'une structure est sondée en faisant des sauts de vitesse, vers le haut ou vers le bas, et en observant les instabilités morphologiques associées. Notons qu'à la différence des échantillons minces, on ne peut pas imposer à l'espacement moyen de rester constant (ceci parce que l'instabilité de branchement n'est pas bloquée ; cf § 5).

A un saut de vitesse  $V_1 \rightarrow V_2$  est associé un transitoire de redistribution de soluté que l'on peut décrire approximativement comme suit [59]. On considère un alliage de concentration moyenne  $C_\infty \neq C_E$ . Le front (plan) est à la température  $T_i \approx T_E$ . En régime stationnaire, on sait que la concentration dans le liquide à l'interface  $C_i$  est, en moyenne le long de  $x$ , très proche de  $C_E$ , la concentration dans le liquide pour  $z \rightarrow +\infty$  est  $C_\infty$ , et la concentration moyenne dans le solide à l'interface est  $C_S = C_\infty = C_E + (\eta_\infty - \eta_E)\Delta C_E$ . Lors du saut de vitesse, on peut toujours supposer  $T_i \approx T_E$  et  $C_i \approx C_E$ . En revanche,  $C_S$  doit varier. L'équation de conservation de la matière à l'interface s'écrit avant le saut :

$$D \frac{\partial C}{\partial z} = -V_1 (C_E - C_\infty) = V_1 \Delta C_E (\eta_\infty - \eta_E). \quad (3.5)$$

Juste après le saut, on a :

$$D \frac{\partial C}{\partial z} = -V_2 (C_E - C_S) = V_2 \Delta C_E (\eta_2 - \eta_E). \quad (3.6)$$

La continuité temporelle de  $\overrightarrow{\nabla C}$  au moment du saut de vitesse impose que :

$$(\eta_\infty - \eta_E) V_1 = (\eta_2 - \eta_E) V_2, \quad (3.7)$$



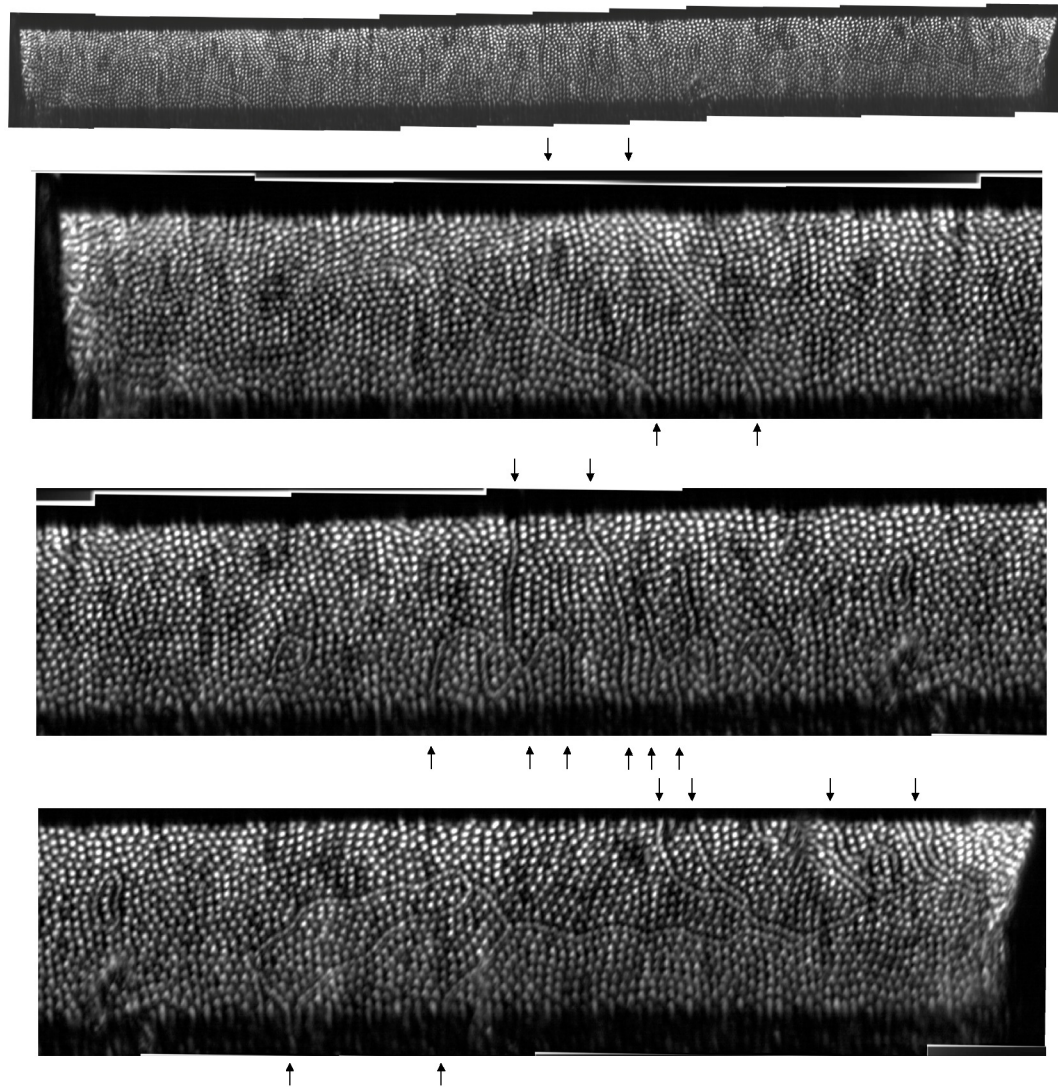


FIGURE 3.12 - Panorama (raccordement de 15 micrographies) d'un front fibreux, alliage SCN-DC eutectique ( $V = 0,035 \mu\text{ms}^{-1}$ ). Vue d'ensemble (en haut), et en trois parties (chacune large de 1,7 mm). Solidification à vitesse constante depuis 21h, sans sélection de grains. Les flèches signalent l'emplacement des intersections des joints de grains avec les plaques de verre.

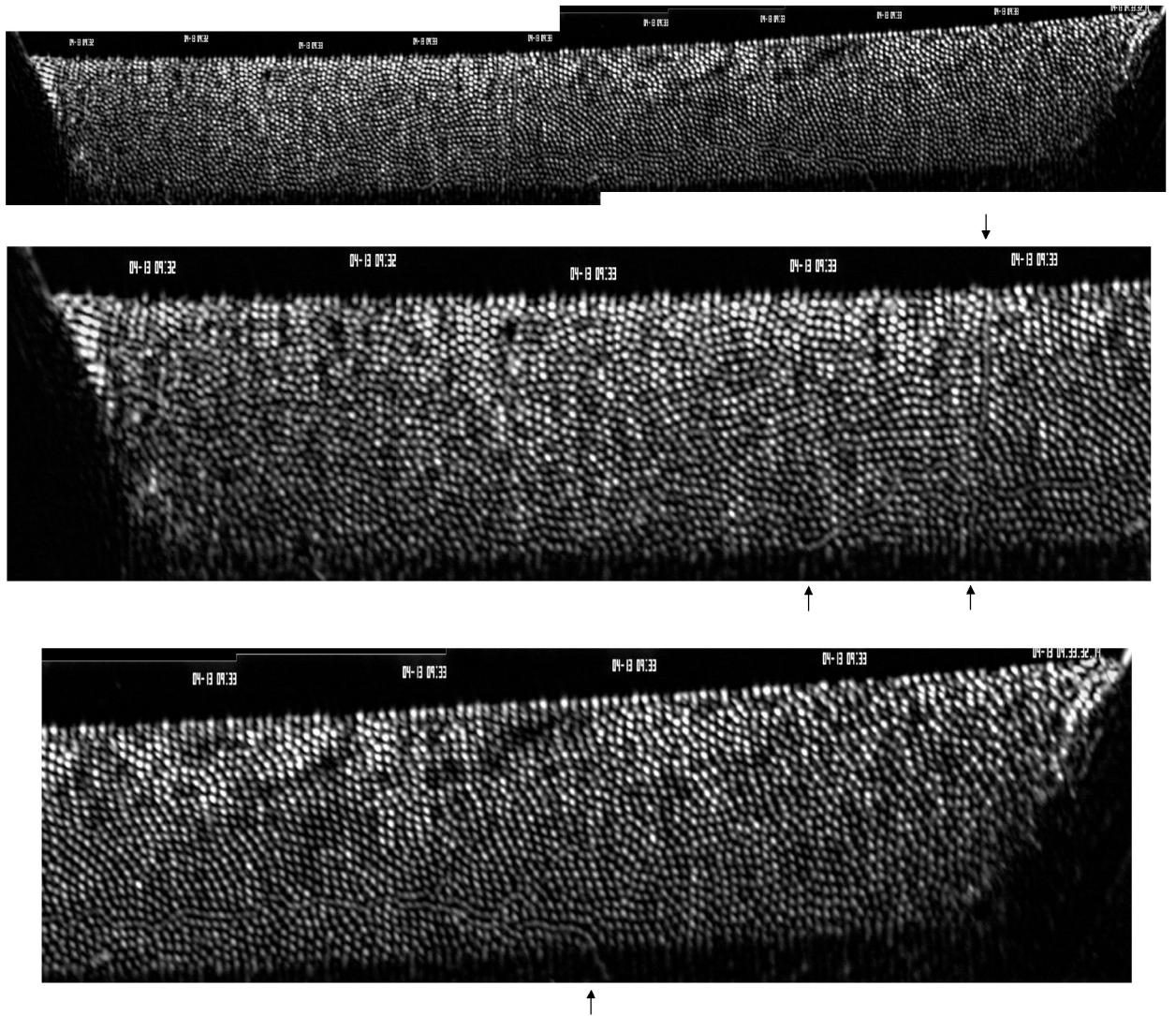


FIGURE 3.13 – Panorama (raccordement de 10 micrographies) d'un front fibreux, alliage SCN-DC ( $V = 0,035 \mu\text{ms}^{-1}$ ). Vue d'ensemble (en haut), et en deux parties (chacune large de 1,7 mm). Solidification à vitesse constante depuis 16h après sélection de grains. Les emplacements des intersections des trois seuls joints de grains restants avec les plaques de verre sont signalés par les flèches. Le front eutectique se trouve encore dans l'entonnoir.

où  $\eta_2$  est la fraction de phase immédiatement après le saut, en supposant que la vitesse du front s'adapte de façon immédiate. Cette relation dit que la concentration s'écarte (se rapproche) du point eutectique quand on diminue (augmente)  $V$ .

Dans le même temps, la longueur de diffusion  $l_d = D/V$  est modifiée par ce saut, et donc la dépendance en  $z$  à grande échelle du champ de concentration et la position du front sont réajustées. Le temps caractéristique de ce transitoire correspond en ordre de grandeur à la durée de solidification à  $V_2$  de la longueur  $l_{d_1}$  :

$$\tau_{v_1 \rightarrow v_2} = \frac{D}{V_1 V_2}. \quad (3.8)$$

La Figure 3.14 montre un exemple de variation de la position du front en fonction du temps, avec un bon accord entre les temps caractéristiques de transitoire mesurés et calculés. Notons que la largeur apparente de l'interface reste constante au cours du transitoire, ce qui indique que le biais ne varie pas.

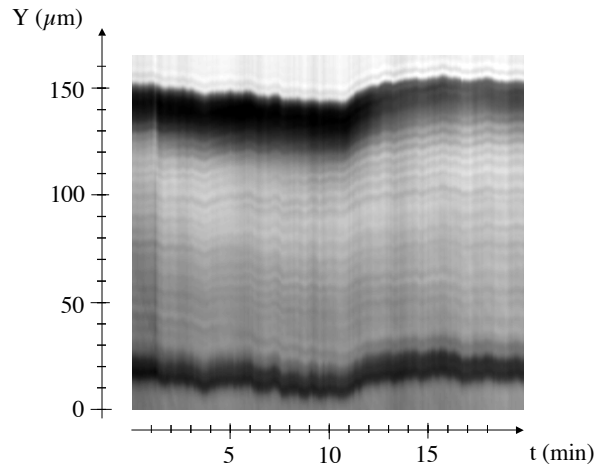


FIGURE 3.14 – Diagramme spatio-temporel d'une ligne parallèle à  $Y$  (ordonnée) au cours d'un saut de vitesse vers le bas. Image non redimensionnée. Alliage  $CBr_4 - C_2Cl_6$  :  $\eta = 0,35$ ,  $V_1 = 0,74 \mu\text{ms}^{-1}$ ,  $V_2 = 0,50 \mu\text{ms}^{-1}$ ,  $\theta = 40^\circ$ . Saut appliqué à  $t = 11 \text{ min}$ . Le temps caractéristique de transitoire calculé est de  $22,5 \text{ min}$ . Avant le saut de vitesse, le front recule (selon l'axe  $z$ ) à  $0,01 \mu\text{ms}^{-1}$  sous l'effet de l'accumulation progressive d'impuretés.

Si l'on fait un saut de vitesse trop important vers le bas, typiquement  $V \rightarrow V/3$ , la concentration se rapproche suffisamment du bord du plateau eutectique (la fraction de la phase en fibre devient très petite) pour déstabiliser la structure fibreuse au point que la phase en excès colmate le front eutectique (une bande monophasée se reforme) : il doit alors y avoir réinvasion pour obtenir à nouveau un front eutectique (Fig. 3.15).

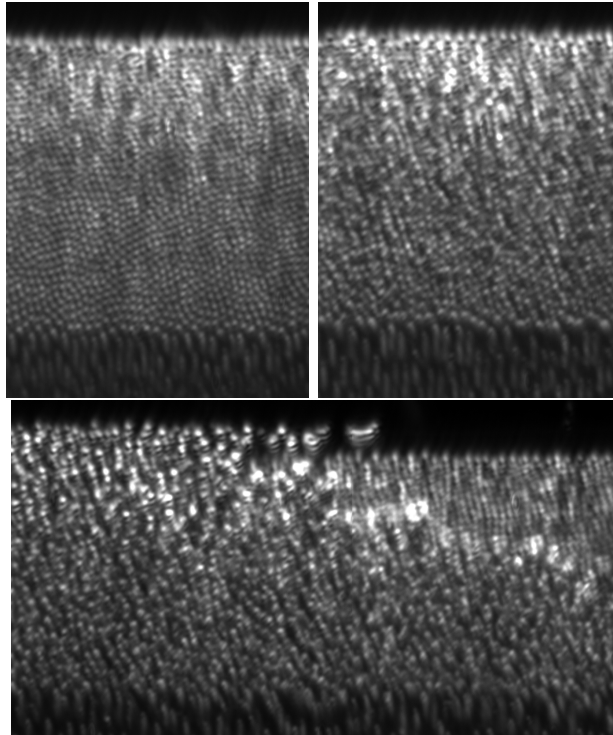


FIGURE 3.15 - Colmatage et réinvasion d'un front eutectique fibreux après deux sauts de vitesse successifs vers le bas. Alliage SCN-DC ;  $\eta = 0,23$  ;  $V_1 = 0,07 \mu\text{ms}^{-1}$  ;  $V_2 = 0,035 \mu\text{ms}^{-1}$  ;  $V_3 = 0,017 \mu\text{ms}^{-1}$ . La première micrographie (en haut à gauche) est prise juste avant le saut vers  $V_3$  ( $t = 0$ ). Deuxième image :  $t = 24 \text{ min}$  ; de nombreuses fibres sont éliminées. Troisième image :  $t = 47 \text{ min}$  ; réinvasion après colmatage. Dimensions horizontales des micrographies : en haut :  $400 \mu\text{m}$  ; en bas :  $885 \mu\text{m}$ .

## 3.7 Imperfections du système

### 3.7.1 Convection

La convection est inévitable dans les échantillons massifs, mais son intensité peut varier considérablement en fonction des conditions expérimentales. Notre dispositif est en configuration minimale vis-à-vis de la convection thermique, mais une convection thermo-solutale est toujours possible. C'est le cas des échantillons hypoeutectiques de  $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$ , puisque l'espèce rejetée dans le liquide ( $\text{C}_2\text{Cl}_6$ ) est moins dense que le liquide homogène (Fig. 3.16). Les poussières présentes dans le liquide permettent de visualiser les rouleaux *via* leurs trajectoires. On observe deux rouleaux contrarotatifs symétriques par rapport au milieu de l'échantillon. Les vitesses correspondantes sont de l'ordre de  $10 \mu\text{ms}^{-1}$ . La plupart des expériences de solidification d'alliages  $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$  analysées dans ce travail ont été réalisées avec des alliages hypereutectiques pour éviter cet effet. Il est aussi possible qu'un effet thermosolutal soit à l'origine de la convection, plus faible que dans  $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$ , observée dans des échantillons de  $\text{SCN-DC}$  (Fig. 3.17). En principe, la convection s'accompagne d'une déformation des isothermes (donc du front eutectique). En pratique, cette déformation est restée très faible dans la plupart de nos expériences.

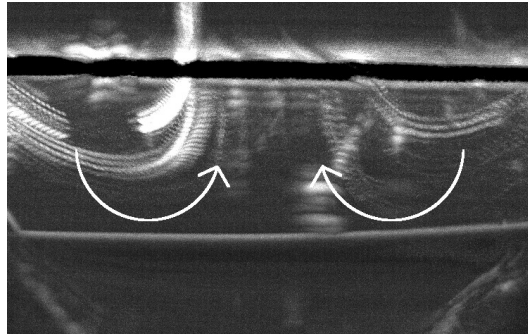


FIGURE 3.16 – Convection thermosolutale au-dessus d'un front monophasé à l'entrée de l'entonnoir. Alliage  $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$  très hypoeutectique ( $\eta = 0,17$ ).  $V = 0,5 \mu\text{ms}^{-1}$ . Vue oblique. Visualisation de trajectoires de poussières dans le liquide. Acquisition à 2 Hz. On remarque deux rouleaux contrarotatifs symétriques par rapport au milieu de l'échantillon. Les vitesses d'écoulement sont de l'ordre de  $10 \mu\text{ms}^{-1}$ . Les flèches blanches donnent le sens des trajectoires. Durée totale : 40s. Dimension horizontale :  $430 \mu\text{m}$ .

D'autres sources de convection dans le liquide sont possible. En particulier, s'il y a une grosse bulle de vapeur en haut de l'échantillon, une convection de type Marangoni est observée, qui peut s'étendre jusqu'au front. (Fig. 3.18). Près de l'interface liquide-gaz, les vitesses sont bien plus élevées, de l'ordre de  $1 \text{mm.s}^{-1}$ .

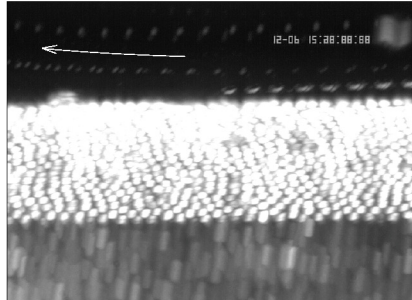


FIGURE 3.17 – Convection thermosolutale au-dessus d'un front eutectique. Alliage SCN-DC eutectique.  $V = 0,035 \mu\text{ms}^{-1}$ . Vue oblique. Visualisation de trajectoires de poussières dans le liquide. Acquisition à 8 Hz. Deux poussières plus grosses ont des trajectoires différentes : l'une d'elles est poussée par le front et reste immobile dans le référentiel du laboratoire, l'autre est collée au verre et est advectée à la vitesse  $V$  dans le référentiel du laboratoire. Les vitesses sont de l'ordre de  $3 \mu\text{ms}^{-1}$ . Durée totale : 10 min. Dimension horizontale :  $440 \mu\text{m}$ .

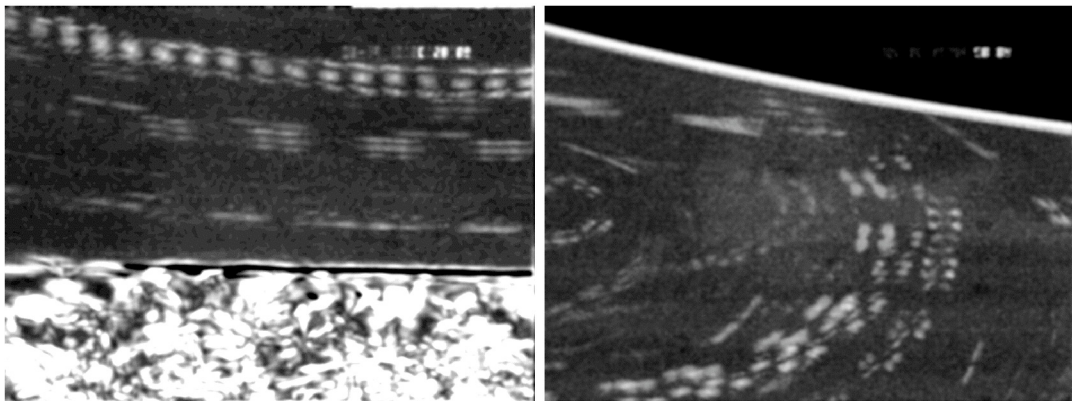


FIGURE 3.18 – Convection Marangoni due à la présence d'une grande bulle au-dessus d'un front monophasé de  $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$  à l'arrêt. Vue de côté. Visualisation de trajectoires de poussières. Acquisition à 10 Hz. Les vitesses d'écoulement sont de l'ordre de  $1 \text{mms}^{-1}$ . Image de gauche : trajectoires au-dessus du front. Image de droite : trajectoires juste au-dessous de la paroi de la bulle (ligne claire épaisse). Dimensions horizontales :  $440 \mu\text{m}$ .

### 3.7.2 Effets d'impuretés

Nous observons dans nos échantillons, spécialement dans  $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$ , des effets clairement attribuables à des impuretés résiduelles. Ces effets s'accroissent au cours de la solidification, parce que les impuretés rejetées par le solide s'accumulent dans le liquide ou parce que l'alliage se dégrade lentement. La Figure 3.19 montre le panorama d'un front eutectique d'un alliage de  $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$ , après avoir solidifié une longueur de 2 cm. Le front est déformé par rapport à l'isotherme  $T = T_E$ , signe de la présence d'impuretés résiduelles. Le fait que la déformation ait une longueur caractéristique grande est probablement dû à un couplage avec la convection.

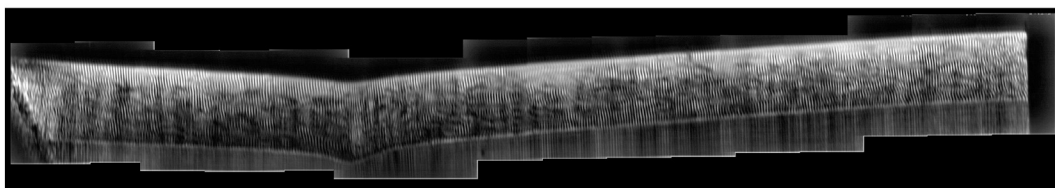


FIGURE 3.19 - Effet d'impuretés dans un alliage de  $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$ , après 6 heures de solidification,  $V = 1,0 \mu\text{ms}^{-1}$ ,  $\eta = 0,36$ ,  $\theta = 50^\circ$ , dimension horizontale 5,4 mm. Le redimensionnement de l'image exagère la déformation du front.

Les impuretés résiduelles majoritaires sont gazeuses. Elles peuvent précipiter dans le solide sous forme d'inclusions (ou bulles). Les bulles migrent le long de l'axe du gradient thermique [57]. La taille typique des bulles est de  $30 \mu\text{m}$ , et leur vitesse typique  $1,5 \mu\text{ms}^{-1}$ . Comme cette vitesse typique est supérieure à la vitesse de solidification, certaines atteignent le front au cours de l'expérience. Le passage de ces bulles perturbe la solidification, comme le montre la Figure 3.20. Les échantillons de SCN-DC ne présentent pas une quantité de bulles importante, contrairement à  $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$ . En effet, ce dernier présente une transition solide-solide au-dessus de la température ambiante qui crée une grande densité de bulles dans l'échantillon lors de la trempe suivant le remplissage à l'état liquide.

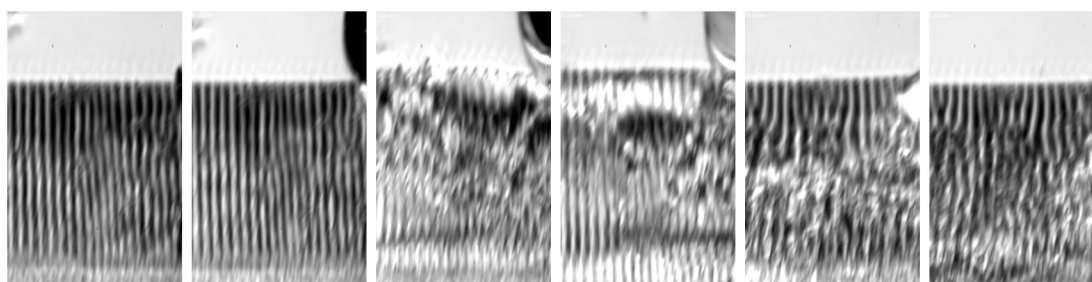


FIGURE 3.20 - Passage d'une bulle à travers un front de  $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$ ,  $V = 0,5 \mu\text{ms}^{-1}$ ,  $\eta = 0,39$ ,  $\theta = 45^\circ$ . Durée totale : 8 min. Le front lamellaire stationnaire se déstabilise à cause de la bulle et ne revient pas à son état initial. Dimension horizontale des images :  $310 \mu\text{m}$ .

# Chapitre 4

## Dynamique des fronts de solidification eutectiques fibreux de SCN-DC en présence d'une courbure des isothermes

### 4.1 Structures eutectiques fibreuses de l'alliage SCN-DC

La solidification directionnelle d'alliages eutectiques SCN-DC en échantillons épais donne lieu à la formation de structures fibreuses de grande extension spatiale. La Figure 4.1 en montre un exemple, à une vitesse de solidification  $V = 0,035 \mu\text{ms}^{-1}$ , dans un échantillon d'épaisseur  $e = 400 \mu\text{m}$ , après 17 heures de solidification (longueur solidifiée : 2,1 mm). L'arrangement des fibres est essentiellement hexagonal, mais contient de nombreux défauts. Une partie de mon travail est de montrer que ces défauts sont d'origine dynamique –mis à part ceux qui sont ancrés sur des défauts cristallographiques comme les joints de grains visibles à droite de la micrographie.

La Figure 4.2 montre deux micrographies enregistrées lors d'une expérience de solidification à  $V = 0,035 \mu\text{ms}^{-1}$ , à un intervalle de temps d'environ 15 heures. La largeur apparente du front de solidification n'a pas varié. Les conditions thermiques sont donc bien stationnaires. On remarque aussi que les lignes d'intersection du front de solidification avec les plaques de verre sont bien rectilignes, et horizontales. Le champ thermique est donc homogène dans la direction  $x$ . On n'observe pas d'effet des impuretés résiduelles, si ce n'est un très léger recul du front. La vitesse moyenne de recul, dans l'ensemble des expériences, est très inférieure à  $V/10$  (en général, proche de  $V/40$ ).

Dans cet exemple, on distingue assez facilement 1- une diminution du nombre de fibres (donc une augmentation de l'espacement interfibres  $\lambda$ ), et 2- un alignement des rangées de fibres selon la direction  $y$ , perpendiculaire aux plaques de verre. La structure n'est donc pas strictement stationnaire. Dans les échantillons SCN-DC, de façon tout à fait générale, aucune structure fibreuse parfaitement stationnaire n'a été observée, malgré des durées d'expérience  $t_{sol}$  variant entre  $0,2\tau_D$  et  $5\tau_D$ , où



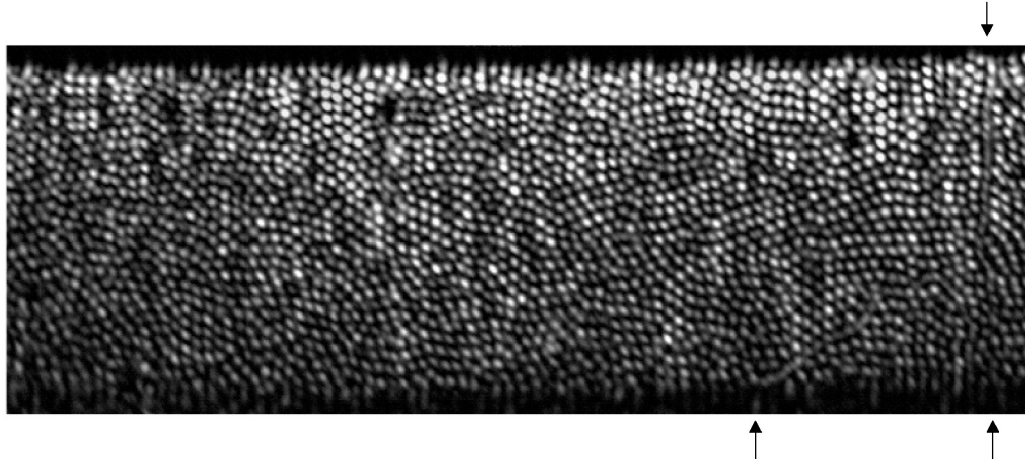


FIGURE 4.1 – Structure de solidification directionnelle eutectique fibreuse. Alliage SCN-DC eutectique.  $V = 0,035 \mu\text{ms}^{-1}$ . Dimension horizontale : 1,22 mm (image mosaïque obtenue par raccordement de trois instantanés). Durée de solidification : 17 heures. Image redimensionnée. Les flèches donnent la position des joints de grains.

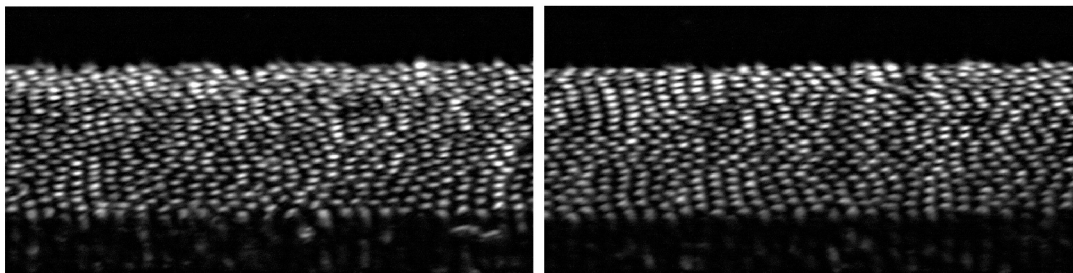


FIGURE 4.2 – Structures de solidification directionnelle eutectique fibreuse. Alliage SCN-DC eutectique.  $V = 0,035 \mu\text{ms}^{-1}$ . Durées de solidification : 6 et 21 heures, respectivement.  $\tau_D = D/V^2 \approx 38 \text{ h}$ . Images non redimensionnées, corrigées du recul du front. Le nombre de fibres a diminué de 593 à 542. Les rangées de fibres tendent à s'aligner perpendiculairement aux plaques de verre. Dimensions horizontales : 440  $\mu\text{m}$ .

$\tau_D = D/V^2$  est le temps caractéristique de diffusion (et donc au-delà de la durée des transitoires initiaux de redistribution du soluté). La valeur de  $D$  ( $167 \mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ) est celle donnée dans la Figure 2.4 du § 2.1.1 [54].

Nous avons aussi observé des structures fibreuses en solidification directionnelle d'alliages  $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$  hypoeutectiques. Dans l'exemple de la Figure 4.3, l'évolution du front est similaire à celle de la Figure 4.2. Ces micrographies ont été enregistrées à des temps de solidification  $t_{sol}$  de 20 et 60 min, soit environ  $0,6\tau_D$  et  $1,8\tau_D$ , respectivement, où  $\tau_D = D/V^2 \approx 33$  min est le temps caractéristique de diffusion.

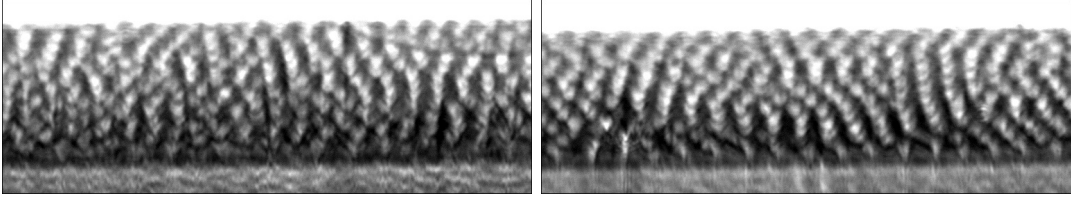


FIGURE 4.3 – Structure de solidification directionnelle eutectique fibreuse. Alliage  $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$  hypoeutectique ( $\eta_\beta \approx 0.23$ ).  $V = 0,5 \mu\text{ms}^{-1}$ . Dimensions horizontales :  $440 \mu\text{m}$ . Images non redimensionnées. Durées de solidification : 20 et 60 min, respectivement. Un joint de grains est visible en haut à droite de la première micrographie, il s'élimine au niveau de la plaque arrière. Le nombre de fibres a diminué de 238 à 215. Les rangées de fibres tendent à s'aligner perpendiculairement aux plaques de verre. La largeur apparente de l'interface a légèrement changé, signalant une variation du biais thermique.

La gamme de vitesse des expériences de solidification directionnelle d'alliages SCN-DC s'étend de  $0,018$  à  $0,25 \mu\text{ms}^{-1}$ . La Figure 4.4 donne quatre exemples de structures fibreuses observées à différentes vitesses de solidification  $V$ . L'espacement interfibres moyen  $\lambda_{moy}$  et le rayon des fibres  $r_f$  (proportionnel à  $\eta^{1/2}\lambda$ ) diminuent clairement quand  $V$  augmente. La micrographie de la Fig. 4.4d correspond à la limite de vitesse de solidification au-delà de laquelle  $r_f$  se situe en dessous de la limite de résolution de notre appareil ( $\approx 3 \mu\text{m}$ ). Le graphe de la Figure 4.5 donne la variation de  $\lambda_{moy}$  et des valeurs minimale  $\lambda_-$  et maximale  $\lambda_+$  de  $\lambda$  mesurées dans différentes expériences, en fonction de  $V$ . Comme nous le verrons plus loin (en même temps que la manière utilisée pour les mesurer), les bornes  $\lambda_-$  et  $\lambda_+$  ne doivent pas être confondues avec les limites de stabilité de la structure fibreuse. On observe que  $\lambda_{moy}$  reste toujours proche de l'espacement  $\lambda_m$  de sous-refroidissement minimal, calculé d'après les mesures faites en échantillons minces (cf § 2.7). En accord avec cette loi d'échelle, nous utiliserons la variable réduite  $\Lambda = \lambda/\lambda_m$  dans toute la suite.

Dans les quatre micrographies de la Fig. 4.4, comme dans les précédentes figures, l'arrangement des fibres est hexagonal, mais présente de nombreux défauts. On note cependant des différences importantes entre, par exemple, la structure de la Fig. 4.4a, qui est très désordonnée (comme en témoigne la transformée de Fourier rapide, ou FFT, calculée sur tout l'image), et celle de la Fig. 4.4d, qui, elle, semble entièrement ordonnée. On retrouve des domaines hexagonaux bien ordonnés, mais de taille plus réduite, dans les micrographies Fig. 4.4b (notamment en bas à gauche) et Fig. 4.4c. De plus, dans ces domaines ordonnés, les directions de premiers voisins du réseau hexagonal des fibres s'alignent parallèlement (Fig. 4.4b) ou perpendicu-

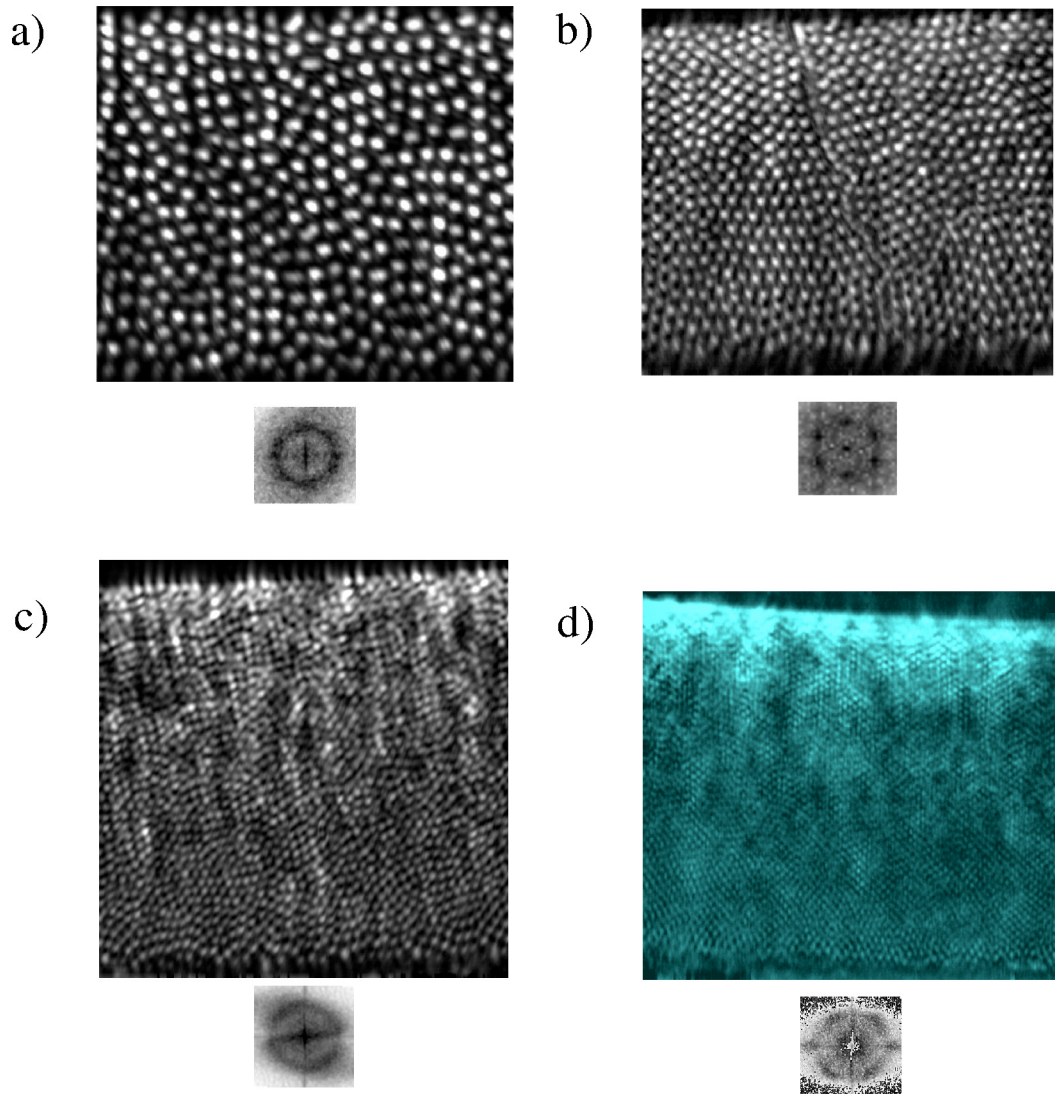


FIGURE 4.4 - Fronts fibreux eutectiques à différentes vitesses de solidification après une longue durée de solidification  $d$ . Alliages SCN-DC de concentrations proches de l'eutectique. Images redimensionnées. a)  $V = 0,018 \mu\text{ms}^{-1}$  ;  $e=400 \mu\text{m}$  ;  $d \approx 22 \text{ h}$  ;  $\lambda_{\text{moy}} \approx 23 \mu\text{m}$ . b)  $V = 0,053 \mu\text{ms}^{-1}$  ;  $e=360 \mu\text{m}$  ;  $d \approx 17 \text{ h}$  ;  $\lambda_{\text{moy}} \approx 15 \mu\text{m}$  (noter la présence de deux joints de grains). c)  $V = 0,071 \mu\text{ms}^{-1}$  ;  $e=410 \mu\text{m}$  ;  $d \approx 80 \text{ min}$  ;  $\lambda_{\text{moy}} \approx 11 \mu\text{m}$ . d)  $V = 0,12 \mu\text{ms}^{-1}$  ;  $e=400 \mu\text{m}$  ;  $d \approx 30 \text{ min}$  ;  $\lambda_{\text{moy}} \approx 9 \mu\text{m}$ . Les FFT affichées sous les images proviennent des images entières, sauf en b), où la région bien ordonnée en bas à gauche de la micrographie a été sélectionnée. Dimension horizontale des micrographies :  $0,44 \text{ mm}$ .

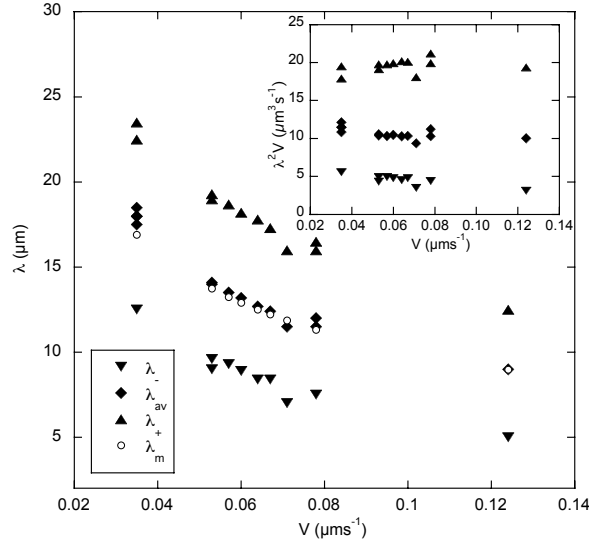


FIGURE 4.5 – *Espacement interfibres minimum ( $\lambda_-$ ), moyen ( $\lambda_{av}$ ), et maximum ( $\lambda_+$ ) des alliages SCN-DC eutectiques en fonction de la vitesse de solidification.  $\lambda_m$  : espacement de sous-refroidissement minimal (cf. § 2.7). En insertion : valeurs de  $\lambda^2V$  pour les mêmes données.*

lairement (Fig. 4.4d) aux parois de l'échantillon. Dans la suite, nous appellerons ces orientations particulières "horizontale" et "verticale", respectivement. Nous n'avons pas observé de domaines étendus de symétrie carrée. D'après nos observations, l'apparition de domaines hexagonaux ordonnés dépend du programme de vitesse de l'expérience (ceci a été aussi noté dans une étude de la solidification directionnelle d'alliages Al – Al<sub>3</sub>Ni par Alkemper et al [16]).

Nous allons présenter dans la suite de ce mémoire : 1- notre méthode de mesure de  $\lambda$ , 2- une mise en évidence des effets de biais dans les eutectiques lamellaires et une analyse détaillée des effets de courbure dans les eutectiques fibreux, 3- une analyse de toutes les instabilités rencontrées dans la dynamique des eutectiques fibreux (branchements, éliminations, allongements, oscillations), 4- des observations liées à la coexistence lamelles-fibres.

## 4.2 Mesure de l'espacement interfibres

La structure eutectique fibreuse de la Figure 4.6 va nous servir à illustrer la procédure de mesure de la distribution spatiale des espacements interfibres  $\lambda(x, y)$ . L'image de chaque fibre (un spot lumineux) est clairement séparée de ses voisines. Nous avons mis au point un traitement automatique des images. La difficulté provient des variations d'intensité lumineuse que l'on observe non seulement à grande échelle, principalement le long de l'axe  $y$ , mais aussi à l'échelle de  $\lambda$  (toutes deux ont été discutées au § 2.5). La modulation à grande échelle, assez constante dans le temps, peut être facilement supprimée par soustraction d'un fond continu. En revanche, les modulations d'une fibre à l'autre, variables dans le temps, sont gênantes pour la séparation des fibres par seuillage de l'image (Fig. 4.7).

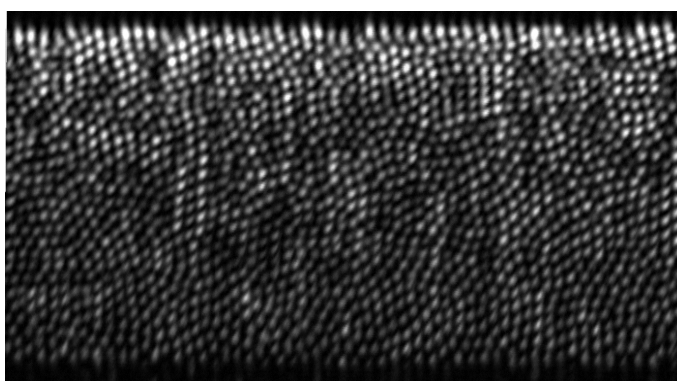


FIGURE 4.6 – Structure de solidification directionnelle eutectique fibreuse. Alliage SCN-DC eutectique.  $V = 0,035 \mu\text{ms}^{-1}$ . Dimension horizontale :  $780 \mu\text{m}$  (image mosaïque obtenue par raccordement de deux instantanés). Durée de solidification : 46 heures. Image redimensionnée. Epaisseur  $e = 400 \mu\text{m}$ .

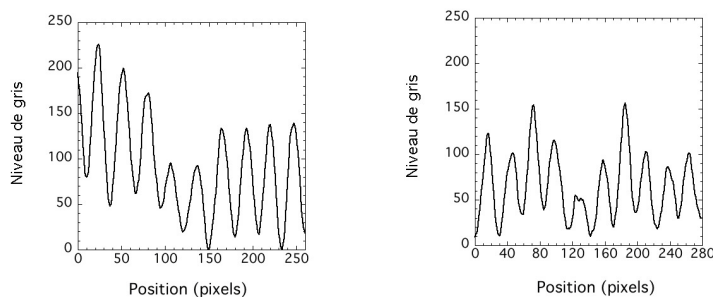


FIGURE 4.7 – Variation des niveaux de gris le long de deux rangées de fibres de la Fig. 4.6. Les maxima correspondent aux fibres de camphre (brillantes), les minima à la matrice de succinonitrile (sombre). Un seuillage global ne permet pas de séparer les fibres sans traitement d'image préalable.

Nous avons donc été amenés à traiter l'image avec un filtre numérique qui optimise le contraste localement (Fig. 4.8a). La binarisation des images se fait ensuite

sans difficulté (Fig. 4.8b). C'est à partir des images binarisées que l'on peut mesurer l'espacement interfibres local, par une construction de Voronoï (Fig. 4.8c). Chaque fibre est représentée par un point. Quand les images sont de bonne qualité, on "perd" par ce traitement un nombre négligeable de fibres (de l'ordre de une sur mille). La stabilité de la construction de Voronoï par rapport à des petites évolutions de la structure peut être appréciée à partir des images montrées par la suite (Figs. 5.8, 5.9, 5.10, 5.21).

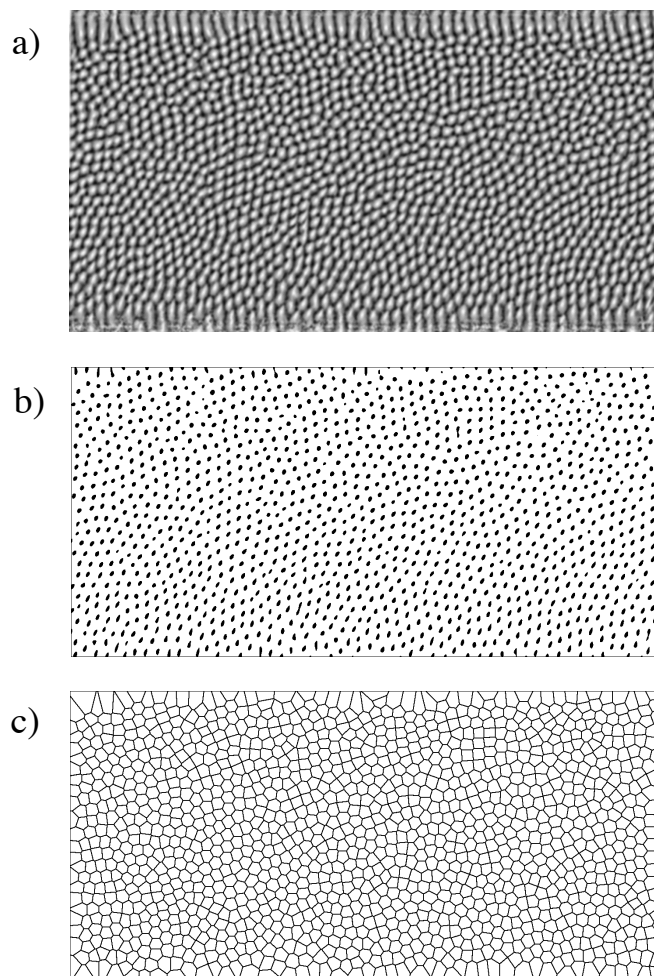


FIGURE 4.8 – Micrographie de la Fig. 4.6 : a) traitée par un algorithme de contraste local ; b) binarisée (on compte 1433 fibres, en supprimant les bords) ; c) construction de Voronoï.

La construction de Voronoï est une méthode classique de détermination de premiers voisins dans un ensemble de points répartis dans un plan [60]. Elle révèle aussi la structure locale du réseau : les cellules de Voronoï d'un réseau hexagonal sont des hexagones réguliers (elles sont des carrés dans un arrangement de symétrie carrée). On définit pour chaque point  $P_i$  sa position  $\vec{r}_i = x_i\vec{u}_x + y_i\vec{u}_y$ , où  $\vec{u}_x$  et  $\vec{u}_y$  sont les vecteurs unitaires le long des axes  $x$  et  $y$ , respectivement. L'ensemble des points de l'espace qui sont plus proches de  $P_i$  que de n'importe quel autre point du réseau constitue la cellule de Voronoï du point  $P_i$ . On peut facilement la construire géomé-

triement : pour chaque point du réseau, on trace la médiatrice des segments qui relie ce point à tous les autres points du plan. L'enveloppe convexe des médiatrices définit un polygone incluant le point de départ, appelée cellule de Voronoï. Deux points sont premiers voisins si leurs cellules de Voronoï ont un segment commun. On note  $z_i$  le nombre de premiers voisins du point  $P_i$  (Fig. 4.9b) et, pour chaque voisin  $P_j$ ,  $\lambda_{ij}$  la distance entre les points  $P_i$  et  $P_j$  et  $\alpha_{ij}$  l'angle entre l'axe  $x$  et le vecteur reliant le point à son voisin. On a alors :

$$\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j, \quad (4.1)$$

$$\lambda_{ij} = \|\vec{r}_{ij}\|, \quad (4.2)$$

$$\alpha_{ij} = (\vec{u}_x, \vec{r}_{ij}). \quad (4.3)$$

On définit pour chaque point  $P_i$  l'espacement moyen  $\lambda_i$  comme suit (Fig. 4.9c) :

$$\lambda_i = \frac{1}{z_i} \sum_{j=1}^{z_i} \lambda_{ij}. \quad (4.4)$$

On définit aussi l'orientation locale de la cellule de Voronoï, pour un point possédant six premiers voisins, par l'angle  $\alpha_i$  tel que (Fig. 4.9d) :

$$\alpha_i = \frac{1}{6} \sum_{j=1}^6 \left( \alpha_{ij} + \frac{2k_{ij}\pi}{6} \right), \quad (4.5)$$

où les  $k_{ij}$  sont choisis de telle manière que la dispersion des angles soit la plus faible possible. L'orientation  $\alpha_i = 0$  correspond à des directions de premiers voisins alignées selon l'axe  $x$  (orientation horizontale), tandis que l'orientation  $\alpha_i = \pi/6$  correspond à des directions alignées selon  $y$  (orientation verticale). Dans la suite, nous commentons les Fig. 4.9b, c et d à tour de rôle.

Dans la Fig. 4.9b, on remarque, par rapport à la structure hexagonale de référence, l'existence de deux types d'imperfections, à savoir une déformation de cellules hexagonales (hexagones irréguliers) et des paires "penta/hepta" :

-dans les domaines hexagonaux identifiables dans nos échantillons, on observe une déformation moyenne des hexagones le long de l'axe  $y$ . On peut le voir dans l'exemple de la Fig. 4.4b, où on mesure un étirement de 12,5% verticalement. La marge d'erreur sur cette mesure de la distorsion du réseau vient principalement de l'incertitude sur le facteur de redimensionnement  $f$  (cf § 2.5). Dans l'ensemble, l'étirement reste inférieur à 15%. Le changement géométrique dû à l'étirement est important, mais le nombre de voisins restera 6, sauf si l'on passe à une géométrie carrée (l'étirement correspondant serait de 73%).

-dans toutes les structures observées, la coordinence  $z_i$  des fibres est 6 pour une majorité de cellules (typiquement les deux tiers). Ces cellules hexagonales (mais pas nécessairement régulières) forment de grands domaines plus ou moins bien définis, séparés entre eux par des lignes de défauts, principalement des paires penta-hepta, dont un exemple isolé est schématisé sur la Figure 4.10 [notons que, la plupart du

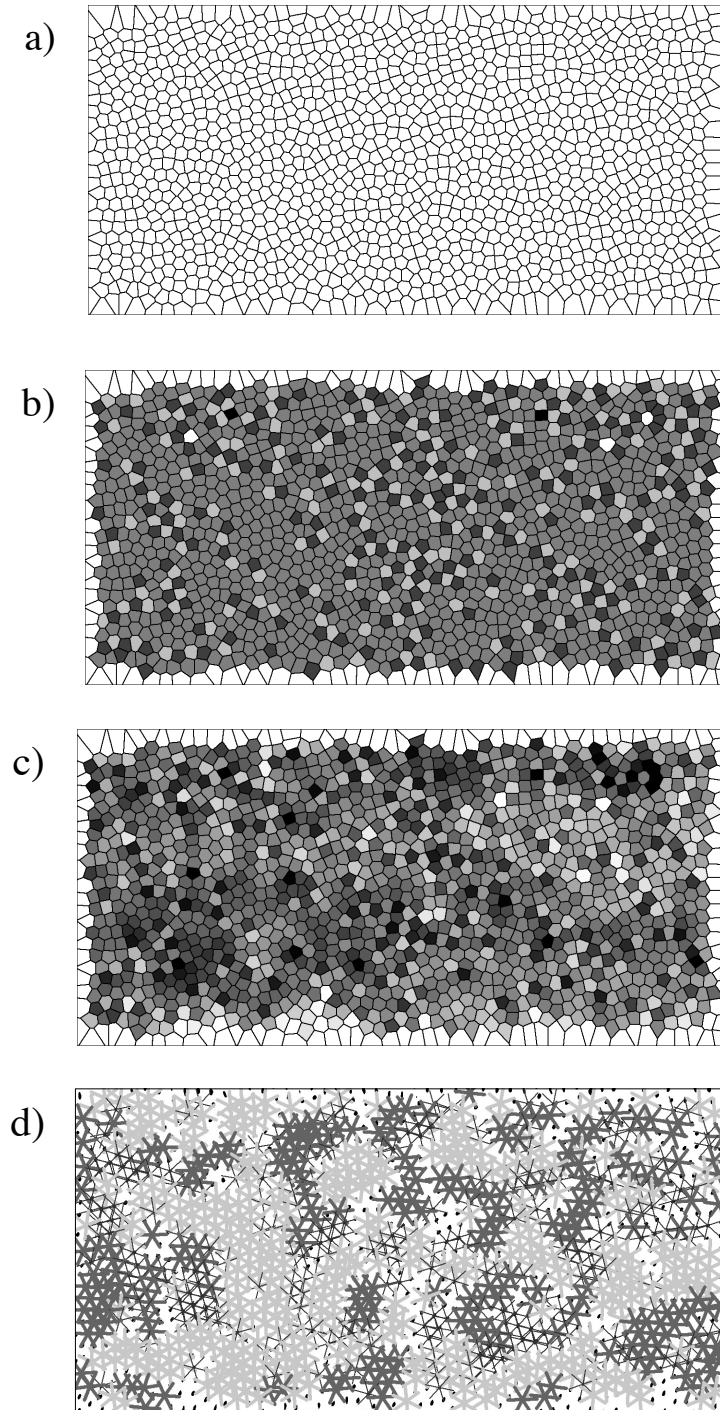


FIGURE 4.9 – a) Cellules de Voronoï de la structure fibreuse de la Fig. 4.6. b) Les cellules de Voronoï ont été ombrées en fonction du nombre  $z_i$  de leurs premières voisines : 4=noir, 5=gris foncé), 6=gris, 7=gris clair, 8=blanc. c) Les cellules sont ombrées en fonction de leur espacement moyen  $\lambda_i$  : le niveau de gris est interpolé linéairement entre le minimum  $12,5 \mu\text{m}$  (en noir) et le maximum  $19,1 \mu\text{m}$  (en blanc).  $\lambda_{\text{moy}} = 15,53 \mu\text{m}$ . d) Pour chaque cellule à six voisins, on a tracé les diagonales de l'hexagone régulier de paramètre  $\lambda = \lambda_{\text{moy}}$  et d'orientation  $\alpha_i$ . Le niveau de gris et l'épaisseur sont fonction de l'orientation : horizontale  $\pm 10^\circ =$  noir épais, verticale  $\pm 10^\circ =$  gris épais, autres orientations = noir fin.



temps, le nombre d'heptagones dans nos structures expérimentales est légèrement plus grand (typiquement 10% de différence) que celui des pentagones].

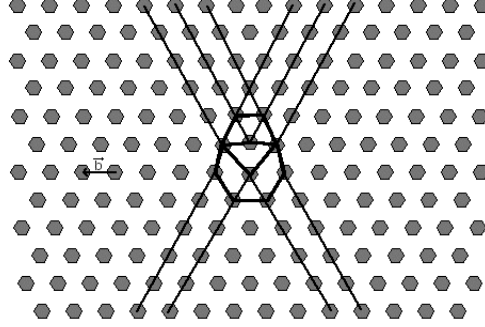


FIGURE 4.10 – Schéma d'une paire penta-hepta dans un réseau hexagonal. Dans cette configuration, on peut associer une dislocation du réseau hexagonal à ce défaut dont le vecteur de Burgers  $\vec{b}$  associé est représenté par une flèche.

L'espacement moyen  $\lambda_{moy}$  donné par la construction de Voronoï est de  $15,5 \mu\text{m}$  (cette valeur est sensiblement inférieure à  $\lambda_m \approx 17,1 \mu\text{m}$ ; notre exemple correspond au régime d'étirement sans branchement). Notons  $N$  le nombre total de fibres et  $S_{tot}$  l'aire totale de la région du front étudiée. L'espacement  $\lambda_N$  d'un réseau hexagonal parfait de même nombre de fibres et même aire est

$$S_{tot} = \frac{\sqrt{3}}{2} \lambda_N^2 N. \quad (4.6)$$

Dans l'exemple étudié, on trouve  $\lambda_N = 15,4 \mu\text{m}$ . Cette valeur est égale à  $\lambda_{moy}$  aux incertitudes expérimentales près. Dire que la structure fibreuse est essentiellement hexagonale est donc très raisonnable. A titre de comparaison, notons que, pour un réseau carré de même nombre de fibres par unité d'aire, on trouverait  $\lambda_N = 17,8 \mu\text{m}$ .

La Figure 4.11a montre la distribution  $N(\lambda)$  de l'espacement interfibres, toujours dans l'exemple de la Figure 4.6. Nous avons fait figurer dans le même graphique la distribution des  $\lambda_{ij}$  (distances entre premiers voisins) et des  $\lambda_i$  (moyenne des distances entre premiers voisins de la fibre  $i$ ). La moyenne des deux n'est pas rigoureusement identique, mais la différence est, en pratique, infime. Les  $\lambda_{ij}$  ont une dispersion très importante, et vont de  $10$  à  $23 \mu\text{m}$ . Nous avons défini arbitrairement les bornes  $\lambda_-$  et  $\lambda_+$  de la distribution par  $N(\lambda_-) = N(\lambda_+) = 0,1 N_{max}$ , où  $N_{max}$  est le maximum de la distribution (cela nous permet de nous affranchir d'erreurs possibles dans la binarisation peuplant artificiellement les queues de la distribution). Dans notre exemple, cela donne  $\lambda_- = 11,5 \mu\text{m}$  et  $\lambda_+ = 20,5 \mu\text{m}$ . Le détail de la forme de la courbe  $N(\lambda_{ij})$  (on remarque par exemple la présence de deux épaulements vers les grandes valeurs de l'espacement) est, par ailleurs, reliée aux défauts de la structure. Ces détails sont cependant sensibles à la procédure de binarisation, et disparaissent, pour la plupart, lorsqu'on moyenne  $N(\lambda_{ij})$  sur plusieurs images proches dans le temps (Fig. 4.11b).

La distribution  $N(\lambda_i)$  des espacements locaux moyens est, comme on s'y attend, bien moins étendue (de  $13$  à  $18 \mu\text{m}$ ) que  $N(\lambda_{ij})$ . Les bornes  $\lambda_+$  et  $\lambda_-$  ne sont pas les

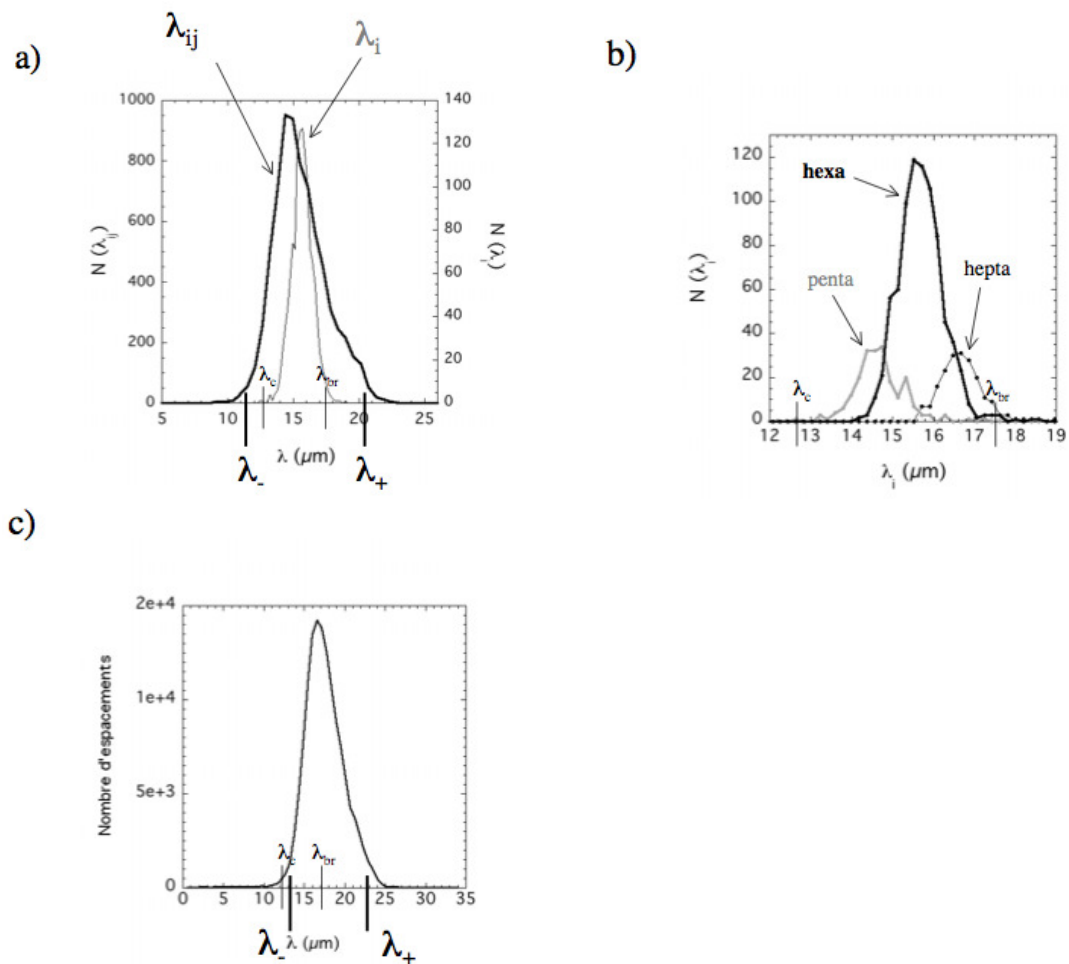


FIGURE 4.11 – Histogrammes des espacements de la structure fibreuse de la Fig. 4.6. a) Histogrammes des  $\lambda_{ij}$  (trait fort) et des  $\lambda_i$  (trait fin).  $\lambda_-$ ,  $\lambda_+$ ,  $\lambda_{br}$ ,  $\lambda_c$  sont définis dans le texte. b) Histogrammes des  $\lambda_i$  réalisés séparément pour les hexagones, les pentagones et les heptagones. c) Histogramme des espacements mesuré pendant une autre expérience effectuée à la même vitesse de solidification ( $0,035 \mu\text{ms}^{-1}$ ) et moyenné sur 100 images espacées de 1 minute : un seul épaulement dans la distribution persiste.

limites de stabilité de la structure fibreuse. Ces dernières, notées  $\lambda_c$  (éliminations) et  $\lambda_{br}$  (branchements) seront déterminées par une analyse dynamique au Chapitre 5. Elles ont été rajoutées aux graphiques de la Figure 4.11 pour éviter toute ambiguïté. On constate que le rapports  $\lambda_c/\lambda_-$  et  $\lambda_{br}/\lambda_+$  sont très différents dans le cas de la Figure 4.11a et dans le cas de la Figure 4.11c.

Une corrélation entre la distribution spatiale des  $\lambda_i$  et celle des défauts est assez nettement visible dans la Fig. 4.9. Dans la Fig. 4.11b, nous faisons apparaître séparément les distributions de taille des pentagones, hexagones et heptagones. Comme le schéma de la Fig. 4.10 pouvait le laisser présager, ces distributions respectives sont assez nettement séparées les unes des autres, les pentagones étant en moyenne plus petits que les hexagones, eux-mêmes plus petits que les heptagones. La distribution des hexagones seuls reste étalée, de 14 à 17  $\mu\text{m}$ . Cet écart est trois fois plus petit que celui entre  $\lambda_-$  et  $\lambda_+$ .

Dans un système infini idéal, les structures eutectiques fibreuses seraient dégénérées en orientation. Nos expériences ont montré au contraire un fort effet d'alignement des structures parallèlement aux bords. Les Figures 4.9b et 4.9d montrent de larges domaines bien ordonnés possédant l'une ou l'autre des deux orientations "horizontale" et "verticale" définies plus haut. Quels que soient les processus conduisant à cet alignement (nous les étudierons plus loin), il convient de noter que les orientations "horizontale" et "verticale" possèdent la même symétrie que le dispositif lui-même, à savoir, la symétrie miroir  $yz$  (les bords sont parallèles à  $x$ , et les isothermes sont déformées selon  $y$  seulement). Les Figures 4.9b et 4.9d montrent aussi que les limites des domaines correspondent plus ou moins aux lignes de défauts de la Figure 4.9b.

En résumé, nous avons montré sur un exemple de structure eutectique fibreuse de l'alliage SCN-DC les points suivants : 1-la symétrie de base de la structure est hexagonale, 2-la distribution de l'espacement interfibres  $\lambda$ , centrée sur  $\lambda_m$ , est assez large, 3-la largeur de la distribution de  $\lambda$  est principalement, mais pas uniquement, due à la présence de défauts de type penta-hepta, et 4-la morphologie a tendance à se structurer en domaines hexagonaux d'orientations "horizontale" ou "verticale", imposées par la géométrie de l'expérience.

Ces caractéristiques se répercutent sur la forme de l'opérateur densité défini comme suit :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_j). \quad (4.7)$$

Si l'invariance du réseau par translation discrète est vérifiée, on a la même propriété pour  $\rho(\vec{r})$  : l'opérateur densité d'un réseau hexagonal sera représenté en 2D par un réseau hexagonal. La moyenne sur toutes les orientations de cette fonction donne la fonction  $g(r)$  de densité radiale. La distribution des espacements  $\lambda_{ij}$  obtenue plus haut est la restriction de  $g(r)$  aux premiers voisins. L'opérateur densité correspondant à notre exemple est montré Figure 4.12. On remarque, en plus de sa structure fine (résultat de la superposition des fonctions  $\rho(\vec{r})$  des domaines horizontaux et verticaux, pondérés par leur taille, en plus de la contribution des défauts topologiques), qu'il n'est pas circulaire. Il est étiré verticalement, ici d'environ 5%. L'origine de cet étirement (la courbure des isothermes) est étudiée plus loin.

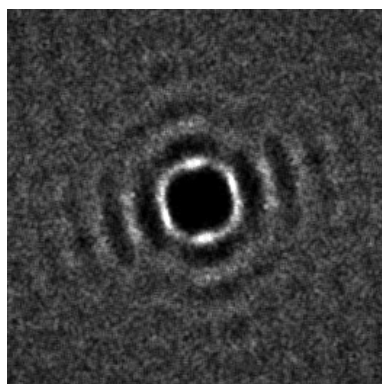


FIGURE 4.12 – Opérateur densité de la structure fibreuse de la Fig. 4.6. Dimension horizontale :  $100 \mu\text{m}$ .

### 4.3 Effets dus à l'inclinaison et la courbure des isothermes. Généralités

Dans une expérience de solidification directionnelle, les isothermes ne sont pas planes, et leur plan moyen peut être incliné par rapport à l'axe  $z$  de tirage. Ces deux imperfections, que nous appelons "courbure des isothermes" et "biais thermique", respectivement, ont des effets différents. Comme nous allons le montrer, le biais thermique a pour effet d'entraîner la structure dans la direction de plus grande pente de ce biais, tandis que la courbure du front provoque une dilatation progressive de la structure lorsque le signe de cette courbure est négatif (isothermes bombées vers le liquide), ou une contraction dans le cas inverse. L'importance de ces effets peut être très différente d'un dispositif à l'autre. Nous allons les étudier en détail en ce qui concerne notre dispositif. Nous examinerons d'abord, aux paragraphes 4.4 et 4.5, des situations où le nombre de fibres est conservé localement (pas d'instabilité de branchement ou d'élimination), puis, au paragraphe 5, des situations où ces instabilités interviennent. Auparavant, dans ce paragraphe, nous ferons quelques remarques préliminaires.

#### 4.3.1 Origine de l'inclinaison et de la courbure des isothermes

L'origine du biais est évidente : il est causé par des imperfections dans la fabrication et le réglage des fours. Nous avons montré (cf § 2.6) que nous pouvons l'éliminer presque complètement grâce au réglage de la composante transverse du champ thermique dont notre dispositif est muni. L'origine de la non-planéité des isothermes est plus complexe. Elle peut avoir de nombreuses sources différentes dont l'importance varie en fonction des dimensions de l'échantillon, de la nature de l'alliage et de l'ordre de grandeur des vitesses de solidification utilisées [61, 62]. Dans nos expériences, les vitesses de solidification sont très faibles (moins de  $0,1 \mu\text{ms}^{-1}$ ), et l'épaisseur des échantillons est relativement petite (environ  $400 \mu\text{m}$ ). Nous montrerons que, dans ces conditions, la courbure des isothermes est toujours faible (les rayons de courbure sont grands par rapport à l'épaisseur de l'échantillon), et négative. Nous n'avons pas

trouvé de moyen d'éliminer cette courbure, dont nous ne connaissons pas l'origine avec certitude. Une source en est certainement les différences de conductivité thermique entre les trois matériaux en présence (solide, liquide et verre ; cf Fig. 4.13), mais d'autres sources, par exemple, une ségrégation des impuretés liée à la convection dans le liquide, interviennent peut-être aussi. Il semble en revanche que le rejet de chaleur latente, qui ne peut induire qu'une courbure positive, soit hors de cause.

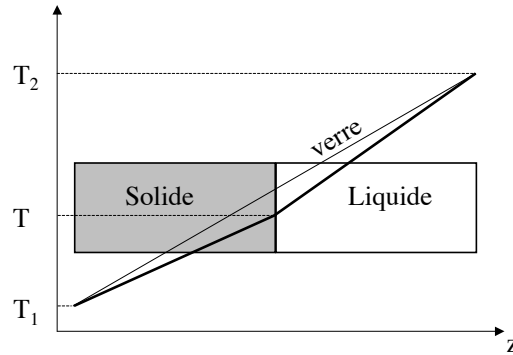


FIGURE 4.13 – Champ thermique dans le verre (trait fin) et dans l’alliage (trait fort) à l’arrêt. La conductivité du solide est supposée être plus grande que celle du liquide.  $T_1$  et  $T_2$  : températures des fours.  $T$  : température d’équilibre solide-liquide. Le point à la température  $T$  dans le verre est à l’arrière du front solide-liquide. La continuité du champ aux parois impose donc que les isothermes aient une courbure négative.

### 4.3.2 Théorie des effets de biais et de courbure des isothermes

L’effet du biais thermique et de la courbure des isothermes sur les structures eutectiques s’explique, en termes généraux, de la manière suivante. Considérons un système bidimensionnel contenu dans le plan  $yz$  (Fig. 4.14), et admettons que l’enveloppe du front eutectique coïncide avec une isotherme. Le fait essentiel est le suivant : c’est le déplacement des isothermes dans le référentiel attaché au liquide, et lui seul, qui provoque la croissance du solide. Considérons d’abord une isotherme inclinée, mais plane (pur effet de biais). Soit  $\phi$  l’angle de la normale à l’isotherme avec  $z$ . Le principe que nous venons d’énoncer implique que l’inclinaison de l’isotherme ne change rien aux conditions de croissance<sup>1</sup>, sauf près des bords (intersections de l’isotherme avec les parois). Le référentiel physiquement significatif est attaché au liquide et tourné de  $\phi$  par rapport au référentiel  $yz$ . Dans ce référentiel, la structure est immobile. Dans le référentiel du laboratoire, la structure semble dériver latéralement à la vitesse  $V_d$  (vitesse de dérive). L’angle de dérive, défini par :

$$\tan \psi = \frac{V_d}{V} \quad (4.8)$$

est égal à l’angle d’inclinaison du front ( $\psi = \phi$ ). Les bords se comportent l’un

1. La valeur du gradient thermique normal au front est évidemment changée, mais elle ne joue aucun rôle dans la solidification eutectique aux vitesses de solidification que nous utilisons. [61, 62]

comme une source (bord amont), l'autre comme un puits (bord aval) par rapport à la structure. Nous pouvons associer à cette dérive un temps caractéristique :

$$\tau_{\text{biais}} = \frac{e}{V_d}. \quad (4.9)$$

Au contraire de l'effet de biais, l'effet d'une courbure des isothermes sur la structure eutectique n'est fixé par aucun principe simple. L'hypothèse la plus communément faite est que la structure croît localement dans la direction perpendiculaire à l'isotherme (hypothèse de croissance perpendiculaire). Autrement dit, le front se comporte localement comme si l'isotherme pouvait être assimilée à son plan tangent. Le fondement théorique de cette hypothèse n'a jamais été explicité, à notre connaissance, mais elle a été validée pour la croissance eutectique, aux incertitudes expérimentales près, par des études en échantillons minces avec isothermes courbées réalisées dans notre laboratoire (travaux non publiés). C'est donc une bonne approximation, que nous adoptons dorénavant.<sup>2</sup>

Dans l'hypothèse de croissance perpendiculaire, les positions successives de l'enveloppe du front d'une part, et les trajectoires des points du front d'autre part, forment deux réseaux de courbes orthogonales. Le calcul des secondes en fonction des premières est un classique problème de géométrie différentielle. Pour la clarté de l'exposé, nous allons redémontrer quelques résultats dont nous aurons besoin ici. Soit  $z = \zeta(y, t)$  l'équation de l'enveloppe du front dans le référentiel attaché au liquide,  $\vec{M}(y, t) = \vec{M}[y, \zeta(y, t)]$  le rayon vecteur du point de l'interface de coordonnée  $y$ ,  $\vec{t}$  la tangente unitaire et  $\vec{n}$  la normale unitaire à l'interface en  $\vec{M}$  (Fig. 4.14). L'hypothèse de croissance perpendiculaire implique qu'à l'instant  $t + dt$ ,  $\vec{M}$  s'est déplacé en :

$$\vec{M}' = \vec{M}(y, t + dt) \approx \vec{M} + \frac{d\zeta}{dt}(\vec{n} \cdot \vec{z}) \vec{n} dt = \vec{M} + V_n dt \vec{n}, \quad (4.10)$$

où  $V_n = \frac{d\zeta}{dt}(\vec{n} \cdot \vec{z})$  est la vitesse normale du front en  $\vec{M}$ . Considérons un point  $\vec{M}_1 = \vec{M}(y + dy, t)$  voisin de  $\vec{M}$ . On a :

$$\vec{M}_1 - \vec{M} = \vec{M}_y dy = \frac{1}{\cos \phi} dy \vec{t}, \quad (4.11)$$

où  $\phi$  est fonction de  $y$ . L'espacement en  $\vec{M}$  est, par définition :

$$\lambda = |\vec{M}_1 - \vec{M}| = ds = \frac{dx}{\cos \phi}, \quad (4.12)$$

où  $s$  est l'abscisse curviligne le long du front.

En différentiant (4.10), on obtient :

$$\vec{M}'_1 \approx \vec{M}_1(y + dy, t) + (\vec{n} \cdot \vec{z} + d\vec{n} \cdot \vec{z}) \frac{d\zeta}{dt} \vec{n} dt. \quad (4.13)$$

---

2. Cette proposition n'est pas en contradiction avec le fait que le calcul du coefficient de diffusion de phase des eutectiques lamellaires fondé sur l'hypothèse de croissance perpendiculaire a été récemment mis en défaut (cf § 1.2.2). Dans ce calcul, les isothermes sont planes, et la courbure du front vient des écarts entre ce front et l'isotherme. La croissance perpendiculaire est donc une hypothèse beaucoup plus forte dans ce cas que dans celui des isothermes courbées que nous considérons ici.

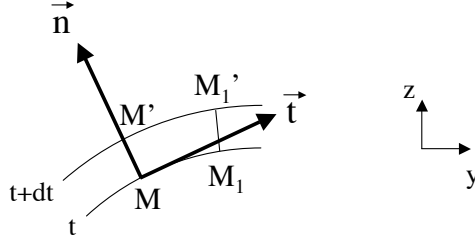


FIGURE 4.14 - Explication des notations utilisées dans le calcul

Il vient :

$$\vec{M}'_1 - \vec{M}' \approx \vec{M}_1 - \vec{M} + [(\vec{n} \cdot \vec{z})d\vec{n} + (d\vec{n} \cdot \vec{z})\vec{n}] \frac{d\zeta}{dt} dt \quad (4.14)$$

et

$$\lambda + d\lambda = |\vec{M}'_1 - \vec{M}'| \approx |\vec{M}_1 - \vec{M} + [(\vec{n} \cdot \vec{z})d\vec{n} + (d\vec{n} \cdot \vec{z})\vec{n}] \frac{d\zeta}{dt} dt|. \quad (4.15)$$

En reportant (4.11) et (4.12) dans (4.15), et en utilisant le fait que  $d\vec{n}/ds = -\kappa\vec{t}$ , où  $\kappa$  est la courbure du front, on obtient :

$$\frac{d\lambda}{dt} = -\lambda \kappa V_n. \quad (4.16)$$

Il convient de souligner que cette équation décrit la dérivée totale de l'espacement, c'est-à-dire la variation de  $\lambda$  lorsque l'on suit un point donné de la structure (par exemple, un point de jonction  $\alpha$ - $\beta$ -liquide). Notons à présent  $(y_i, z_i)$  les coordonnées de ce point particulier. L'équation (4.10) peut se réécrire :

$$\begin{cases} dy_i/dt = -V_n \sin \phi \\ dz_i/dt = V_n \cos \phi \end{cases}. \quad (4.17)$$

Dans cette équation,  $dy_i/dt$  représente la vitesse de dérive  $V_d$  de la structure selon  $y$ . Éliminant le temps en (4.17), on obtient :

$$\frac{\partial z_i}{\partial y_i} = \left( \frac{\partial \zeta}{\partial y_i} \right)^{-1}. \quad (4.18)$$

Introduisons le fait qu'en solidification directionnelle, l'enveloppe du front est une isotherme dont la forme est indépendante du temps. Dans ces conditions, l'équation de l'interface peut se réécrire :

$$z = \zeta(y) + Vt. \quad (4.19)$$

Le second membre de (4.18) est maintenant indépendant du temps, si bien que cette équation peut être intégrée par séparation des variables. Il vient :

$$z_i(y_i) = z_{i0} - \int_{y_{i0}}^{y_i} \zeta(y)^{-1} dy, \quad (4.20)$$

où  $x_{i0}$  est l'abscisse du point au temps  $t = 0$  et  $z_{i0} = \zeta(y_{i0})$ . On voit que les trajectoires de tous les points sont identiques à une translation près selon l'axe  $z$ . Reportant (4.20) dans (4.19), on obtient une équation implicite pour  $y_i(t)$ . Le problème est donc entièrement résolu, quoique implicitement.

Dans notre dispositif, les isothermes ont une courbure légèrement négative et présentent un maximum. Au voisinage de ce sommet, on peut écrire :

$$\zeta(y) = -\frac{y^2}{2R}, \quad (4.21)$$

où  $R \gg y$  est le rayon de courbure au sommet. Dans ces conditions,  $\kappa V_n \approx -V/R$  et  $V_d \approx -Vy/R$ . Reportant (4.21) en (4.20), et  $\kappa V_n = -V/R$  en (4.16), on obtient :

$$z_i - z_{i0} \approx -R \ln \left( \frac{y_i}{y_{i0}} \right) \quad (4.22)$$

et

$$\lambda_i \approx \lambda_{i0} e^{\frac{Vt}{R}}. \quad (4.23)$$

On voit qu'au voisinage du sommet, l'espacement croît exponentiellement avec un temps caractéristique égal à  $R/V$ .

Enfin, nous aurons à considérer la variation au cours du temps de la moyenne de l'espacement d'une structure fibreuse bidimensionnelle, semblable à celle de la Figure 4.6, sur un front courbé dans la seule direction  $y$  (isothermes cylindriques de génératrices parallèles à  $x$ ). La moyenne sera faite sur une fenêtre d'observation consistant en un rectangle d'aire  $S_{tot}$ . Pour traiter ce problème exactement, il nous faudrait spécifier la distribution initiale des fibres à l'intérieur de la fenêtre. L'approximation consistant à supposer la structure initiale parfaitement hexagonale d'espacement  $\lambda_0$  sera cependant suffisante. Dans un réseau hexagonal parfait, l'espacement, le nombre  $N$  de fibres dans la fenêtre, et  $S_{tot}$  sont reliés par l'équation (4.6). Cette équation définit un espacement moyen  $\lambda_N$  pour tout arrangement de fibres. Après étirement de la structure d'un facteur  $\alpha$  dans la direction  $y$ , on a :

$$S_{tot} = \alpha \frac{\sqrt{3}}{2} \lambda_0^2 N(\alpha), \quad (4.24)$$

où  $N(\alpha)$  est le nombre de fibres subsistant dans la fenêtre après étirement. Selon la définition (4.6) de  $\lambda_N$ , on a donc :

$$\lambda_N(\alpha) = \sqrt{\alpha} \lambda_0. \quad (4.25)$$

Or, nous avons montré que, dans les conditions de nos expériences,  $\alpha \approx \exp(Vt/R)$ . Il vient donc :

$$\boxed{\lambda_N \approx \lambda_0 e^{t/\tau_\lambda}} \quad \text{avec} \quad \boxed{\tau_\lambda = \frac{2R}{V}}. \quad (4.26)$$



Il est à noter que, lorsque le front est courbé dans les deux directions  $x$  et  $y$ , la quantité  $\kappa$  apparaissant en (4.16) doit être interprétée comme la courbure totale (deux fois la courbure moyenne) du front. Si nous supposons de plus, pour simplifier, que les sections principales du front sont parallèles aux axes de coordonnées, la quantité  $R$  en (4.26), qui représente le rayon de courbure  $R_y$  dans la direction  $y$ , doit être remplacée par  $R_T = (1/R_x + 1/R_y)^{-1} < R_y$ .

#### 4.4 Effet de biais thermique : alignement des lamelles dans l'alliage $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$

Nous allons illustrer l'effet de dérive lié au biais thermique par des observations réalisées dans un alliage  $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$  légèrement hypereutectique. La structure de solidification de tels alliages est essentiellement lamellaire, mais pas nécessairement ordonnée. En fait, à l'issue des stades initiaux de la solidification, la structure est le plus souvent désordonnée, de type "labyrinthe" (Fig. 4.15), puis évolue au cours du temps vers une structure lamellaire ordonnée orientée perpendiculairement aux parois de l'échantillon. Comment se passe cette transformation ? Cette question était restée ouverte jusqu'à ce que les observations que nous allons maintenant rapporter y répondent.

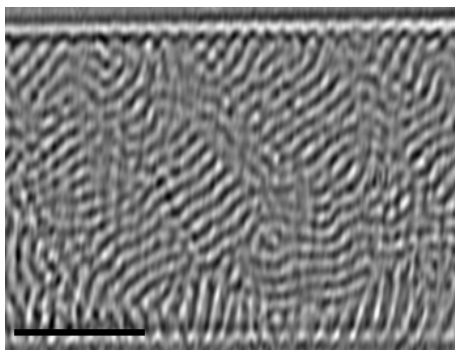


FIGURE 4.15 - Structure eutectique "en labyrinthe".  $V = 1,0 \mu\text{ms}^{-1}$ . Durée de solidification : 10 min. Barre :  $100 \mu\text{m}$ .

La Figure 4.16 montre l'évolution d'une structure eutectique lamellaire en présence d'un biais thermique  $\phi=10^\circ$ . On voit qu'une structure lamellaire ordonnée apparaît près du bord amont et envahit progressivement tout le front. La frontière entre la zone lamellaire ordonnée et la zone labyrinthe reste bien définie et globalement parallèle aux bords pendant tout le processus.

On peut suivre la trajectoire de la frontière entre domaine lamellaire ordonné et structure en labyrinthe au cours du temps dans un diagramme spatio-temporel (partie droite de la Fig. 4.16). Pour réaliser un diagramme spatio-temporel, on enregistre une ligne de position fixe (verticale dans le cas présent) au cours du temps. Le diagramme est composé de l'empilement successif des images obtenues. Dans la Fig. 4.16, on distingue (ligne claire en haut, et ligne sombre en bas) les trajectoires des lignes de contact entre le front et les plaques de verre (on note un léger recul du front,

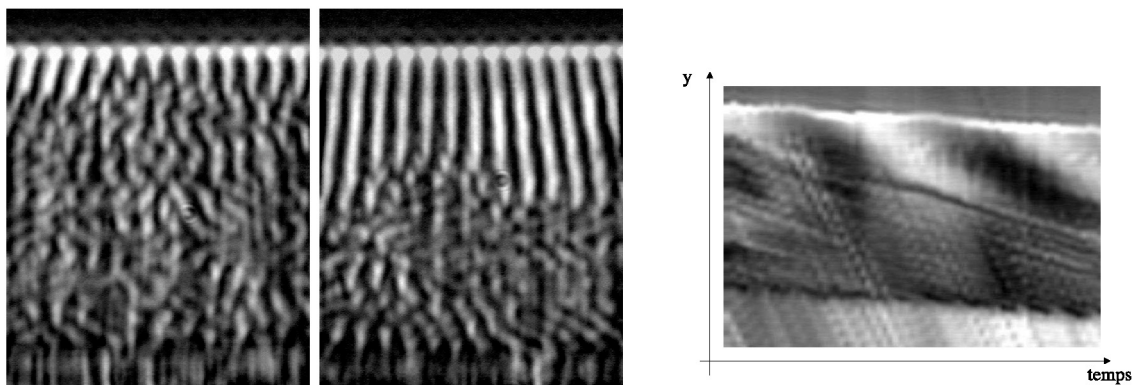


FIGURE 4.16 – Effet d'un biais thermique sur la dynamique d'un eutectique lamellaire de  $CBr_4 - C_2Cl_6$ .  $\eta = 0,4$ .  $V = 1,0 \mu\text{ms}^{-1}$ . Epaisseur de l'échantillon :  $350 \mu\text{m}$ . A gauche : micrographies prises à 17 min d'intervalle. Dimension horizontale :  $140 \mu\text{m}$ . La structure unidimensionnelle ordonnée créée près du bord (plaque de verre arrière) se propage, créant une structure lamellaire perpendiculaire au bord. Les images n'étant pas redimensionnées, l'angle apparent des lamelles avec  $y$  est environ 2,1 fois plus grand que l'angle réel. A droite : diagramme spatio-temporel (la ligne d'enregistrement se situe au milieu de la fenêtre d'observation). Les stries de forte pente proviennent de l'image de la structure interne du solide qui est advectée à la vitesse  $V$ .

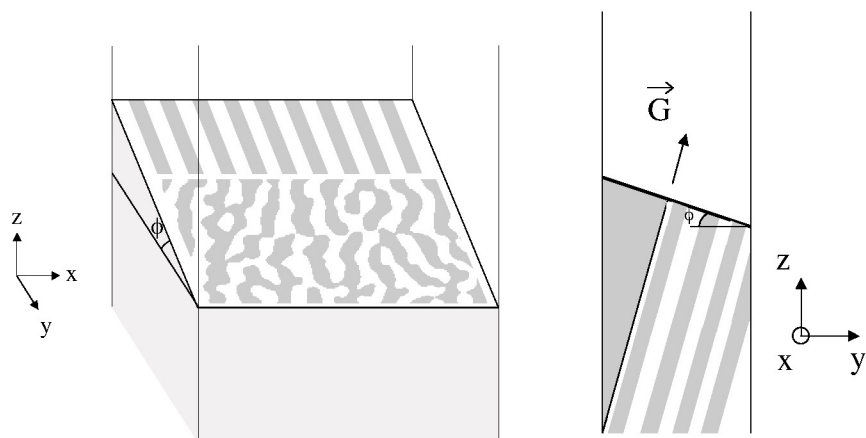


FIGURE 4.17 – Schémas en perspective (à gauche) et en coupe (à droite) de l'effet d'un biais thermique sur la solidification d'un alliage eutectique. Les lamelles croissent suivant la direction du gradient thermique. Le biais impose donc une dérive de la structure allant de la plaque de verre la plus froide à la plus chaude.

à une vitesse  $\approx 0,04 \mu\text{ms}^{-1}$ , dû à un effet d'impuretés). Entre ces deux lignes, on distingue deux régions : en bas, la région en labyrinthe (les stries sont les trajectoires des lamelles), et en haut la région lamellaire stationnaire (l'alternance de luminosité dans la région lamellaire ordonnée dénote une très lente dérive des lamelles selon  $x$ ). La trajectoire de la frontière est, comme celle des détails de la zone labyrinthe, à peu près une ligne droite, dont la pente donne la vitesse de dérive globale  $V_d$  de la structure selon  $y$ . On mesure  $V_d = 0,15 \pm 0,01 \mu\text{ms}^{-1}$  (corrigée du recul du front), d'où  $\psi = 8,5 \pm 0,5^\circ$ . Cette valeur est en accord avec la valeur  $\phi$  du biais estimée à  $10 \pm 1^\circ$  d'après la mesure de la largeur apparente de l'interface. Nous avons pu reproduire ce phénomène de propagation de la structure lamellaire à partir du bord amont dans plusieurs autres expériences, avec des biais de plus faible valeur (même en-dessous de  $3^\circ$ ). Dans l'une d'entre elle, nous avons pu mesurer indépendamment l'angle de biais  $\phi = 6,9 \pm 1^\circ$  et l'angle de dérive  $\psi = 5,3 \pm 1^\circ$ . On note dans l'ensemble que  $\psi$  et  $\phi$  sont toujours très proches, mais que l'angle de dérive semble systématiquement plus faible que l'angle du biais thermique. Notre hypothèse est qu'il y a une dynamique intrinsèque liée à la compétition entre les deux structures et aux défauts de la paroi qui les sépare, faisant progresser la structure labyrinthe aux dépens de la structure ordonnée. Nous avons négligé ici tout effet d'une courbure des isothermes.

On peut se poser la question de l'espacement  $\lambda$  qui est ainsi sélectionné. Dans l'exemple de la Figure 4.16, on a des lamelles au bord initialement entre  $\Lambda = 0,95$  et  $\Lambda = 1,05$ . Dans trois autres expériences, nous avons trouvé  $\Lambda$  entre 1,0 et 1,2 (une expérience avait un biais inférieur à  $2^\circ$ ).

Nous avons indiqué au paragraphe 1.2.3 que, dans les alliages  $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$  proches de l'eutectique, la structure lamellaire subit une bifurcation zigzag pour  $\Lambda = 0,9 \pm 0,05$  et que les lamelles se brisent spontanément (« break-up ») pour  $\Lambda = 1,1$  environ. Cependant, nous n'avons guère observé de développement de ces instabilités dans les expériences que nous venons de décrire. Cela est peut-être simplement dû au fait que les temps d'amplification de ces instabilités sont très longs - plus longs, en particulier, que le temps caractéristique de dérive défini en (4.9). A l'appui de cette interprétation, nous notons un début d'instabilité zigzag (qui s'amplifiera par la suite) dans la Figure 4.16 (micrographie de droite). Cependant, de nouvelles expériences seront nécessaires pour clarifier ce point.

Enfin, des simulations numériques en champ de phase par M. Plapp et coll., dans lesquelles un biais a été donné dans le champ thermique, montrent le même effet d'alignement propagatif [63] (Fig. 4.18).

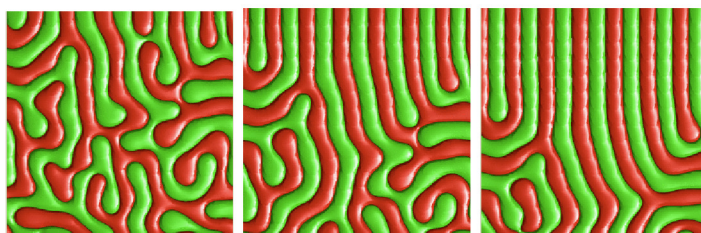


FIGURE 4.18 – Evolution d’une structure eutectique lamellaire sous l’effet d’un biais thermique. Simulation numérique par champ de phase [63]. L’état initial imposé est celui de la première image (image de gauche). Les conditions aux bords sont périodiques selon  $x$ , et réfléchissantes selon  $y$ . Les isothermes sont planes et parallèles à  $x$ , mais inclinées de  $8^\circ$  par rapport à  $y$ .

## 4.5 Effet de la courbure des isothermes sur la dynamique des fronts eutectiques fibreux

### 4.5.1 Mesure de la courbure du front

L’étude de l’évolution des structures eutectiques fibreuses de l’alliage SCN-DC sur de longues durées a non seulement confirmé l’analyse, donnée au § 4.4, des effets liés à l’inclinaison moyenne des isothermes, mais a de plus révélé l’importance des effets dus à la courbure de ces isothermes.

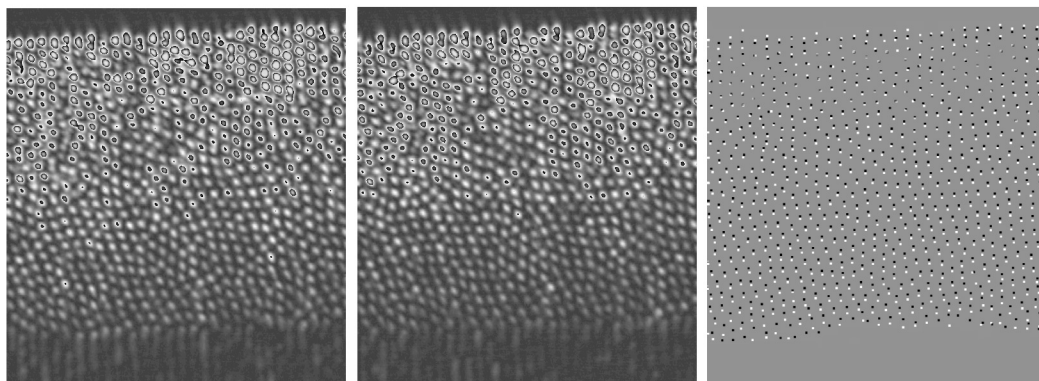


FIGURE 4.19 – Micrographies d’une structure eutectique fibreuse de SNC-DC à deux instants  $t_1$  et  $t_2$  séparés de 30 min.  $V = 0,035 \mu\text{ms}^{-1}$ . A droite : superposition des deux micrographies binarisées ( $t_1$  : points noirs ;  $t_2$  : points blancs). La superposition d’un point noir et d’un point blanc donne un point gris invisible. Dimension horizontale :  $440 \mu\text{m}$ .  $e = 400 \mu\text{m}$ . Biais thermique  $\phi = 3,3^\circ$ .

La Figure 4.19 montre des micrographies d’une structure fibreuse obtenue à  $V = 0,035 \mu\text{ms}^{-1}$  à deux temps successifs  $t_1$  et  $t_2 = t_1 + 30 \text{ min}$ , ainsi que la superposition de ces deux images binarisées. On constate que les fibres se sont déplacées dans la direction  $y$  d’une quantité qui dépend de leur coordonnée le long de cet axe. Aucun déplacement significatif n’a lieu selon  $x$ . Près de la plaque arrière ( $y = 0$ ), on constate

que le déplacement est nul le long d'une ligne proche de la plaque arrière, et augmente lorsque  $y$  augmente. Près de la plaque avant ( $y = W$ ), le déplacement vaut environ  $\lambda/2$ . Au contact de cette plaque, les fibres sont éliminées. Il y a donc un étirement continu de la structure dans la direction  $y$ .

Nous avons étudié cette dynamique en détail à l'aide de diagrammes spatio-temporels. Un exemple est donné dans la Figure 4.20. Certains détails de cette figure appellent un commentaire : le fait que la brillance des lignes est constante ou varie très lentement (sauf près du bord arrière) confirme que les fibres ne se déplacent pas selon  $x$ . La fibre bordant la paroi de verre (arrière) a un mouvement plus ou moins oscillant (elle change de luminosité) après un branchement à  $t \approx 20$  min (noter qu'un autre branchement est visible à  $t \approx 3$ h30min, à la cote  $y=200 \mu\text{m}$ , donc au coeur de la structure). Cependant, le fait essentiel est le déplacement continu des fibres selon  $y$ .

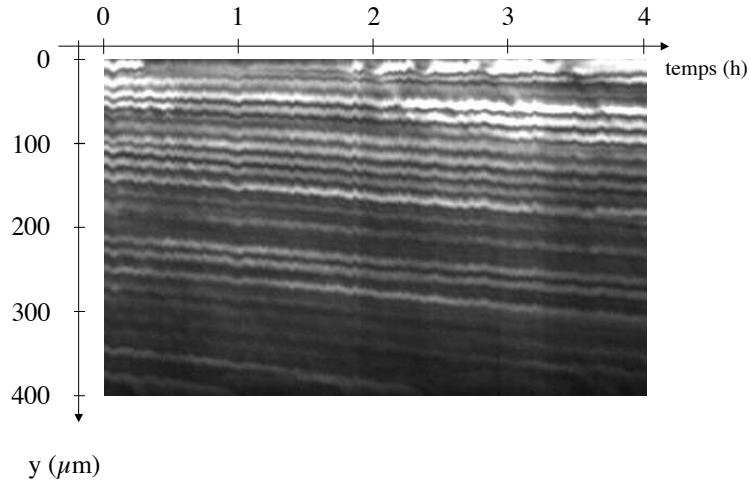


FIGURE 4.20 – Diagramme spatio-temporel de la structure fibreuse de la Fig. 4.19. La ligne d'acquisition est au milieu de la micrographie. La dimension verticale est calée sur l'épaisseur de l'échantillon. Le recul du front ( $0,0015 \mu\text{ms}^{-1}$ ) a été soustrait. Les lignes claires sont les trajectoires  $y_i(t)$  des fibres dans le plan  $(y, t)$ . Les modulations aux petites échelles de temps sont des artefacts dus aux vibrations et perturbations thermiques.

Nous définissons la vitesse locale  $V_d$  et l'angle local  $\psi$  de dérive par :

$$V_d = \frac{\partial y_i}{\partial t}, \quad (4.27)$$

et

$$\tan \psi = \frac{V_d}{V}, \quad (4.28)$$

où  $y_i(t)$  est la coordonnée instantanée selon  $y$  de la fibre  $i$ . Les valeurs de  $\psi$  mesurées à partir de la Figure 4.20 sont reportées en fonction de  $y$  dans la Figure 4.21. On voit que  $\psi$  varie de façon à peu près monotone entre  $0^\circ$  et  $10^\circ$ . Dans l'intervalle d'incertitude, on peut approximer la variation de  $\psi$  selon  $y$  par une droite. Sa valeur moyenne

est de  $5,2^\circ$ . La forme du front est parabolique, aux incertitudes expérimentales près, sauf au voisinage immédiat de la paroi du creuset, qui, dans ce cas particulier (et dans ce cas seulement), coïncide pratiquement avec le sommet du front. Le rayon de courbure  $R$  de la parabole, pratiquement constant sur l'intervalle considéré, est de 3,6 mm. Cette quantité est grande devant l'épaisseur de l'échantillon.

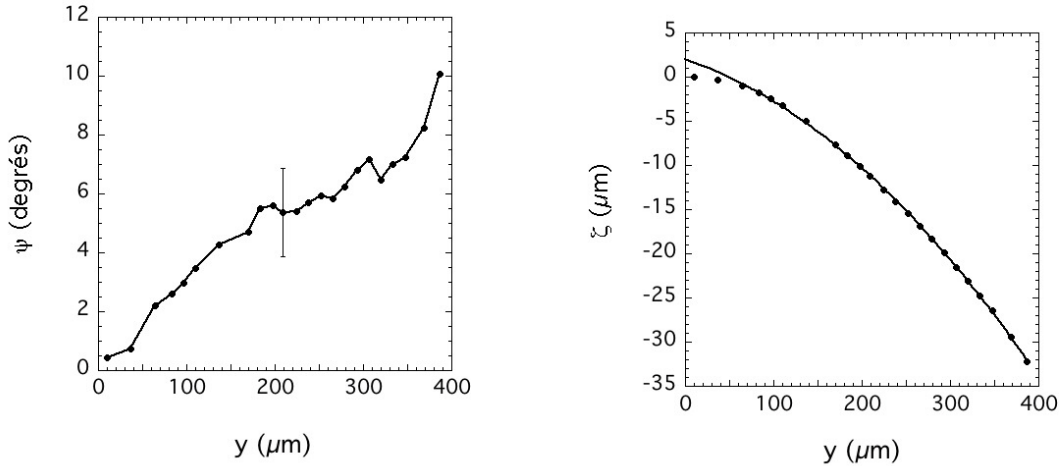


FIGURE 4.21 – A gauche : angle de dérive  $\psi$  en fonction de  $y$ , déduit de la Fig. 4.20. A droite : profil du front de solidification selon  $y$  (symboles) obtenu à l'aide de l'éq. 4.18. Ligne continue : parabole ajustée sur tous les points sauf les deux premiers ( $\zeta = -0,00014 y^2 - 0,033 y + 2,0$ ).

Dans l'approximation de croissance perpendiculaire (cf § 4.3.2), la valeur moyenne de  $\psi(y)$ , notée  $\psi_{moy}$ , est égale à la valeur  $\phi$  du biais déduite de la mesure de la largeur apparente de l'interface (cf § 2.6). Afin de tester la validité de cette approximation ainsi que la précision de nos mesures, nous avons comparé les valeurs de  $\psi_{moy}$  et de  $\phi$  dans six expériences. Les résultats sont reportés dans la Figure 4.22. Les expériences retenues pour ce test n'incluent pas l'expérience, unique, où nous avons observé un effet "d'accrochage" (cf § 4.5.4). La corrélation entre  $\psi_{moy}$  et  $\phi$  est nette ( $r^2 = 0,55$ ). Un seul point ( $\phi = -1^\circ$  et  $\psi_{moy} = 4^\circ$ ) semble aberrant. Cependant, la droite de régression diffère de  $\psi_{moy} = \phi$ . La différence moyenne entre  $\psi_{moy}$  et  $\phi$  est de  $1,5^\circ$  environ. Une correction de l'indice du liquide ( $n_L = 1,451 \rightarrow n_L = 1,494$ ) suffit à supprimer cette différence (sans changer les positions relatives des points), et fait passer la droite de régression par l'origine. L'écart-type vaut alors  $1,5^\circ$ . Une correction de l'épaisseur des lames de verre ( $310 \mu\text{m} \rightarrow 317 \mu\text{m}$ ) produit une amélioration encore plus nette. Dans ce cas, la position relative des points est légèrement corrigée (car  $\psi_{moy} \propto 1/f$ ), et la droite de régression a pour équation :  $\psi_{moy} = 0,998 \phi + 0,0003$  avec un écart-type de  $1,5^\circ$ . Il est remarquable que la pente et l'ordonnée à l'origine soient corrigées simultanément. Le test est donc nettement en faveur de l'approximation de croissance perpendiculaire.

Revenant à la mesure de la courbure des isothermes, nous notons que la mesure de la forme du front telle que nous venons de la décrire (mesure "brute") est entachée

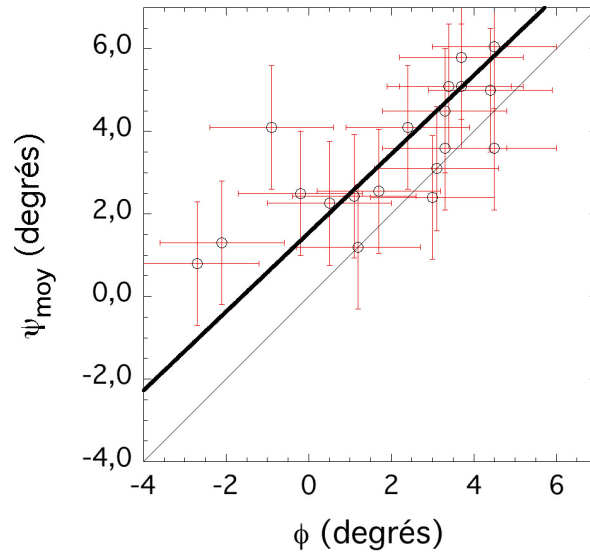


FIGURE 4.22 – Corrélation entre l’inclinaison  $\phi$  des isothermes et la moyenne  $\psi_{moy}$  de l’angle de dérive. En trait fort : droite de régression. En trait fin :  $\psi_{moy} = \phi$ . Chaque valeur de  $\psi_{moy}$  correspond à la mesure d’un profil de front demandant plusieurs heures d’expérience à vitesse constante.

d’une erreur systématique d’origine instrumentale. Le front étant courbé, l’angle d’inclinaison n’est pas uniforme, et par conséquent le facteur  $f$  de redimensionnement des images ne l’est pas non plus. Une correction doit donc être apportée dans le profil angulaire, qui n’apporte qu’un changement quantitatif dans les mesures de  $\psi$  et  $R$ . Dans la Figure 4.25, le rayon de courbure devient 4,4 mm au lieu de 3,6 mm, l’angle maximal de  $8^\circ$  au lieu de  $10^\circ$ . La valeur moyenne de  $\psi$  devient  $4,5^\circ$  et se rapproche de la valeur mesurée de  $\phi$  ( $3,3^\circ$ ).

Nous avons pu répéter des mesures de  $R$  semblables à celle présentée dans la Figure 4.21 dans huit expériences différentes. Dans toutes ces expériences, la forme du front était pratiquement parabolique. La valeur de  $R$  variait de 1,5 mm à 8 mm selon les expériences. Les données sont reportées dans la Figure 4.23 en fonction de la vitesse  $V$  de solidification et du temps de solidification. On distingue peut-être une tendance de  $R$  à diminuer lorsque  $V$  augmente, mais pas de dépendance du temps de solidification. Le Tableau 4.24 montre des mesures de  $R$  effectuées pendant l’expérience de la Fig. 4.19, à plusieurs temps et pour plusieurs vitesses. Ces mesures suggèrent que  $R$  augmente légèrement au cours du temps, à vitesse constante, et diminue après un saut de vitesse vers le haut.

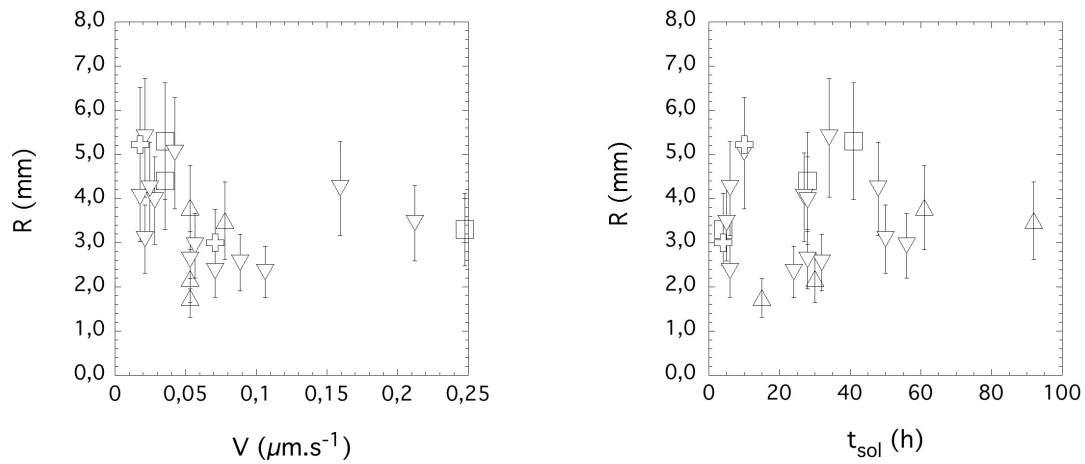


FIGURE 4.23 – Rayon de courbure  $R$  du front mesuré au cours de huit expériences distinctes. A gauche : en fonction de la vitesse de solidification  $V$ . Les symboles indiquent la nature du saut de vitesse précédent la mesure : aucun saut (cercles), saut vers le haut (triangles pointant vers le haut), saut vers le bas (triangles pointant vers le bas). Les croix correspondent à deux mesures effectuées avec un échantillon d'épaisseur  $770 \mu\text{m}$ . A droite : en fonction du temps de solidification total  $t_{\text{sol}}$ .

$V$ ( $\mu\text{ms}^{-1}$ )	$t_{\text{sol}}$ (h)	$R$ (mm)
0,035	28	4,4
0,035	32	4,9
0,035	41	5,3
0,053	61	3,8
0,078	92	3,5

FIGURE 4.24 – Rayon de courbure  $R$  du front mesuré au cours d'une expérience de particulièrement longue durée. Les sauts de vitesse  $0,035 \rightarrow 0,053 \mu\text{ms}^{-1}$  et  $0,053 \rightarrow 0,078 \mu\text{ms}^{-1}$  ont eu lieu à  $t_{\text{sol}} = 47\text{h}$  et  $70\text{h}$  respectivement.



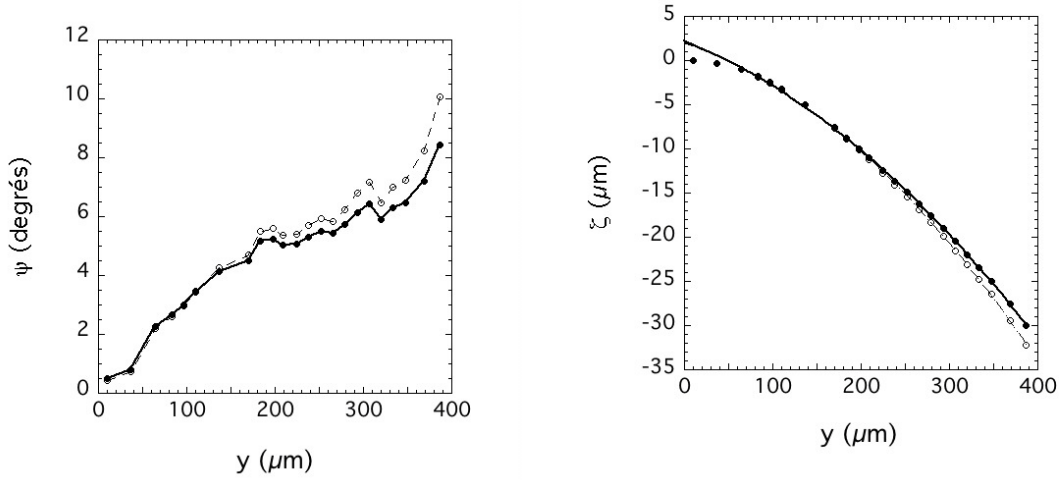


FIGURE 4.25 – Angle de dérive  $\psi$  en fonction de la position. Symboles blancs et ligne en pointillés : mêmes données que dans la Fig. 4.21. Symboles noirs et ligne continue : données corrigée en tenant compte de la courbure du front.

#### 4.5.2 Evolution de l'espacement interfibres moyen

La courbure du front provoque un étirement de la structure fibreuse le long de l'axe  $y$ , comme nous venons de le voir. Dans le solide, les fibres forment un éventail dans le plan  $(y, z)$ . Les bords sont des puits. Par conséquent, la valeur moyenne  $\lambda_{moy}$  de l'espacement interfibres augmente au cours du temps. Dans le cas de la Figure 4.20, on mesure, pour  $t = 0$ ,  $\lambda_{moy} = 17,1 \mu\text{m}$ , et, pour  $t = 4h$ ,  $\lambda_{moy} = 17,7 \mu\text{m}$ . Le Tableau 4.26 regroupe quelques mesures de ce type, donnant la variation de  $\lambda_{moy}$  pour de longues durées de solidification, avec la valeur de  $R$  et  $V$ . Ces variations sont plus ou moins importantes selon l'histoire de l'expérience. En fait, on doit distinguer, d'une part, les expériences pendant lesquelles  $\lambda_{moy}$  est resté à l'intérieur de l'intervalle de stabilité (régime d'étirement sans branchement<sup>3</sup>), et, d'autre part, les expériences durant lesquelles  $\lambda_{moy}$  est sorti de cet intervalle (régime d'étirement-branchements). Nous nous intéresserons d'abord au régime d'étirement sans branchements.

Nous avons mesuré l'augmentation de  $\lambda_{moy}$  au cours du temps dans une série d'expériences. Nous considérerons d'abord l'expérience à  $V = 0,021 \mu\text{ms}^{-1}$  illustrée par la Figure 4.27. Le profil du front, mesuré comme expliqué plus haut, est montré Fig. 4.28 :  $R$  vaut en moyenne  $3,2 \text{ mm}$  mais n'est pas uniforme. Ce profil est moins dissymétrique que celui de la Figure 4.21 : il se produit des éliminations sur les deux bords. La Figure 4.29 montre  $\lambda_{moy}$  en fonction du temps. Le temps  $t = 0$  correspond à la sortie d'un transitoire consécutif à un saut de vitesse ( $0,028 \rightarrow 0,021 \mu\text{ms}^{-1}$ ) appliqué à  $t = -2h$ . Au cours de l'expérience,  $\lambda_{moy}$  passe de  $16,4$  à  $18,8 \mu\text{m}$  ( $\Lambda_{moy}$  passe de  $0,75$  à  $0,86$ ).

3. Dans le régime d'étirement "sans branchement", il peut arriver que des événements de branchements se produisent près de défauts lorsque  $\lambda_{moy}$  est proche du seuil d'instabilité, mais ils sont en très petit nombre.

$V$ ( $\mu\text{ms}^{-1}$ )	$d$ (min)	$\lambda_{moy}$ initial ( $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{moy}$ final ( $\mu\text{m}$ )	$\lambda_m$ ( $\mu\text{m}$ )	$R$ (mm)	instabilité présente
0,021	600	16,4	18,8	21,9	5,4	non
0,028	180	15,2	16,0	19,0	2,6	non
0,035	250	17,1	17,7	17,0	4,4	branchements
0,039	50	13,4	13,8	16,2	4,4	éliminations
0,053	300	14,5	14	13,9	3,2	branchements
0,071	49	10,3	11	12,0	2,3	éliminations
0,071	600	12,3	11,9	12,0	2,2	branchements
0,106	64	9,3	10,1	9,8	2,6	branchements
0,117 (*)	72	8,5	9,4	9,3	5,3	non

FIGURE 4.26 – Espacement  $\lambda_{moy}$  mesurée par construction de Voronoï dans différentes expériences correspondant à des vitesses  $V$  et des courbures de front  $R$  différentes.  $d$  : durée de solidification. L'astérisque désigne le fait que la vitesse n'était pas constante pendant le temps de mesure de  $\lambda$ .

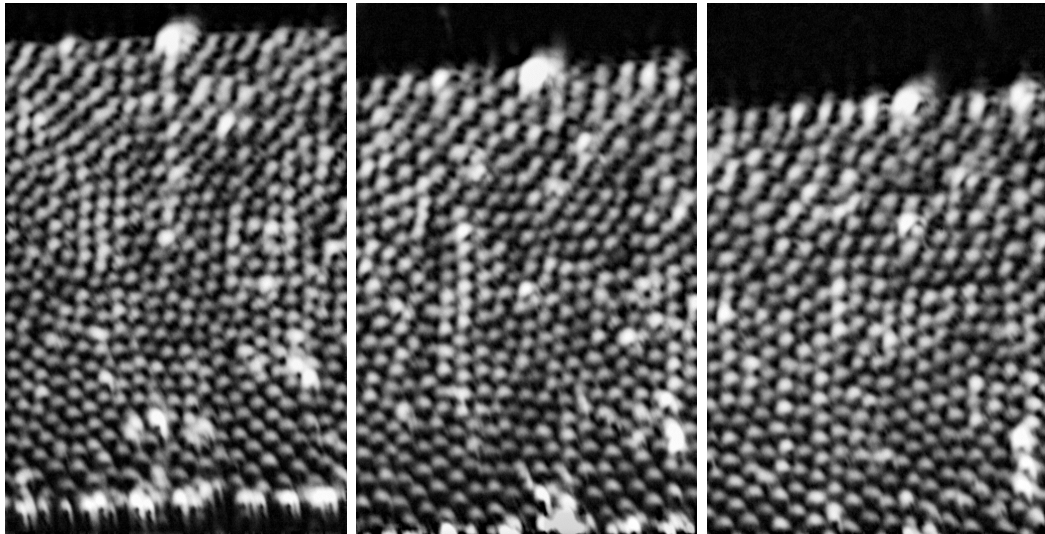


FIGURE 4.27 – Structure fibreuse d'un front de SCN-DC solidifié à  $V = 0,021 \mu\text{ms}^{-1}$ , à trois instants successifs espacés de 5 heures. Le recul du front et la présence de poussières gênent la visualisation de la structure, mais ne perturbent pas la dynamique sensiblement. Dimension horizontale :  $300 \mu\text{m}$ .

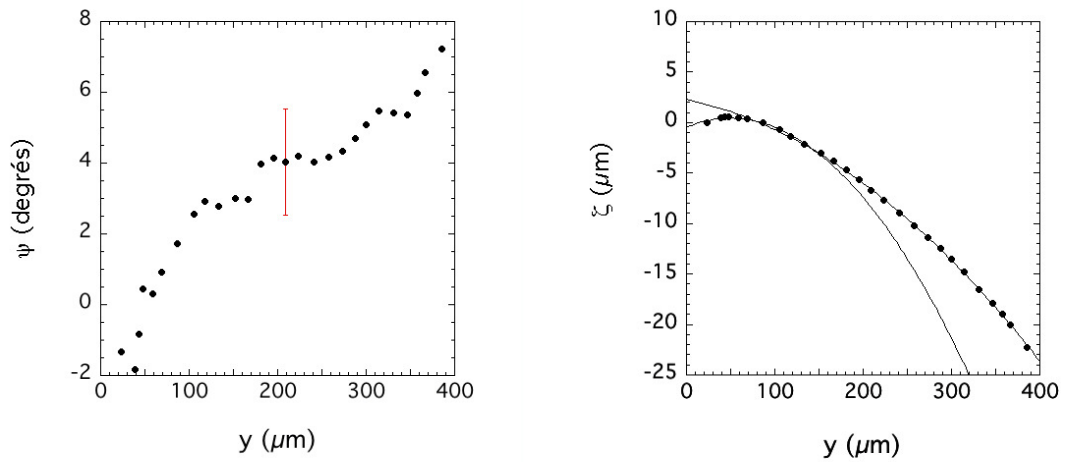


FIGURE 4.28 – A gauche : angle de dérive  $\psi$  en fonction de  $y$  du front montré dans la Fig. 4.27. La discontinuité en  $y=170 \mu\text{m}$  est vraisemblablement due à un joint de grains. A droite : profil du front. Les courbes correspondent à deux ajustements de parabole différents. Première parabole ( $y = 0$  à  $y = 150 \mu\text{m}$ ) :  $R = 1,4 \text{ mm}$ . Deuxième parabole (points restants :  $R = 4,3 \text{ mm}$ ). La moyenne pondérée est d'environ  $3,2 \text{ mm}$ .

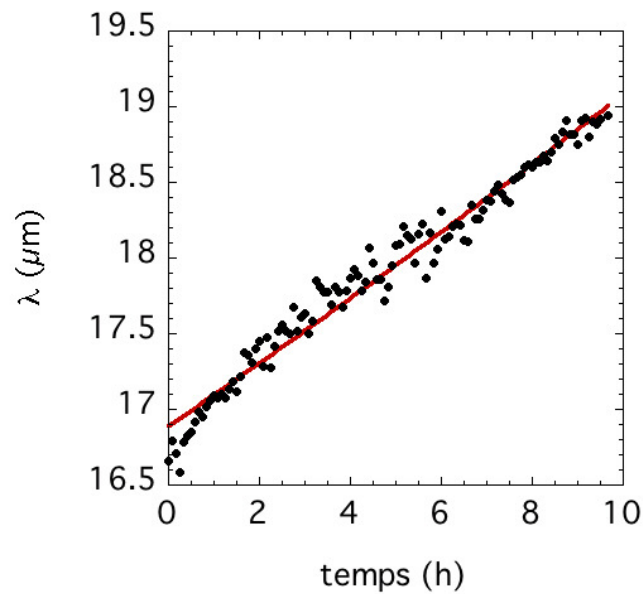


FIGURE 4.29 – Variation de l'espace moyen entre fibres de camphre au cours d'une solidification à  $V = 0,021 \mu\text{ms}^{-1}$ . Le rayon de courbure du front mesuré est de  $3,2 \pm 0,5 \text{ mm}$ . Ajustement par une courbe exponentielle de temps caractéristique  $\tau = 82 \text{ h}$ .

$V$ ( $\mu\text{ms}^{-1}$ )	$R$ (mm)	$\Delta t$ (min)	$\lambda_{moy}$ initial ( $\mu\text{m}$ )	$\Lambda_{moy}$ initial	$\tau_\lambda = 2R/V$ (h)	$\tau$ ajusté (h)
0,053	3,9	50	11,7	0,84	41	28
0,018	5,0	220	18,1	0,75	157	109
0,042	5,0	45	12,3	0,79	66	43
0,021	3,2	600	16,4	0,75	84	82
0,028	4,0	180	15,2	0,80	78	45
0,035	4,4	125	17,1	1,01	69	70
0,039	4,4	50	13,4	0,83	63	54
0,011	2,6	64	9,3	0,95	14	12

FIGURE 4.30 – Données issues d'expériences différentes.  $V$  : vitesse de solidification.  $R$  : rayon de courbure du front.  $\tau_\lambda$  et  $\tau$  : valeurs, respectivement calculée et mesurée, du temps de croissance de l'espacement.  $\Delta t$  : intervalle de temps sur lequel  $\tau$  est mesuré.  $\lambda_{moy}$  et  $\Lambda_{moy}$  : valeurs, respectivement non-réduite et réduite, de l'espacement moyen .

Nous avons montré plus haut que, si l'évolution temporelle de l'espacement est entièrement due à la courbure du front dans la direction  $y$ ,  $\lambda(t)$  doit suivre une loi exponentielle de temps caractéristique  $\tau_\lambda = 2R/V$ , généralement assimilable à une droite de pente  $1/\tau_\lambda$  sur la durée de nos expériences. Dans l'exemple de la Figure 4.29,  $\tau_\lambda = 84 \pm 13$  h. Le temps  $\tau$  obtenu par ajustement d'une droite sur les données expérimentales est de  $82 \pm 5$  h, donc égal à  $\tau_\lambda$  à la précision des mesures.

Le Tableau 4.30 donne des mesures de  $\tau$  effectuées durant différentes expériences et les valeurs  $\tau_\lambda = 2R/V$  pour ces expériences. Les écarts constatés entre  $\tau$  et  $\tau_\lambda$  ne sont pas corrélés avec les valeurs de  $\Lambda$ . Ils entrent dans la marge d'incertitude ( $\approx 0,2 \mu\text{m}$ ) sur la différence entre l'espacement initial et l'espacement final. En conclusion, les mesures des temps de croissance de l'espacement moyen confirment que cette croissance est essentiellement due à la courbure du front dans la direction  $y$ .

### 4.5.3 Réarrangement du réseau de fibres

Nous avons étudié jusqu'ici l'influence de la courbure du front sur la variation de l'espacement interfibres moyen. Nous allons à présent prendre en considération l'évolution temporelle de l'arrangement spatial des fibres. L'étirement d'une structure hexagonale (schématisé Fig. 1.5) dans une direction quelconque de l'espace peut être vu comme une perturbation de type Eckhaus extrapolée à  $q = 0$ . Ce mode est neutre : il n'y a donc en théorie ni amplification ni atténuation de cet étirement, tant que la déformation est faible. Dans nos expériences, l'étirement est grand, et il est appliqué à un état initial qui n'est jamais parfaitement hexagonal. On s'attend donc à ce qu'il y ait des réarrangements (cf § 1.2.4). Nous avons en effet observé que des réarrangements importants ont lieu à petite échelle, mais nous n'avons pu les analyser en raison, d'une part, de la complexité de la structure initiale et, d'autre part, de la petitesse des déplacements relatifs associés à ces réarrangements par rapport à ceux imposés par la courbure du front.

La Figure 4.31 (même expérience que Fig. 4.27) montre l'état initial et l'état final

d'une structure fibreuse restée en régime d'étirement sans branchement pendant 14 heures. La zone du front qui apparaît comme la plus régulière en fin d'évolution est encadrée en blanc. Elle a dérivé à la vitesse  $V_d$  et subi des réarrangements. Les transformées de Fourier de cette partie de l'image montrent un net changement : les fibres se sont alignées en hexagones réguliers dans la direction  $y$  (orientation "verticale"). On remarque plus globalement que, dans l'état final, la structure se divise en deux domaines (la paroi qui les sépare est représentée par la ligne blanche oblique) d'orientations "verticale" (en bas) et "horizontale" (en haut), respectivement. L'analyse du détail de l'évolution montre que chaque zone ordonnée s'étale progressivement au cours du temps, ce qui crée des parois lorsque deux zones d'orientation différentes entrent en contact.

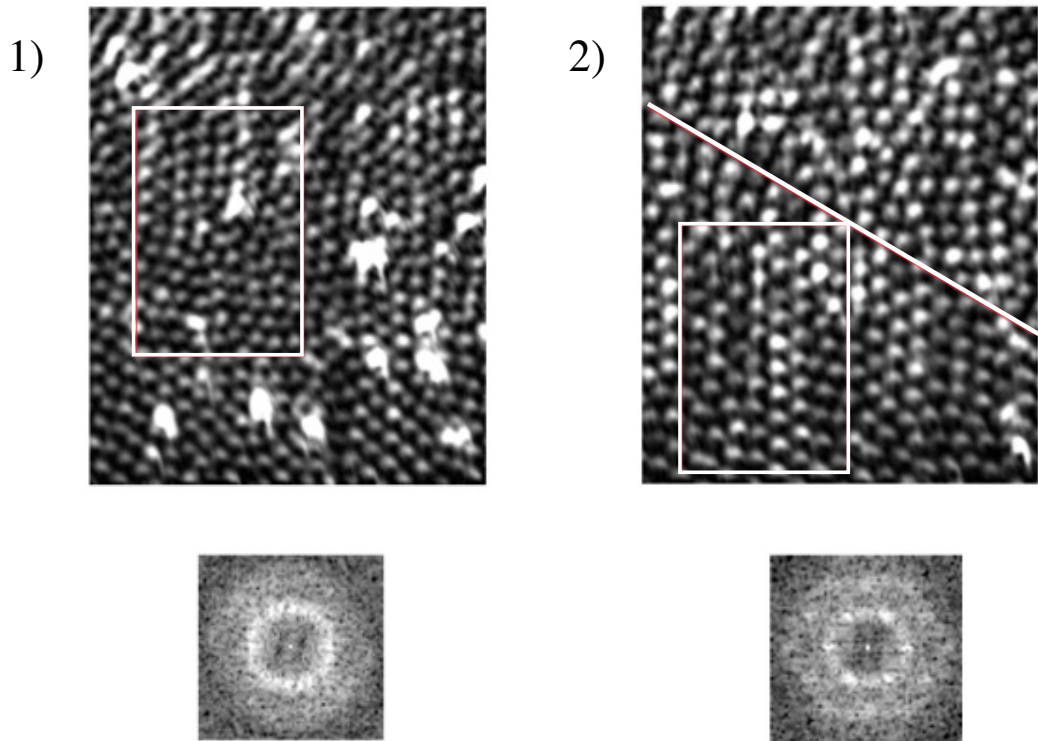


FIGURE 4.31 - Même expérience que Figure 4.27. Les instantanés 1) et 2) ont été pris à 14h d'intervalle. Les transformées de Fourier de la partie encadrée en blanc sont représentées sous les micrographies. La ligne blanche oblique sépare deux domaines d'orientations différentes : "verticale" en bas, "horizontale" en haut. La taille du cadre est  $120 \times 180 \mu\text{m}^2$ .

La formation de deux domaines fortement désorientés met en jeu de grands déplacements, et sort donc du cadre des petites perturbations dans lequel l'analyse de stabilité d'Eckhaus s'applique. Néanmoins, on s'attend à ce que la phase terminale du processus de régularisation obéisse à un processus de diffusion de phase, et donc, à ce que la durée totale du processus soit au moins égale au temps de diffusion de phase  $\omega_\phi^{-1} = 1/(D_\phi k^2)$ , où  $k$  est le plus petit nombre d'onde en jeu. Pour la zone régulière de la Figure 4.31-2, on a  $L = 2\pi/k = 180 \mu\text{m}$ , et  $\Lambda \approx 0,8$ . En utilisant le coefficient de diffusion de phase mesuré en échantillons minces et la formule semi-

empirique pour  $D_\phi$  [7], on obtient :  $D_\phi = 0,028 \mu\text{ms}^{-2}$ . Pour  $L=180 \mu\text{m}$ ,  $\tau_\phi \approx 8\text{h}$ . Ce temps est bien du même ordre que le temps mesuré.

#### 4.5.4 Effets liés à l'anisotropie cristalline

Nous concluons ce chapitre par une remarque concernant les effets d'anisotropie. Nous avons constaté que la présence de joints de grains perturbe parfois la dynamique d'étirement engendrée par la courbure des isothermes. Ces perturbations sont révélées par des anomalies dans les courbes  $\psi(y)$ . La Figure 4.32 en montre un exemple. Quelle est l'origine de cette anomalie ? Elle n'est certainement pas due au ménisque associé au joint de grains, puisque le profil du front est perturbé sur une distance de l'ordre de  $100 \mu\text{m}$ , alors que l'extension spatiale d'un ménisque de joint de grains est d'environ  $10 \mu\text{m}$ . Elle n'est pas due non plus au fait que les joints réagiraient à la courbure du front autrement que les fibres : nous avons constaté que les joints suivent généralement la loi de croissance normale, comme les fibres. Il semble donc que des effets liés à l'anisotropie cristalline soient en cause. Mais cela reste à éclaircir.

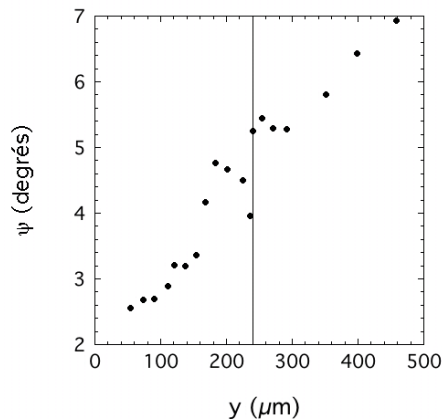


FIGURE 4.32 – Angle de dérive  $\psi$  (non corrigé) selon  $y$  en présence d'un joint de grains parallèle à l'axe  $x$ . La courbe présente une anomalie au voisinage du joint de grains situé en  $y = 240 \mu\text{m}$  (ligne verticale).  $V = 0,018 \mu\text{ms}^{-1}$  -  $R = 4,9 \text{ mm}$ . Epaisseur de l'échantillon :  $770 \mu\text{m}$ .

La Figure 4.33 montre un cas -le seul que nous avons rencontré- où la dynamique est clairement "accrochée" (cf § 3.4) à l'intérieur d'un des grains en présence (grain 1). Dans le grain 1,  $\psi$  est approximativement constant, ce qui signale une dynamique accrochée, tandis que, dans grain 2,  $\psi$  varie linéairement avec  $y$ . On note, dans les Figures 4.33a et 4.33b, que l'angle de dérive décroît légèrement au niveau du joint de grains puis recommence à croître : de part et d'autre du joint dans son voisinage, les fibres dérivent plus vite que lui, et, en cohérence avec cette mesure, des éliminations de fibres au niveau du joint ont lieu de façon régulière.

Ces situations d'accrochage sont exceptionnelles mais détectables, ce qui nous permet d'affirmer que la dynamique des structures fibreuses était de type "flottante" dans tous les autres exemples étudiés dans ce mémoire.

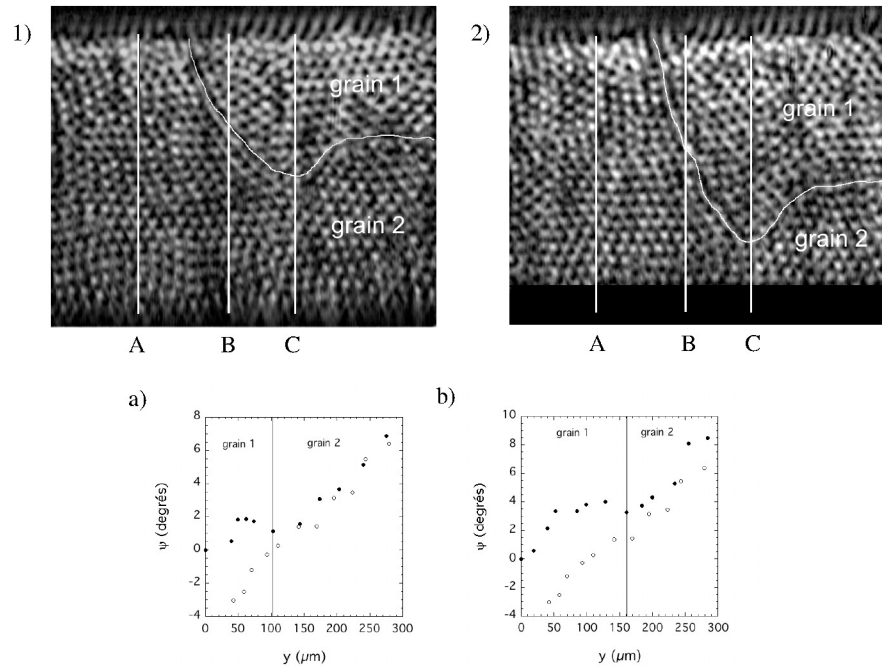


FIGURE 4.33 – Micrographies : Structure fibreuse à deux instants séparés de 8 h. Le joint de grain (surligné en blanc) n'est pas parallèle à  $x$ , et se déforme sous l'effet de dérive selon  $y$ . Graphes : angle de dérive  $\psi$  en fonction de  $y$ , aux mêmes instants, le long des lignes blanches verticales montrées dans les micrographies. Cercles blancs : ligne A. Cercles noirs : lignes B (graphe de gauche) et C (graphe de droite). Le profil angulaire le long de la ligne A, située entièrement dans le grain 2, a la forme standard, tandis que les profils B et C sont anormaux dans le grain 1 (pente à peu près nulle).  $V = 0,053 \mu\text{ms}^{-1}$  et  $R = 1,5 \text{ mm}$  (non corrigé). Dimension horizontale des micrographies :  $440 \mu\text{m}$ .

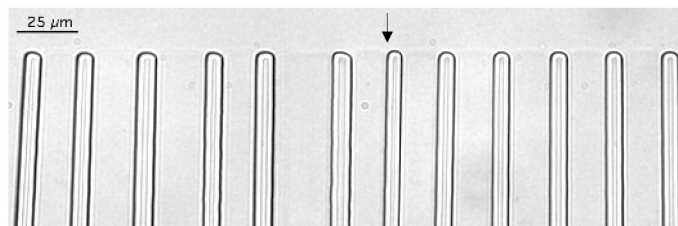


FIGURE 4.34 – Front eutectique en échantillons minces (cf § 2.7) : alliage SCN-DC,  $V = 0,244 \mu\text{ms}^{-1}$ . La flèche signale la présence d'un joint entre deux grains eutectiques. Dans le grain de gauche, les lamelles de camphre sont inclinées par rapport à l'axe de solidification  $z$  ; elles ne sont pas inclinées dans le grain de droite. [54]

# Chapitre 5

## Instabilités des structures eutectiques fibreuses

### 5.1 Instabilité de branchement

#### 5.1.1 Régime permanent

Dans le régime d'étirement sans branchement dû à l'effet de courbure du front étudié au chapitre précédent, l'espacement interfibres moyen d'une structure de solidification eutectique fibreuse augmente continuellement dans le temps. On observe au bout d'un certain temps une saturation de cette évolution à une valeur de l'espacement moyen dont nous verrons qu'elle est très proche de  $\lambda_m$  (Fig. 5.1). Cette saturation est nécessairement due à l'apparition de nouvelles fibres, qui compensent l'étirement, par un mécanisme de "branchement" (voir § 5.1.3). Nous appelons ce deuxième régime, "régime permanent d'étirement-branchement" ou, pour abrégé, "régime permanent". Nous notons que la transition entre les deux régimes successifs (étirement sans branchement et régime permanent) est brusque.

L'instabilité de branchement limite l'intervalle de stabilité des structures eutectiques fibreuses du côté des grandes valeurs de l'espacement. Nous avons pu enregistrer la fréquence de ces branchements dans l'expérience de la Fig. 5.1, grâce à une procédure d'analyse d'images automatique permettant de suivre l'évolution locale de la structure à partir d'une série de micrographies telles que celles de la Fig. 5.2. Dans la Figure 5.3a, nous avons reporté le nombre de branchements (totalisés sur des plages de temps régulières de 25 min chacune) en fonction du temps. On voit que la fréquence de branchements saute brusquement d'à peu près zéro dans le régime d'étirement à environ  $0,2 \text{ min}^{-1}$  au moment de la transition. Il est intéressant de noter (Figure 5.3b) que cette transition correspond aussi à une augmentation significative de la différence entre les valeurs de l'espacement moyen calculées à partir de la construction de Voronoï (Fig. 5.1) et celles calculées sous l'hypothèse d'un réseau hexagonal parfait ( $\lambda_N \propto 1/\sqrt{N}$ , cf § 4.2), en raison de la production, liée aux branchements, de plus nombreux défauts topologiques. Cette remarque justifie l'utilisation de la construction de Voronoï qui fait ressortir beaucoup plus nettement la saturation. Cette situation de compensation entre branchements et forçage thermique se prolonge jusqu'à l'arrêt de l'expérience (à  $V$  constante), ce qui justifie



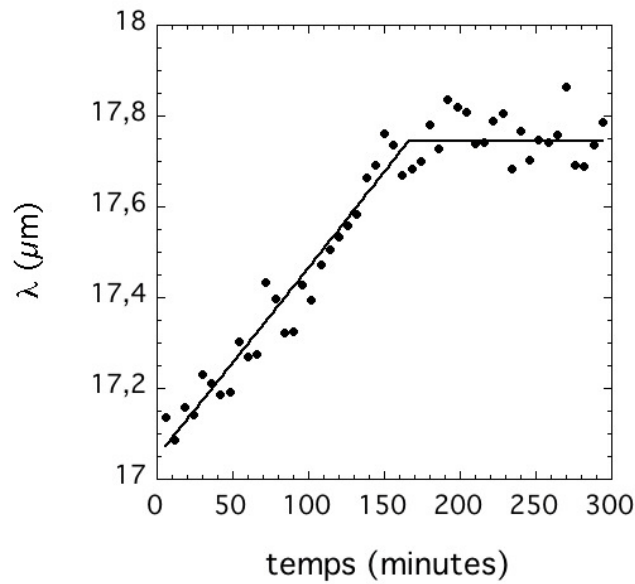


FIGURE 5.1 - Espacement interfibres moyen  $\lambda$  en fonction du temps dans une expérience à  $V = 0,035 \mu\text{ms}^{-1}$ . L'ajustement de la première partie de l'expérience (étirement sans branchement) par une exponentielle donne un temps caractéristique  $\tau = 69\text{h}$ . La valeur de l'espacement moyen est de  $17,1 \mu\text{m}$  ( $\Lambda = 1,0$ ) au départ, et arrive à saturation (régime permanent) à  $\lambda = 17,7 \mu\text{m}$  ( $\Lambda = 1,04$ ).

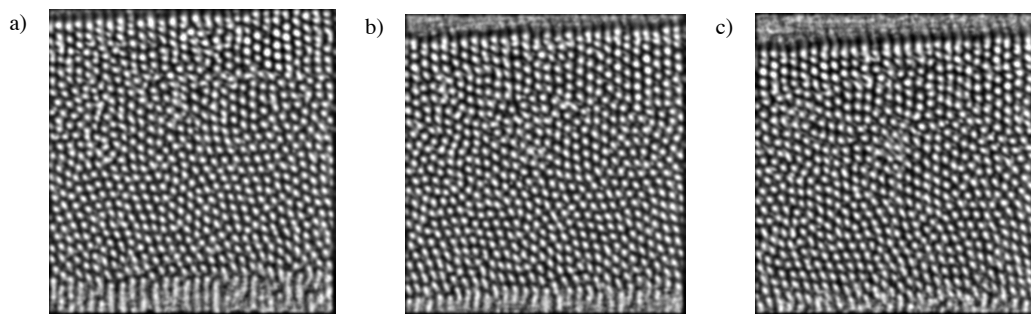


FIGURE 5.2 - Evolution de l'arrangement des fibres dans le régime d'étirement sans branchement [a)  $\rightarrow$  b)] et dans le régime permanent [b)  $\rightarrow$  c)]. Même expérience que Fig. 5.1. Les micrographies sont prises à 2 heures d'intervalle. Aucune modification de la nature de l'arrangement n'est discernable par simple examen.

l'appellation de régime permanent.

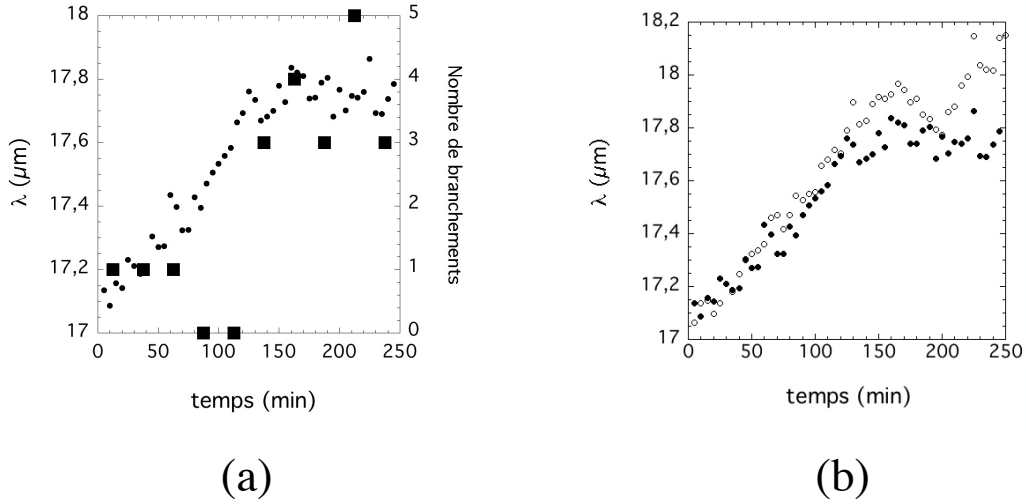


FIGURE 5.3 – a) Evolution du nombre de branchements par tranches de 25 min (carrés) et de l'espacement moyen  $\lambda_{\text{moy}}$  (disques). b) Espacement moyen  $\lambda_{\text{moy}}$  issu de la construction de Voronoï (disques) et  $\lambda_N \propto 1/\sqrt{N}$  (cercles).

## 5.1.2 Mesure du seuil de branchement

Le déclenchement d'un processus local d'instabilité conduisant à un évènement de branchement dépend vraisemblablement de plusieurs paramètres, mais nous supposons, pour simplifier, qu'il dépend seulement de l'espacement moyen local  $\lambda_i$  (cf éq. 4.4) de la fibre qui va brancher. Nous notons  $\lambda_{br}$  (ou  $\Lambda_{br}$  en valeur réduite) la valeur-seuil de l'espacement au-dessus de laquelle se déclenche le branchement. L'espacement moyen global  $\langle \Lambda \rangle$  dans le régime permanent en donne une estimation, très probablement par défaut. En effet, la moyenne est faite sur des espacements stables et des espacements instables provenant de fibres en cours de branchement, le poids des premiers étant probablement supérieur à celui des seconds. Nous avons reporté dans la Figure 5.4 les mesures de  $\langle \Lambda \rangle$  effectuées dans sept expériences différentes. Nous trouvons  $\langle \Lambda \rangle = 1,03 \pm 0,04$ , et donc  $\Lambda_{br} > 1,03$ . Dans nos données, une seule valeur de  $\Lambda_{br}$  s'écarte notablement de 1 ( $V = 0,053 \mu\text{ms}^{-1}$ ;  $\Lambda_{br} = 1,12$ ). Il est sans doute significatif que ce point ait été mesuré sur un front dont le rayon de courbure était très faible (1,75 mm). On peut supposer que, dans ce cas, le temps caractéristique d'étirement  $R/V$  devenait comparable au taux d'amplification de l'instabilité.

Nous montrons, dans la Figure 5.5, deux exemples de distribution de l'espacement local  $\lambda_{i,br}$  de "fibres-mères" (fibres sur le point de brancher). La dispersion est importante. Il est remarquable, cependant, que la borne inférieure de la distribution corresponde à peu près à  $\langle \Lambda \rangle$ , confirmant que cette dernière grandeur est une borne inférieure de  $\Lambda_{br}$ . Le sommet de la distribution en donne vraisemblablement une borne supérieure ( $\Lambda_{br} < 1,1$ ). Il en découle que  $\lambda_{br}$  suit approximativement la loi en  $\lambda^2 V = \text{constante}$ , et reste très proche de  $\lambda_m$ .

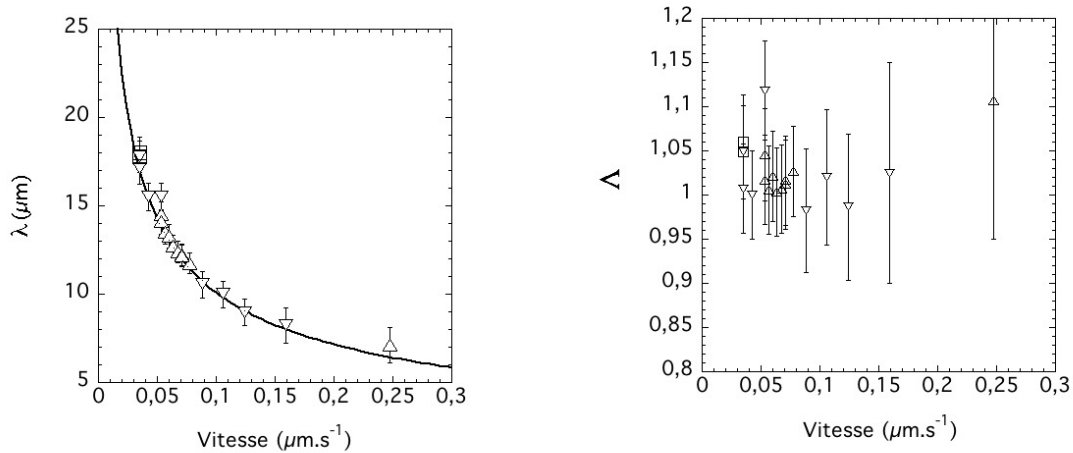


FIGURE 5.4 - Espacements moyens de structures fibreuses en régime permanent d'étirement-branchement en fonction de la vitesse de solidification. A gauche : valeurs non-réduites. La ligne continue est  $\lambda = \lambda_m$ . A droite : valeurs réduites

En conclusion, sous l'effet de la courbure des isothermes, le système trouve son point de fonctionnement permanent au seuil de l'instabilité de branchement. Cette situation rappelle l'hypothèse dite de "stabilité marginale" faite par J. Langer en 1980 [36]. Cependant, dans l'hypothèse de Langer, la "sélection" de l'espacement-seuil résultait du bruit, tandis qu'elle résulte d'un forçage dans nos expériences.

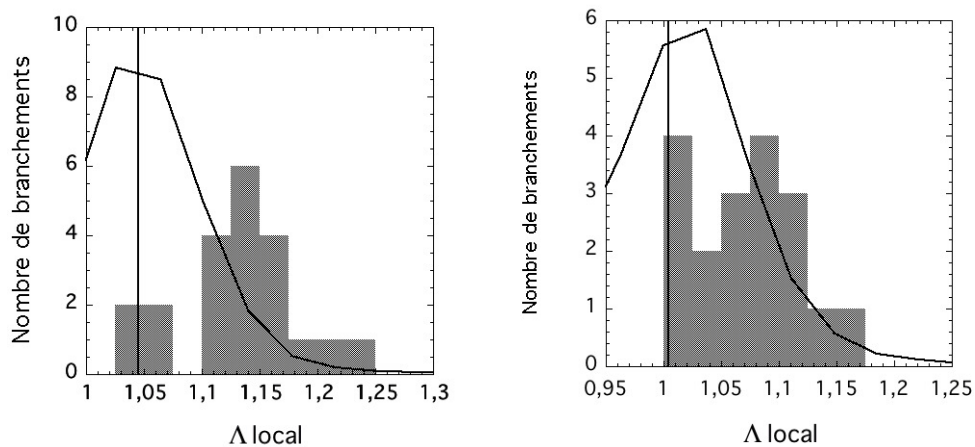


FIGURE 5.5 - Histogrammes des  $\Delta_{i\text{br}}$  (à gauche :  $V = 0,035 \mu\text{ms}^{-1}$ ,  $\Delta t = 4$  heures ; à droite :  $V = 0,070 \mu\text{ms}^{-1}$ ,  $\Delta t = 2$  heures). Lignes continues : histogramme des  $\Delta_i$  (unités arbitraires). Ligne verticale :  $\Delta = \langle \Delta \rangle$ .

### 5.1.3 Mécanismes locaux

Le processus de branchement est toujours précédé d'un allongement de la fibre mère (Fig. 5.6). Cette brisure de symétrie semble être le mode d'instabilité initial donnant lieu, ensuite, au branchement (cf § 5.3). Immédiatement après branchement, les deux "fibres-filles", issues, après branchement, d'une fibre-mère, sont alignées suivant un angle que l'on nomme orientation du branchement. Cette orientation est proche de celle de l'allongement initial.

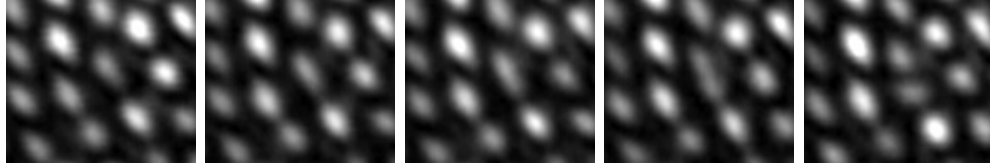


FIGURE 5.6 – Série temporelle d'un détail d'une structure fibreuse montrant l'allongement puis le branchement d'une fibre (au centre de l'image).  $V = 0,035 \mu\text{ms}^{-1}$ . Intervalle de temps :  $\approx 7 \text{ min}$ . Dimension horizontale des images :  $65 \mu\text{m}$ .

La Fig. 5.7 montre l'évolution de l'espacement local  $\lambda_i$  d'une fibre-mère (puis d'une fibre-fille) au cours du temps, avant et après branchement. Avant le branchement, on vérifie que  $\lambda_i$  croît approximativement selon la loi d'étirement de temps caractéristique  $R/V$ . On ne mesure pas d'amplification brusque de  $\lambda_i$ , comme on l'observe dans le cas d'une instabilité de type Eckhaus. En revanche, on note la réorganisation rapide (durant un court transitoire de 10 min environ) des fibres après le branchement. La brusque diminution de  $\lambda_i$  est ensuite "effacée" lentement par l'étirement.

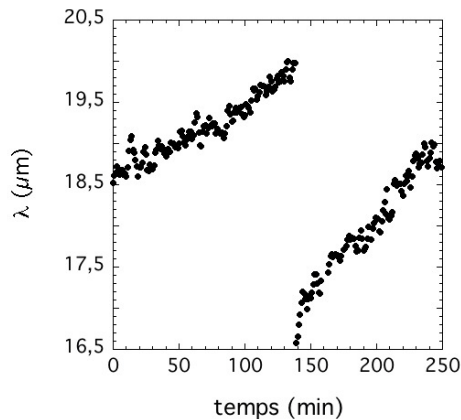


FIGURE 5.7 – Espacement local moyen  $\lambda_i$  d'une fibre en cours de branchement (cf Fig. 5.10 plus loin) en fonction du temps. Branchement à  $t = 138 \text{ min}$ . Avant le branchement,  $\lambda_i$  augmente avec un temps caractéristique approximativement égal à  $R/V$  (35h). Après, l'évolution est plus rapide (temps caractéristique  $\approx 17h$ ).

Après cette analyse du mécanisme local de branchement, nous passons au comportement spatio-temporel d'une structure instable, lorsque plusieurs branchements

se succèdent. Nous considérons d'abord deux exemples, provenant de deux expériences distinctes, de déstabilisation par branchement d'une structure dans laquelle la symétrie est quasi hexagonale sur une assez grande distance (Figures 5.8 et 5.9).

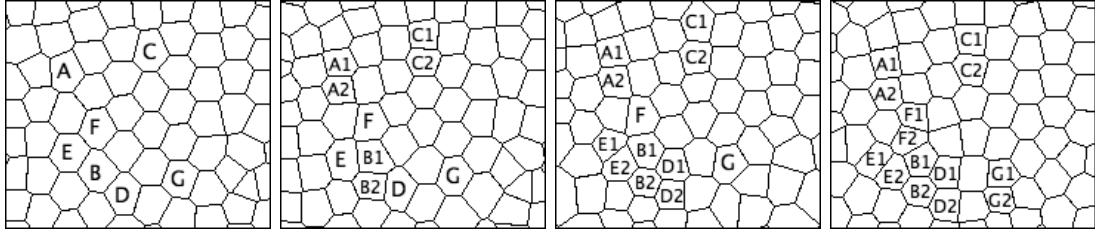


FIGURE 5.8 - Evolution d'un réseau de fibres (cellules de Voronoï) à  $V = 0,11\mu\text{ms}^{-1}$  dans le régime permanent. Le réseau est localement régulier et orienté "verticalement". On peut voir une série de branchements ( $X \rightarrow X1 + X2$ ) opérant dans la direction verticale (à l'exception du branchement E). Branchements de A et C à  $t=0$ . Branchement de B à  $t=30\text{s}$ . Branchements de D, E à  $t = 120\text{s}$ . Branchement F à  $t=135\text{s}$ ; G à  $t=210\text{s}$ . Distances BD, BE et BF : 11, 11 et 13  $\mu\text{m}$ , respectivement.  $BG = 26 \mu\text{m}$ . Dimension horizontale : 80  $\mu\text{m}$ .

La Figure 5.8 montre la déstabilisation d'une structure hexagonale d'orientation "verticale" (cf § 4.5.3). Initialement, dans la partie ordonnée,  $\Lambda_{\text{moy}} \approx 1,14$ . L'espacement dans la direction verticale est de 12,2  $\mu\text{m}$ . Dans les autres directions, respectivement inclinées de  $38^\circ$  et  $150^\circ$  par rapport à l'horizontale, les espacements sont de 10,8  $\mu\text{m}$  et 10,4  $\mu\text{m}$ . On voit que tous les branchements ont lieu dans la direction verticale. Sept branchements sont comptabilisés en l'espace de 210 s. On note que les événements B, D, E, F et G se produisent sur des sites proches les uns des autres, dans cet ordre chronologique. Ceci suggère l'existence d'un mécanisme propagatif –ici, la vitesse de propagation serait d'environ  $0,1 \mu\text{ms}^{-1} (\approx V)$ . Après ces sept branchements, la structure fibreuse est nettement plus désordonnée.

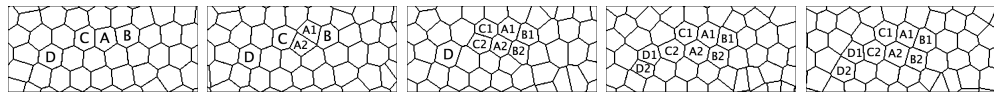


FIGURE 5.9 - Cellules de Voronoï d'un réseau de fibres évoluant à  $V = 0,053\mu\text{ms}^{-1}$ . Le réseau est localement régulier et orienté horizontalement. La chronologie est propagative de source A. De gauche à droite :  $t = 12 \text{ min}$ , 24 min, 72 min, 117 min. AB, AC et AD sont de 16, 15 et 41  $\mu\text{m}$ . Dimension horizontale : 140  $\mu\text{m}$ .

La Figure 5.9 montre la déstabilisation d'une structure hexagonale d'orientation "horizontale". L'espacement dans cette direction est de 15,6  $\mu\text{m}$ . Les autres directions de premiers voisins sont à  $55^\circ$  et  $110^\circ$ , et les espacements moyens dans ces directions sont de 17,7  $\mu\text{m}$  et 15,8  $\mu\text{m}$  respectivement. L'espacement réduit moyen est de  $\Lambda = 1,18$ . On voit que tous les branchements ont lieu dans la direction de premiers voisins de plus grand espacement (direction à  $55^\circ$ ). Les branchements sont espacés d'une vingtaine de minutes entre eux. On note à nouveau une propagation des événements de branchements –de vitesse  $0,015 \mu\text{ms}^{-1} (\approx V/3)$ . A la fin

du processus, on retrouve cette fois une structure quasi-hexagonale d'espacement  $\Lambda_{moy} \approx 1,11$ .

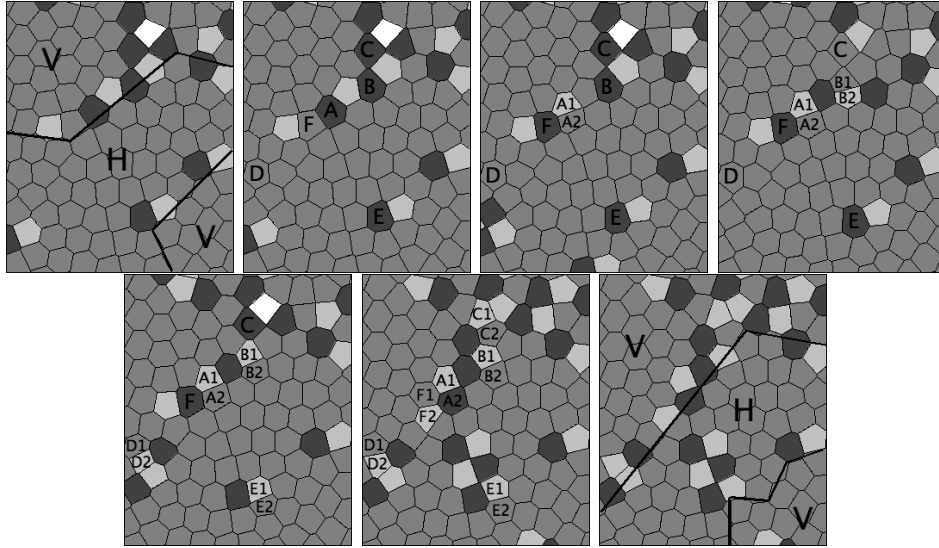


FIGURE 5.10 – Cellules de Voronoï d'un réseau de fibres évoluant à  $V = 0,035 \mu\text{ms}^{-1}$ . Les niveaux de gris représentent le nombre de voisins. Le réseau est essentiellement composé de trois domaines d'orientation verticale (V) ou horizontale (H) indiquée dans les première et dernière images. Les branchements font se déplacer les défauts, ou peuvent en créer (fibre D). Chronologie des branchements : A = 10 min, B = 38 min, E = 42 min, D = 50 min, C = 52 min, F = 84 min. On ne remarque pas d'effet propagatif. Dimension horizontale : 150  $\mu\text{m}$ .

Un troisième exemple (Fig. 5.10) montre des événements de branchements dans une structure plus désordonnée (ce qui est la situation la plus courante). La structure fibreuse est composée de trois petits domaines hexagonaux d'orientation verticale ou horizontale limités par des parois de défauts. Initialement, dans les domaines réguliers, on a  $\Lambda \approx 1,05$ . Les branchements (au nombre de 6, dans un intervalle de 84 min) ont lieu à partir de fibres incluses dans des heptagones, au niveau des parois de défauts. Il en résulte une migration des paires penta-hepta (donc des parois), sans rotation. Il y a aussi création de nouveaux défauts, comme pour le branchement D. La réorganisation après le branchement E donne lieu à un échange de voisins qui crée deux paires penta-hepta tête-bêche. On ne remarque pas d'effet propagatif. Un histogramme en orientations de tous les branchements survenus pendant 4 heures de solidification est donné dans la Figure 5.11, ainsi que la distribution des orientations  $\alpha_{ij}$  de tous les vecteurs  $\vec{r}_{ij}$  reliant les fibres premières voisines, à titre de comparaison. Assez remarquablement, les branchements ont lieu vers  $110^\circ$ , ce qui correspond à la direction des seconds voisins à l'intérieur des parois.

D'après ces exemples (et des observations répétées), nous pouvons conclure que 1- l'instabilité de branchement a pour précurseur un mode d'allongement des fibres ; 2- cette instabilité suit approximativement une loi en  $\lambda^2 V$  et se produit au-delà d'un seuil  $\Lambda_{br}$  compris entre 1 et 1,1 ; et 3- les événements de branchement peuvent se produire ou bien de manière propagative dans des structures ordonnées, ou bien sur des

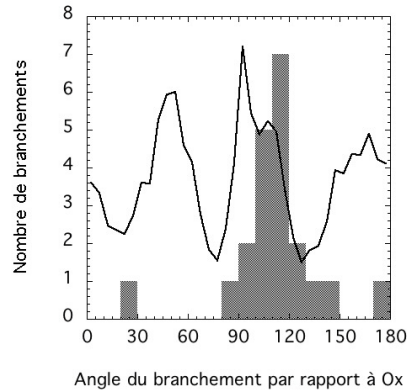


FIGURE 5.11 – Histogramme : orientation (angle par rapport à  $x$ ) des branchements survenus pendant 4 heures (même expérience que Fig. 5.10). Plus de la moitié des branchements recensés ont une orientation comprise entre  $100^\circ$  et  $120^\circ$ . Courbe continue : distribution des angles pour l'ensemble de la structure, en unités arbitraires.

défauts. On peut préciser aussi que, dans les structures bien ordonnées, l'orientation des branchements correspond à une direction de premiers voisins, celle pour laquelle l'espacement interfibres  $\lambda$  est le plus grand, et les événements de branchement ont tendance à se propager dans la structure à des vitesses de l'ordre de  $V$ . Dans les structures en domaines, les branchements surviennent dans les parois, suivant une orientation dictée par la structure de ces parois.

L'observation d'événements propagatifs appelle les deux remarques suivantes :

- nous avons pu observer l'instabilité de branchement dans des échantillons minces de SCN-DC, durant le transitoire suivant un fort saut de vitesse vers le haut (Fig. 5.12). Bien que l'échantillon soit mince, le processus est tridimensionnel. Le mode d'observation permet mal de distinguer les premiers instants de l'instabilité. Il semble que les lamelles (ou fibres) DC se divisent dans la direction  $y$  (perpendiculaire au plan de l'échantillon mince). Quoiqu'il en soit, ce qu'il importe de noter est que l'aspect propagatif de l'instabilité est certainement fallacieux. Il provient de la présence d'un léger gradient d'espacement et du fait que le temps de latence de l'instabilité diminue quand l'espacement augmente.

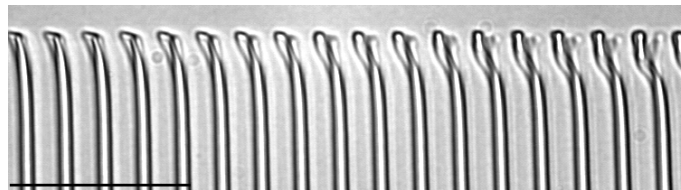


FIGURE 5.12 – Instabilité de branchement après un saut de vitesse de  $0.28$  à  $0.57 \mu\text{ms}^{-1}$ . Solidification directionnelle en échantillon mince d'un alliage eutectique SCN-DC. L'espacement varie de  $10.6$  à  $11.4 \mu\text{m}$  dans la fenêtre d'observation ( $\Lambda \approx 1,8$ ). Trait :  $50 \mu\text{m}$ .

- un cas avéré d'instabilité obéissant à un mécanisme propagatif a été observé dans

les fronts eutectiques lamellaires d'échantillons minces de  $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$  : il s'agit de l'instabilité d'éliminations de lamelles, dont le précurseur est l'instabilité d'Eckhaus.

En conclusion, si nos observations suggèrent que l'instabilité de branchement peut être propagative, elles ne permettent pas de l'affirmer. Des observations plus fines de l'allongement de fibres précurseur du branchement seraient nécessaires pour conclure.

#### 5.1.4 Dynamique aux temps longs

Nous avons pu mesurer  $\lambda_{\text{moy}}(t)$  pour un régime permanent à  $V = 0,071 \mu\text{ms}^{-1}$  pendant 10 heures (Fig. 5.13). Cette durée est comparable d'une part au temps caractéristique  $\tau_\lambda = 16\text{h}$  et d'autre part au temps de diffusion  $\tau_D = D/V^2 = 9\text{h}$ . Durant cette expérience particulièrement longue, nous mesurons des variations (significatives) de l'espacement  $\lambda_{\text{moy}}$  de 3 % environ, sous la forme d'une oscillation, assez irrégulière, autour de la valeur moyenne, sur des temps caractéristiques de 1 à 2h. Ceci peut suggérer l'existence d'un cycle limite, comparable à celui que Bottin et Pocheau ont mis en évidence dans des fronts cellulaires 1D en solidification directionnelle sous isothermes non-planes [64].

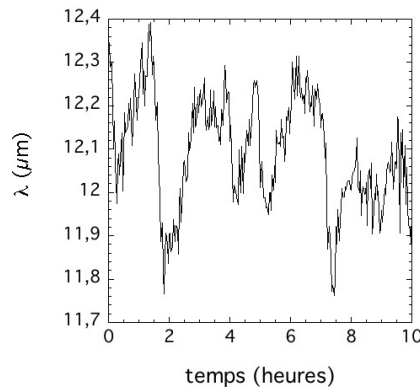


FIGURE 5.13 – Variations de l'espacement moyen aux temps longs (10 h) d'une structure fibreuse en régime permanent à  $V = 0,071 \mu\text{ms}^{-1}$ . L'amplitude des variations est d'environ 2,5% de la valeur moyenne ( $\lambda \approx 12,1 \mu\text{m}$ ).

A l'appui de cette conjecture, nous pouvons mentionner que nous avons aussi observé, occasionnellement, un comportement cyclique dans une structure eutectique fibreuse de l'alliage  $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$ . La Figure 5.14 montre l'évolution de l'opérateur densité de cette structure, suggérant une alternance entre une structure désordonnée et une structure ordonnée. La présence d'un joint de grains dans cette structure nous fait craindre cependant un possible effet d'anisotropie.

#### 5.1.5 Gradients d'espacement

Nous nous sommes demandé si le processus de branchement induisait durablement des gradients d'espacement dans la structure fibreuse. Nous avons d'abord



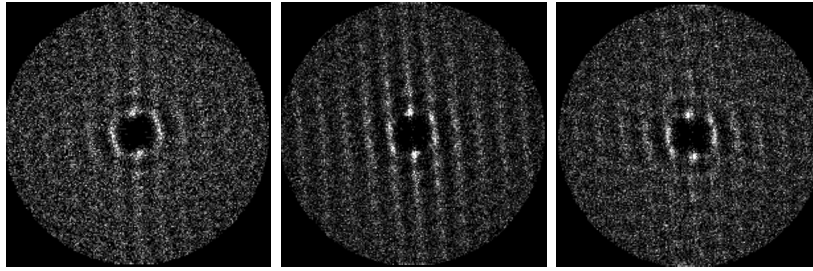


FIGURE 5.14 – De gauche à droite : opérateurs densité de la structure fibreuse d’un alliage hypereutectique ( $\eta = 0,35$ ) de  $CBr_4 - C_2Cl_6$  aux temps  $t = 0$  (solidification à  $V = 1,0 \mu\text{ms}^{-1}$  depuis 2 heures), 28 et 31 min.  $\lambda = 17 \mu\text{m}$ . Le champ de vision contient plus de 500 fibres. De nombreux branchements ont eu lieu pendant cette séquence. Noter l’apparition transitoire d’un ordre hexagonal à grande distance vers  $t = 28$  min.

vérifié qu’aucun gradient de  $\lambda$  n’apparaît dans la direction  $x$  (Fig. 5.15).

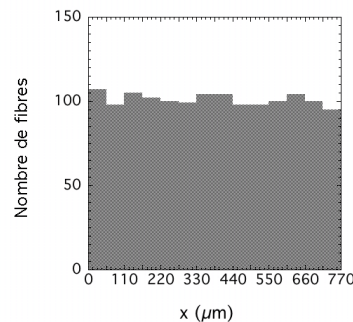


FIGURE 5.15 – Nombre de fibres par unité de longueur dans la direction  $x$  pour la structure de la Fig. 4.6. Les variations de l’espacement moyen sont inférieures à 3%.

La Figure 5.16 montre une mesure de la distribution de  $\lambda$  selon  $y$  dans le régime d’étirement sans branchement. Cette distribution est caractérisée par de relativement forts gradients près des parois. Elle est héritée, à une dilatation près, des stades initiaux de la solidification (les éventuelles modifications engendrées par les réorganisations décrites au § 4.5.3 sont à courte portée et ne peuvent modifier la distribution au-delà de quelques espacements), et nous n’en connaissons pas l’origine.

Un exemple de distribution de  $\lambda$  selon  $y$  mesurée dans le régime permanent est aussi montré dans la Figure 5.16. Cette distribution est plate, excepté près des bords. Cela est très probablement lié au fait que les sources de fibres (les événements de branchement) sont réparties de manière plus ou moins uniforme dans la structure. Pour nous en convaincre, nous avons effectué l’analyse suivante. Supposons que les sources soient localisées. Alors, entre ces sources, il existe de larges plages d’étirement sans branchement. Dans ces plages, et si l’on considère un problème bidimensionnel, nous réécrivons l’équation d’évolution (4.16) sous la forme :

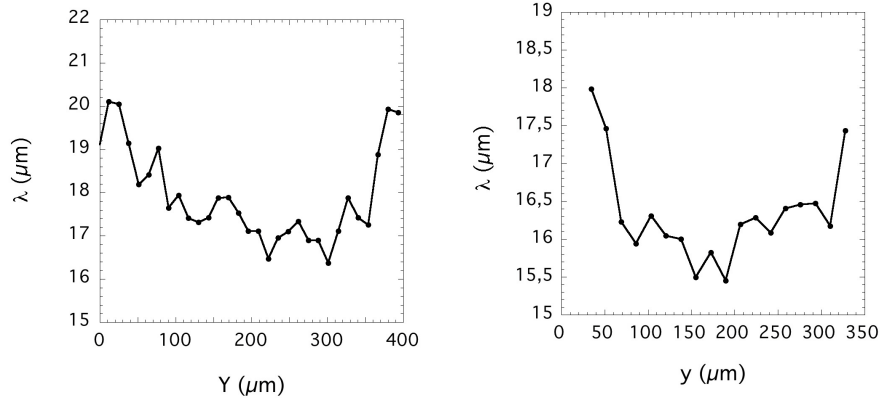


FIGURE 5.16 – Distribution spatiale de l’espacement  $\lambda$  dans la direction  $y$ . A gauche : régime d’étirement sans branchement (Fig. 4.27;  $V = 0,021 \mu\text{ms}^{-1}$ ; milieu de l’évolution;  $\Lambda_{\text{moy}} = 0,82$ ). L’espacement varie d’un bord à l’autre. A droite : régime permanent ( $V = 0,035 \mu\text{ms}^{-1}$ ). En dehors des bords,  $\lambda$  est uniforme à  $\pm 0,5 \mu\text{m}$ .

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} + V_d \frac{\partial \lambda}{\partial y} = -\lambda \kappa V_n, \quad (5.1)$$

valable en l’absence de branchement. Si une distribution stationnaire de  $\lambda$  s’établit dans le repère du laboratoire, elle doit alors vérifier  $\frac{\partial \lambda}{\partial t} = 0$ , ce qui s’écrit dans le cadre de nos expériences ( $\kappa V_n \approx -V/R$ , et  $V_d \approx Vy/R$ ) :

$$-y \frac{\partial \lambda}{\partial y} + \lambda = 0. \quad (5.2)$$

Les distributions stationnaires de  $\lambda$  selon  $y$ , en dehors de la zone source, doivent donc être approximativement linéaires. En fait, comme nous l’avons vu, aucune trace de gradients permanents de  $\lambda$  n’a été observée en régime permanent dans nos expériences (excepté près des bords), ce qui invalide l’hypothèse d’une localisation des sources.

## 5.2 Instabilité d’élimination

### 5.2.1 Mesure du seuil d’élimination

L’instabilité d’élimination de fibres limite le domaine de stabilité des structures fibreuses du côté des petits espacements. Nous rappelons que l’instabilité d’élimination de lamelles, dont les seuils ont été déterminés avec une grande précision en fonction des conditions expérimentales en échantillons minces, est liée à une instabilité d’Eckhaus [7]. Nous allons montrer qu’il en est de même pour l’élimination de fibres.

Pour atteindre la gamme des petits espacements, puisque le forçage thermique impose une augmentation continue de l’espacement, nous sommes contraints de

faire des sauts de vitesse vers le bas. Toutes les éliminations observées ont eu lieu lors de transitoires consécutifs à de tels sauts. Typiquement, le rapport des vitesses  $V_1/V_2$  doit être proche de 2 afin de rendre la structure fibreuse instable sans provoquer un colmatage (cf Fig. 3.15). Pour observer l'instabilité, il faut donc démarrer avec une vitesse relativement importante et donc une structure fibreuse relativement fine, ce qui est d'un grand désavantage pour l'observation des mécanismes locaux, dont nous donnons un exemple au § 5.2.2.

La Figure 5.17a montre l'évolution de  $\lambda$  après un saut de vitesse vers le bas suffisamment ample ( $V_1/V_2 = 1,7$ ) pour déclencher des éliminations de fibres. Après une dizaine de minutes où la structure fibreuse ne réagit pas sensiblement au saut de vitesse, des éliminations ont lieu sur tout le front (un temps de latence similaire a lieu dans les expériences en échantillons minces). L'espacement augmente alors rapidement, puis cette augmentation ralentit, signalant l'arrêt des éliminations.

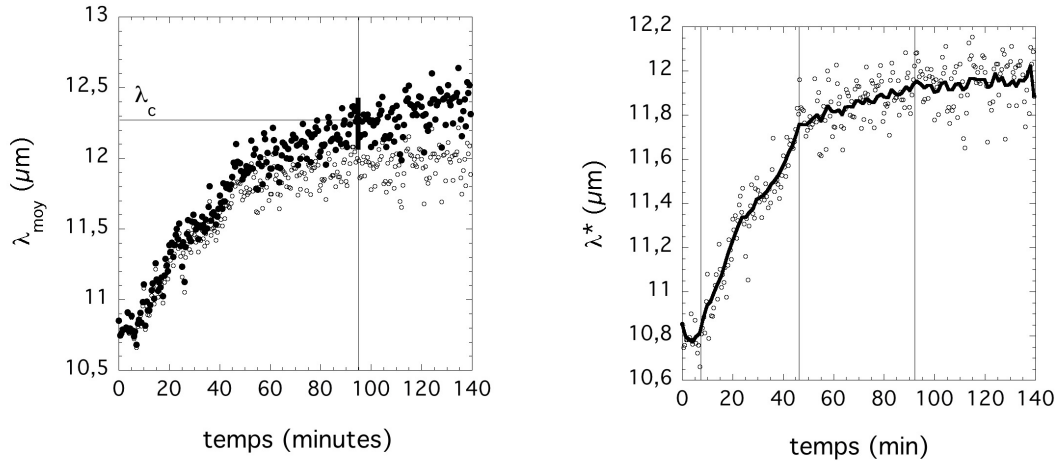


FIGURE 5.17 – A gauche : espacement moyen (points blancs) et espacement corrigé selon l'éq. 5.3 (points noirs) après un saut de vitesse à  $t = 0$ .  $V_1 = 0,071 \mu\text{ms}^{-1}$ ,  $V_2 = 0,042 \mu\text{ms}^{-1}$ . Le rayon de courbure du front est  $R = 5,03 \text{ mm}$ . A droite : évolution lissée de l'espacement moyen corrigé (trait fort), qui reste à peu près constant à partir de  $t = 95 \text{ min}$ .  $\Lambda(t=95) = \Lambda_c = 0,79$ . Les lignes en trait fin indiquent les changements de régime.

Le passage du régime dominé par les éliminations au régime dominé par l'étirement dû à la courbure est progressif, ce qui rend difficile la détermination du seuil au-dessus duquel les éliminations s'arrêtent. Supposons ce seuil franchi après un temps  $t_0$ . L'évolution de  $\lambda$  après  $t = t_0$  doit suivre, au moins approximativement, la loi exponentielle de temps caractéristique  $\tau_\lambda = 2R/V$ . L'ajustement d'une exponentielle sur la partie terminale des mesures exposées dans la Figure 5.17 donne  $\tau_\lambda$  entre 39h et 54h selon la largeur de la partie ajustée. La valeur de  $R$  mesurée indépendamment (cf § 4.5.1) est de  $5,0 \pm 1 \text{ mm}$ , donnant  $\tau_\lambda$  entre 53h et 79h. L'accord entre ces deux valeurs est raisonnable.

Nous nous proposons de corriger l'évolution de  $\lambda$  de façon à soustraire la composante de l'évolution due à la courbure du front. On a vu précédemment que l'effet

de la courbure des isothermes sur l'espacement conduit à une loi  $\lambda \propto e^{Vt/2R}$  (cf § 4.3.2). L'espacement corrigé qui nous intéresse est donc :

$$\lambda^* = \lambda e^{-\frac{Vt}{2R}}. \quad (5.3)$$

Dans la Figure 5.17b, l'évolution lissée de l'espacement corrigé  $\lambda^*$  montre assez clairement qu'une première transition dans la dynamique d'élimination a lieu vers  $t = 47$  min. Le taux d'élimination moyen, défini par  $\Gamma = \frac{1}{\lambda} \frac{d\lambda}{dt}$  passe d'environ  $0,12 \text{ h}^{-1}$  avant ce temps à  $0,016 \text{ h}^{-1}$  après ce temps. Des paliers dans la dynamique d'élimination après des sauts de vitesse amples ont également été observés en échantillons minces.

Une deuxième transition a lieu vers  $t = t_0 = 95$  min, où  $\lambda^*$  sature. Les deux temps caractéristiques du transitoire de saut de vitesse ( $D/V^2$ ) et du forçage thermique ( $R/V$ ) sont très grands par rapport au temps pendant lequel les éliminations ont lieu (cf Figure 5.17). On admet, pour la mesure du seuil d'élimination, que l'instabilité d'éliminations de lamelles réagit de façon quasi-statique à ces évolutions lentes, et donc que  $\lambda(t_0)$  peut être assimilé au seuil d'instabilité d'Eckhaus  $\lambda_c$ . Il est vraisemblable que  $\lambda(t_0)$  est une estimation de  $\lambda_c$  par excès. Pour le déterminer avec plus de précision, il aurait fallu, par exemple, diminuer la vitesse au cours du temps et étudier les premiers événements d'élimination qui se seraient produits. Mais, cela n'est pas possible techniquement. La Figure 5.17 montre le traitement effectué pour remonter à  $\lambda_c$  : à  $V = 0,042 \text{ } \mu\text{ms}^{-1}$ , on trouve  $\lambda_c = 12,3 \text{ } \mu\text{m}$  (i.e.  $\Lambda_c = 0,79$ ).

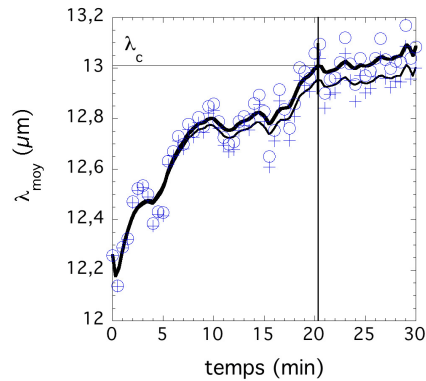


FIGURE 5.18 – Evolution de l'espacement moyen (cercles) et de l'espacement corrigé  $\lambda^*$  (croix) après un saut de vitesse :  $V_1 = 0,071 \text{ } \mu\text{ms}^{-1}$ ,  $V_2 = 0,035 \text{ } \mu\text{ms}^{-1}$ .  $R = 5 \text{ mm}$ . La stabilisation finale a lieu pour  $\Lambda_c = 0,77$ . Un plateau temporaire est observé pour  $\Lambda_{\text{moy}} = 0,75$ .

D'autres exemples montrant des dynamiques complexes avant l'arrêt final des éliminations sont rapportés dans les Figs. 5.18 et 5.19 pour différentes valeurs de  $V$ . Les valeurs mesurées de  $\Lambda_c$  sont reportées dans la Figure 5.20. Les valeurs du seuil d'Eckhaus mesurées en échantillons minces [54] ont été également reportées dans cette figure pour comparaison.

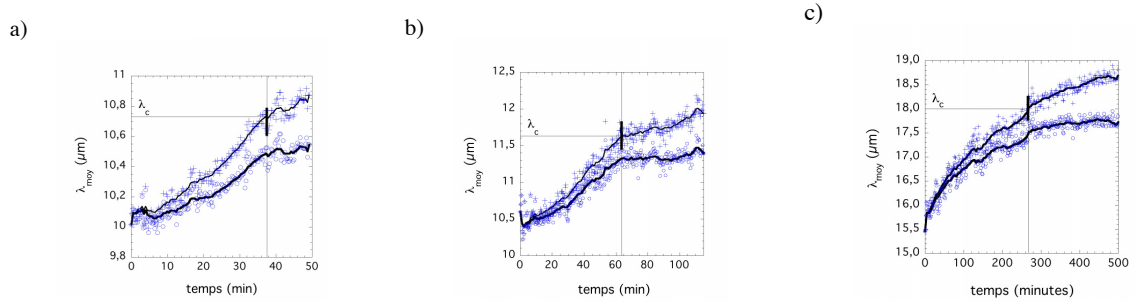


FIGURE 5.19 - Evolution de l'espacement moyen (croix) et de l'espacement corrigé  $\lambda^*$  (cercles) pendant trois transitoires : a)  $V_1 = 0,11 \mu\text{ms}^{-1}$ ,  $V_2 = 0,071 \mu\text{ms}^{-1}$ ,  $R = 3,4 \text{ mm}$  ; b)  $V_1 = 0,11 \mu\text{ms}^{-1}$ ,  $V_2 = 0,053 \mu\text{ms}^{-1}$ ,  $R = 3,9 \text{ mm}$  ; c)  $V_1 = 0,035 \mu\text{ms}^{-1}$ ,  $V_2 = 0,018 \mu\text{ms}^{-1}$ ,  $R = 5 \text{ mm}$ .

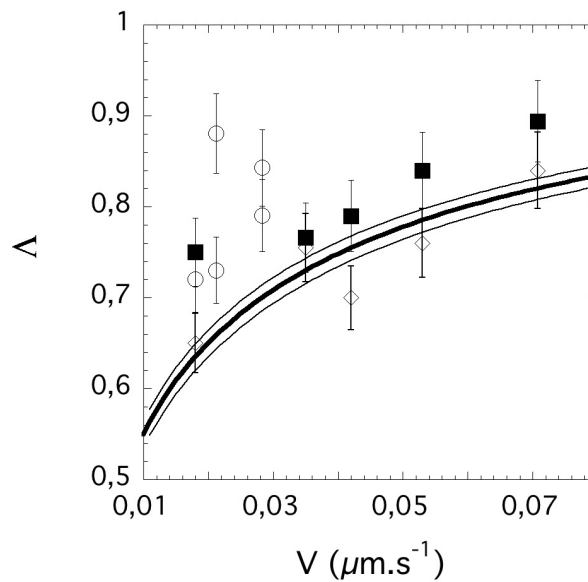


FIGURE 5.20 - Mesures du seuil d'instabilité du front  $\Lambda_c$  (carrés noirs) en fonction de la vitesse  $V$ . Cercles : fronts globalement stables (moins de trois éliminations dans le champ de vision ;  $\Lambda_{moy} > \Lambda_c$ ). Losanges : fronts instable ( $\Lambda_{moy} < \Lambda_c$ ). Ligne épaisse : seuil semi-empirique d'instabilité d'Eckhaus en échantillons minces (lignes minces : marge d'erreur due à l'incertitude sur la valeur du gradient  $G$ ).

On voit que nos valeurs mesurées de  $\Lambda_c$  suivent la même loi en fonction de  $V$  que les valeurs mesurées en échantillons minces et sont environ 10% plus grandes que ces dernières<sup>1</sup>. Cet écart n'est pas plus grand que l'incertitude expérimentale. Nous pouvons donc conclure que le passage d'un front 1D à un front 2D n'a pas changé de façon mesurable la valeur du seuil d'instabilité d'Eckhaus. Comme pour les fronts 1D, le seuil d'instabilité d'Eckhaus est donc sensiblement inférieur au seuil prédit par Datye et Langer [37] à  $\Lambda = 1$ . On remarque que  $\lambda_c$  se rapproche de  $\lambda_{br} \approx \lambda_m$  lorsque  $V$  augmente : le domaine de stabilité se rétrécit.

### 5.2.2 Mécanisme local

Notre dispositif d'observation ne résout pas les détails du mécanisme d'élimination, mais permet de constater que, comme en échantillons minces, c'est un mécanisme localisé qui concerne une fibre à la fois. L'extrémité de la fibre qui s'élimine subit un recul et un rétrécissement progressifs ("pincement") jusqu'à ce que la matrice contiguë la recouvre entièrement. Elle reste alors observable par transparence à travers la matrice, et l'on peut constater qu'elle est advectée à la vitesse  $V$  vers le four froid.

Un exemple d'élimination isolée est montré Figure 5.21. Cette élimination a lieu après un saut de vitesse :  $V_1 = 0,035 \mu\text{ms}^{-1} \rightarrow V_2 = 0,018 \mu\text{ms}^{-1}$ . L'espacement moyen est  $\Lambda_{moy} = 0,72$  après le saut, et le front reste globalement stable. La fibre éliminée est coloriée en gris. Son espacement moyen est de  $\Lambda = 0,96$  avant le saut de vitesse, puis 0,68 après le saut. On peut suivre le processus de réorganisation des fibres voisines de la fibre éliminée (coloriées en blanc) durant les 2 heures qui suivent l'élimination. En revanche, aucun processus n'est identifié avant élimination. Deux autres fibres (en bas à droite) ont été coloriées en blanc pour une raison qui apparaîtra au § 5.3.

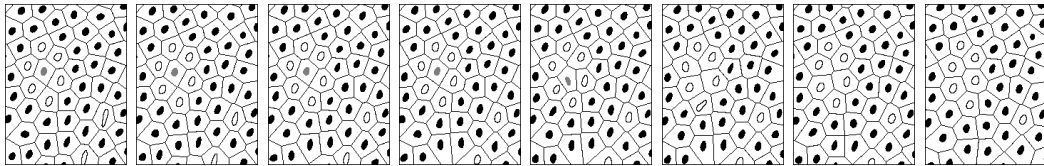


FIGURE 5.21 - Cellules de Voronoï d'un réseau de fibres évoluant à  $V = 0,018 \mu\text{ms}^{-1}$  (pour  $t < 0$ ,  $V = 0,035 \mu\text{ms}^{-1}$ ). La forme binarisée des fibres a été superposée à la structure de Voronoï. La fibre coloriée en gris est éliminée entre l'image 4 et l'image 5. Ses voisines ont été coloriées en blanc. La forme de deux autres fibres (en bas à droite) coloriées en blanc sera commentée au § 5.3. Dimension horizontale :  $100 \mu\text{m}$ . Chronologie :  $t = 0, 20, 30, 46, 50, 65, 105$  et  $180 \text{ min}$ .

1. Il est à noter que la mesure effectuée à la valeur de  $V$  la plus basse ( $0,018 \mu\text{ms}^{-1}$  ; Figure 5.19c) s'écarte plus que les autres des valeurs obtenues à 2D. Cela peut s'expliquer par le fait que, dans ce cas, le temps du transitoire d'élimination est plus grand que  $R/V$ , si bien que des éliminations peuvent continuer de se produire après que la valeur moyenne de l'espacement a dépassé  $\lambda_c$ .

### 5.2.3 Réorganisation rapide de la structure

Certains sauts de vitesse vers le bas ont donné lieu à un processus d'élimination-réorganisation très différent de celui qui a été décrit précédemment. Le saut de vitesse dans la Figure 5.22 est le même que dans la Figure 5.17. Il convient de noter la régularité de la structure finale. L'effet d'alignement dans la direction verticale est frappant. Au cours du transitoire, le taux d'orientation verticale est passé de 52% à 72%. Nous n'avons pas pu identifier les mécanismes gouvernant ce processus. Nous avons également observé des processus d'alignement-régularisation rapides de la structure après des sauts de vitesse vers le haut.

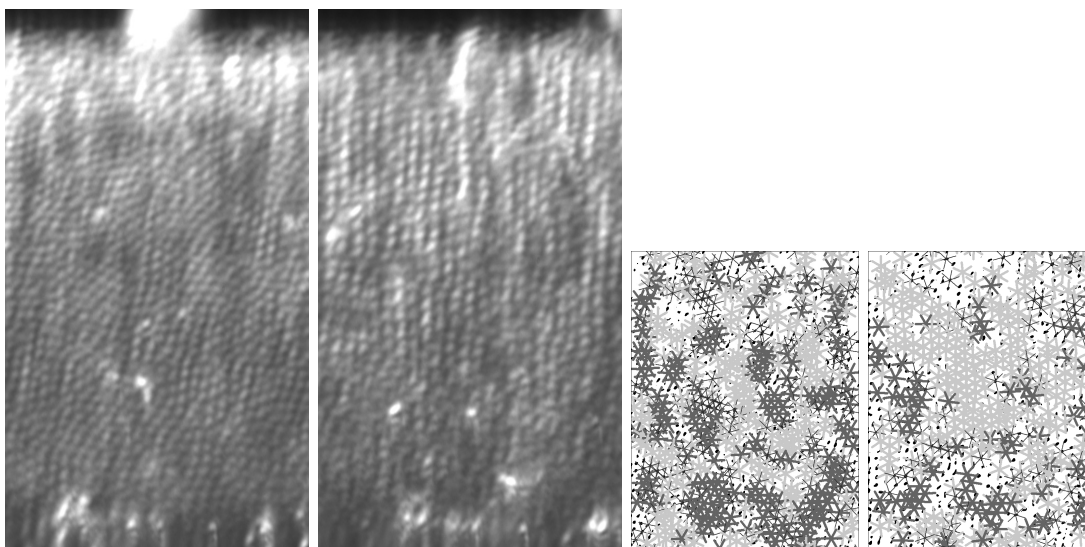


FIGURE 5.22 – A gauche : deux micrographies montrant l'alignement d'une structure fibreuse après un saut de vitesse vers le bas de  $0,071$  à  $0,042 \mu\text{ms}^{-1}$ . De nombreuses éliminations ont lieu au cœur de l'échantillon.  $\Lambda$  évolue de  $0,70$  à  $0,81$  durant les 2 heures et 20 min suivant le saut de vitesse. Dimension horizontale :  $260 \mu\text{m}$ . A droite : images obtenues par seuillage en orientation (cf Fig. 4.9).

## 5.3 Allongement des fibres

Nous avons déjà mentionné le fait que les événements de branchement sont précédés d'un allongement (ovalisation) de la fibre qui va se scinder (Fig. 5.6). Cette ovalisation a été étudiée numériquement par A. Parisi et M. Plapp. Ces auteurs ont calculé la forme stationnaire de structures fibreuses non hexagonales. En fonction du rapport d'aspect de la maille du réseau et de la fraction de phase, il existe des bifurcations au-delà desquelles les fibres stationnaires ne sont plus circulaires, mais ovales, ou en forme de cacahuète. Nous avons pu réaliser quelques observations expérimentales de ce phénomène.

Nous avons d'abord analysé quantitativement le processus d'ovalisation des fibres avant branchement illustré Figure 5.6. Nous avons binarisé les images redimensionnées des fibres, ajusté des ellipses sur leurs frontières, et calculé leur rapport d'aspect

(rapport du grand axe sur le petit axe de l'ellipse approchant au mieux la forme de la fibre). Les résultats sont donnés dans la Figure 5.23. Du fait des imperfections de la méthode expérimentale, nous avons trouvé environ 1,5 pour le rapport d'aspect d'une fibre non allongée. Néanmoins, l'allongement précurseur du branchement est considérable (environ 4), et ressort très clairement des mesures.

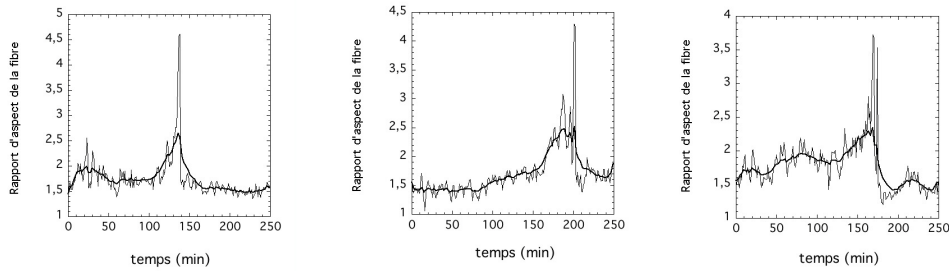


FIGURE 5.23 – Rapport d'aspect des fibres juste avant branchement en fonction du temps (expérience de la Fig. 5.6). Les fibres sont éloignées de plus de  $50 \mu\text{m}$  les unes des autres.

D'autres observations ont montré que l'ovalisation des fibres peut être un phénomène réversible. C'est le cas, par exemple, des deux fibres marquées au bas de la Figure 5.21, qui évoluent continûment d'une ovalisation très marquée à une forme pratiquement isotrope après un saut de vitesse vers le bas ( $\Lambda = 1,08$  puis  $0,75$ ).

Des expériences avec l'alliage  $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$  montrent que, dans cet alliage, la forme allongée (en forme de cacahuète) peut être stationnaire. La Figure 5.24 donne des micrographies comportant des fibres de formes allongées et qui ne branchent pas pendant le temps de l'observation. Après un saut de vitesse vers le bas, les espacements ont augmenté, les fibres se sont réarrangées spatialement, certaines fibres en cacahuète ont repris une forme circulaire, mais une des fibres est restée déformée. Des branchements ont pu être observés dans cette même expérience, mais pour des paramètres de contrôle différents.

## 5.4 Instabilité oscillante

Nous avons observé des fronts oscillants dans deux expériences à la même vitesse très faible de  $0,018 \mu\text{ms}^{-1}$  (Fig. 5.25). Sur cette même figure, nous avons reporté l'intensité lumineuse maximale des fibres en fonction du temps pour quatre voisines. Cette intensité lumineuse oscille au cours du temps avec une fréquence bien définie, comme le montre la Figure 5.26, et ce de façon suffisamment importante pour pouvoir étudier l'oscillation de façon quantitative sur un tiers des fibres. Cependant, nous soulignons que l'oscillation en luminosité concerne toutes les fibres. Nous notons aussi que le réseau oscillant est particulièrement désordonné, avec présence de branchements.  $\lambda_{\text{moy}}$  varie au cours du temps et vaut entre  $22$  et  $24 \mu\text{m}$  pendant l'oscillation ( $\Lambda = 0,94$ ).

L'analyse de ces signaux périodiques montre qu'il y a une dispersion des périodes (de  $19$  à  $23$  min), ce qui suggère la présence d'un continuum de modes propres. Ces périodes sont de l'ordre de  $\lambda/V = 22$  min (Fig. 5.27).



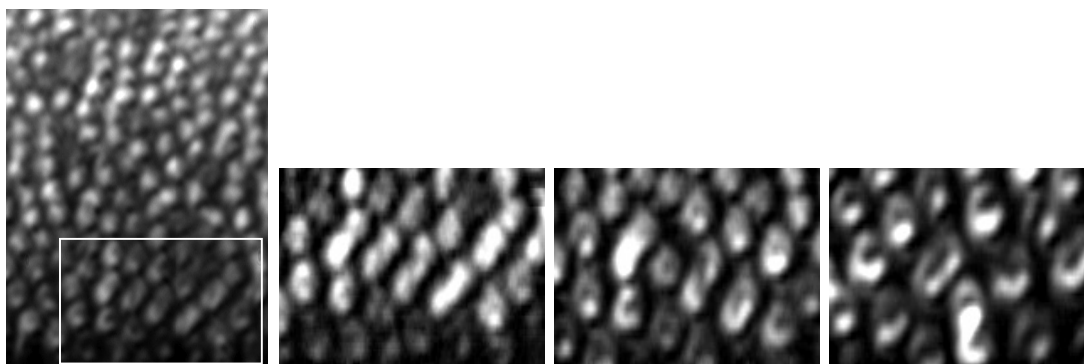


FIGURE 5.24 - *A gauche : front fibreux ( $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$  ;  $\eta = 0,35$  ;  $V = 0,43 \mu\text{ms}^{-1}$ ). Dans le cadre blanc (vu à plus grande échelle à partir de la deuxième image), on remarque des fibres en forme de cacahuète. A  $t = 5 \text{ min}$ , on fait un saut de vitesse à  $0,21 \mu\text{ms}^{-1}$ . Les images suivantes montrent la forme des fibres à  $t = 5 \text{ min}$ ,  $15 \text{ min}$ , et  $58 \text{ min}$  (ces temps sont inférieurs à  $D/V^2 = 95 \text{ min}$ ). Dimensions horizontales :  $190 \mu\text{m}$  (à gauche), puis  $140 \mu\text{m}$ .*

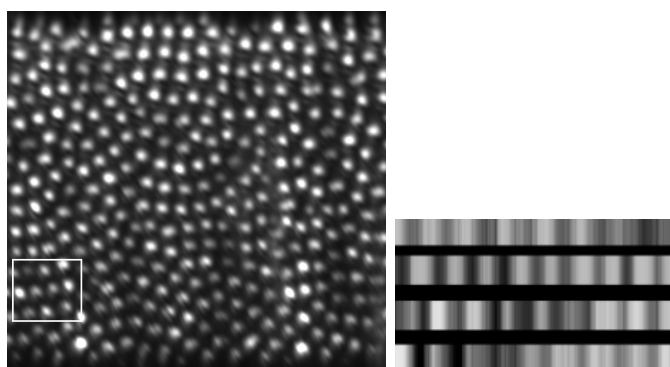


FIGURE 5.25 - *Structure fibreuse oscillante ( $\text{SCN-DC}$  ;  $V = 0,018 \mu\text{ms}^{-1}$ ). La structure est très désordonnée. Régime quasi permanent d'étirement-branchements. Nous avons aussi reporté l'intensité lumineuse maximale des fibres en fonction du temps pour quatre fibres voisines alignées horizontalement au milieu du cadre blanc (les deux du milieu ont servi pour les graphes de la Fig. 5.26).*

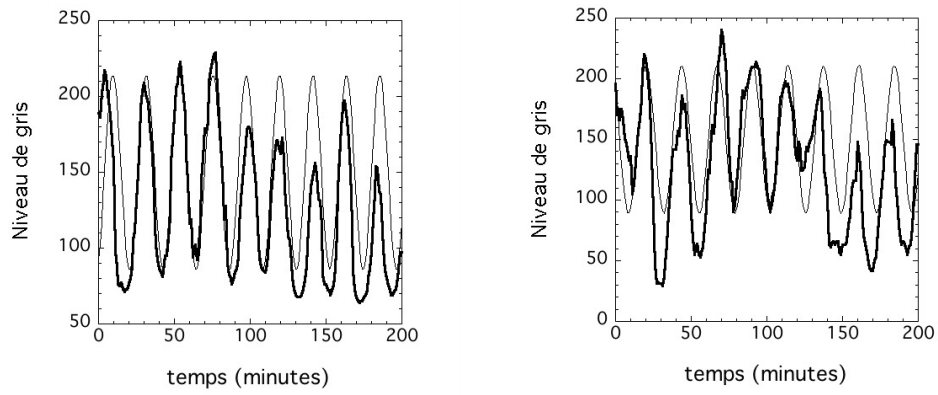


FIGURE 5.26 – Ajustements par des sinusoides de la variation de niveau de gris de deux fibres voisines, extraites de la Fig. 5.25. Les périodes sont respectivement de 22 et 23,4 min.

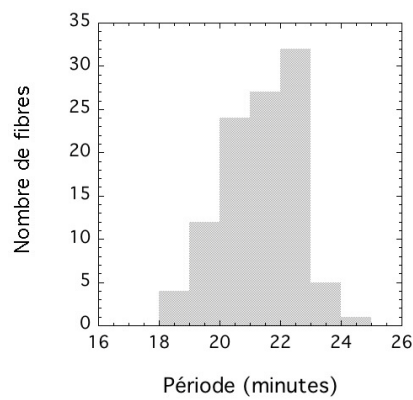


FIGURE 5.27 – Histogramme des périodes trouvées par ajustement de sinusoides.

Deux fibres voisines sont parfois en phase. La plupart du temps, on ne peut pas définir de relation de phase particulière (périodes différentes). Rarement, on observe des oppositions de phase. Etant donné le caractère désordonné de la structure, on ne peut en aucun cas relier les phases de l'oscillation avec une symétrie de réseau. Toutes les fibres oscillent, et l'on peut normaliser leurs amplitudes afin de comparer leurs signaux. Aucun mode n'a pu être identifié. L'amplitude du signal moyen est à peu près en  $N^{-1/2}$  par rapport au signal normalisé d'une fibre, comme pour des phases aléatoires (Fig. 5.28).

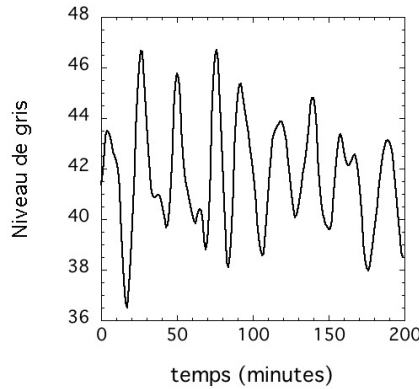


FIGURE 5.28 – Niveau de gris moyenné sur  $N = 320$  fibres. Avant de moyenniser, on a normalisé l'amplitude du signal de chaque fibre à une valeur  $A_0$  pic-à-pic de 150. L'écart-type du signal moyen est de 2,2. Pour des phases aléatoirement réparties, on aurait en ordre de grandeur une amplitude  $A_m = A_0/\sqrt{N}$  d'écart-type égal à 3.

On note que certaines fibres sont également animées de mouvements périodiques latéraux, à condition de corriger une dérive lente à vitesse constante, toujours selon  $x$  (Fig. 5.29). La période de ces mouvements est similaire aux périodes observées pour l'oscillation de luminosité. Leur amplitude est très faible, et les signaux sont souvent très bruités. Pourtant, on a pu calculer la période pour une quarantaine de fibres, toutes de l'ordre de la vingtaine de minutes.

L'oscillation de l'intensité de l'image des fibres peut provenir d'une oscillation de leur diamètre et/ou de leur position le long de  $y$  (cf § 2.5). Si la fibre a une vitesse de composante  $v_y(t)$ , l'angle  $\delta\phi$  entre la direction de croissance de la fibre et celle du faisceau lumineux oblique est :

$$\delta\phi = \frac{\pi}{2} - \arctan\left(\frac{v_y(t)}{V}\right) - \psi(y) - \theta_L. \quad (5.4)$$

Nous avons vu au § 2.5 que les rayons participant à la formation de l'image ne sont presque pas déviés par l'interface camphre-liquide. Donc, lorsque cet angle  $\delta\phi$  est nul, l'intensité lumineuse  $I(t)$  est maximale, tandis que s'il vaut  $\pi/2$ , cette intensité disparaît. On a donc, en gros,  $I(t) \propto \cos(\delta\phi)$ . Localement,  $\psi$  est constant, et on suppose  $v_y(t) \ll V$ . Alors :

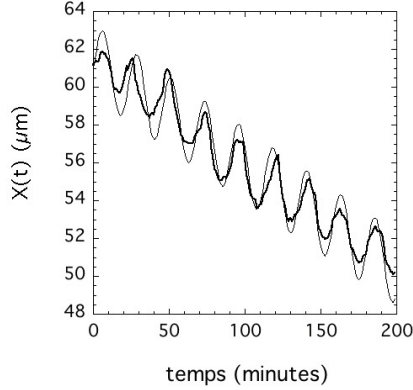


FIGURE 5.29 – Abscisse  $x$  d’une fibre en fonction du temps  $t$  (trait épais). Ajustement par la somme d’une droite et d’une sinusoïde d’amplitude  $3 \mu\text{m}$  et de période  $22,4 \text{ min}$  (trait fin).

$$I(t) \propto \sin\left(\frac{v_y(t)}{V} + \psi + \theta_L\right) \propto \sin(\theta_L + \psi) + \frac{v_y(t)}{V} \cos(\theta_L + \psi). \quad (5.5)$$

Une oscillation de position le long de  $y$  crée au niveau de l’image une oscillation d’intensité lumineuse de même fréquence. L’instabilité peut donc être comprise comme une seule oscillation en positions (sans avoir à faire intervenir le diamètre des fibres), avec des fréquences similaires des déplacements le long de l’axe  $x$  et de l’axe  $y$ . Ces oscillations en position ont une amplitude crête à crête typique de  $2 \mu\text{m}$ . La pulsation étant connue, on calcule l’amplitude maximale de la composante  $v_y$  :  $10 \text{ nm.s}^{-1}$ . La vitesse locale oscille alors de  $-V/3$  à  $V/3$ . Dans cette expérience,  $\theta_L = 26^\circ$ . Le cosinus de  $\delta\phi$  s’annule alors pour  $\psi = 0$  et  $v_y \approx -V/2$ . Le minimum de luminosité peut donc se rapprocher de l’extinction, et il n’est pas étonnant que le phénomène puisse être aussi clairement visualisé.

Notre système d’observation peut rendre des déplacements microniques évidents à l’observation, pourvu que la vitesse instantanée le long de  $y$  soit comparable avec la vitesse de solidification. Si le rapport d’aspect  $\omega\lambda/V$  est constant, les mêmes variations de luminosité auront lieu, indépendamment de  $V$ . Ainsi, le fait que les oscillations ont été observées seulement à  $V = 0,018 \mu\text{ms}^{-1}$  ne provient pas de ce qu’on les distinguerait mieux à basse vitesse. Très probablement, aucune oscillation n’avait lieu au cours des expériences où nous n’en avons pas discerné.

Nous n’avons distingué aucun mode spatial ordonné dans les oscillations. L’absence de corrélation entre l’amplitude, ou la période des oscillations, et l’espacement local nous empêche de caractériser une éventuelle bifurcation (Fig. 5.30).

En dehors de la vitesse très basse, les expériences où nous avons observé des oscillations avaient une autre singularité : la structure  $y$  était particulièrement désordonnée. Ceci explique probablement que nous n’ayons pas pu distinguer de mode spatial ordonné, mais il est également possible que le désordre lui-même ait été responsable de la grande amplitude des oscillations. On a rapporté dans d’autres systèmes des

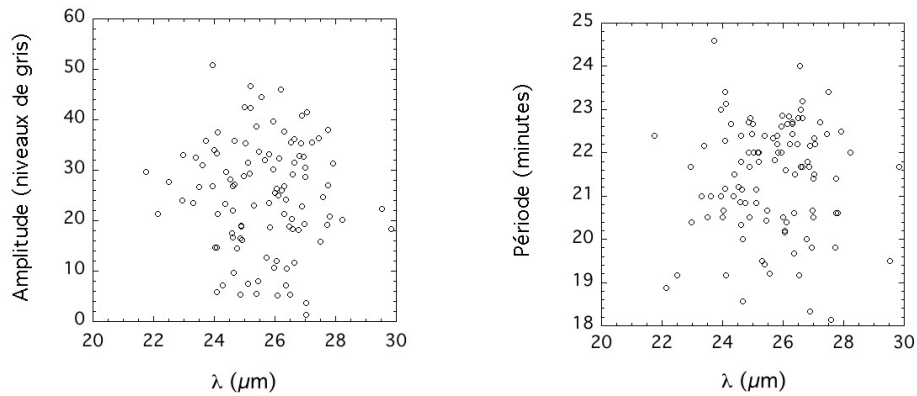


FIGURE 5.30 – Amplitude (à gauche) et période (à droite) des oscillations de niveau de gris en fonction de l'espace local  $\lambda$  (corrigé en tenant compte de la variation du facteur de redimensionnement).

oscillations de grandes amplitudes localisées sur des défauts topologiques [65]. Nous ne pouvons pas exclure que nous observons ici un ensemble de telles oscillations localisées, qui n'existeraient pas, ou seraient, du moins, beaucoup moins amples si le système était plus ordonné.

Enfin, les études des instabilités oscillantes en échantillons minces ont montré que les domaines d'existence de telles oscillations sont étroits et très sensibles à la concentration de l'alliage, particulièrement au voisinage de la concentration eutectique. Il en est sans doute de même en échantillons épais, ce qui pourrait aussi expliquer que nous ayons observé des oscillations qu'occasionnellement.

# Chapitre 6

## Coexistence lamelles/fibres

Il est bien connu qu'en l'absence d'effet d'anisotropie important, les structures eutectiques sont fibreuses lorsque l'alliage a une concentration proche des bords du plateau eutectique, tandis qu'elles sont lamellaires dans le cas contraire [1]. Une question intéressante, qui reste largement ouverte, est celle de l'existence, et de l'extension, du domaine de métastabilité des deux types de structures. Nous rapportons ici des expériences qui montrent qu'une coexistence entre lamelles et fibres à concentration donnée est possible.

L'alliage utilisé est  $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$  hypoeutectique de fraction de phase  $\eta = 0,23$ . A cette fraction de phase, on s'attend à observer des fibres  $\beta$  dans une matrice  $\alpha$ . C'est effectivement un front fibreux que l'on observe après invasion (Fig. 6.1), exception faite des grains eutectiques accrochés (cf Fig. 6.4). Il est cependant possible de faire apparaître la structure lamellaire en utilisant le phénomène de dérive sous l'effet d'un biais thermique. La Figure 6.2 montre des lamelles perpendiculaires aux parois se formant au niveau de la paroi avant, et progressant le long de l'axe  $y$ , selon le processus analysé au § 4.4. La vitesse de propagation -ou de dérive- correspond à un biais de  $-4^\circ$ .

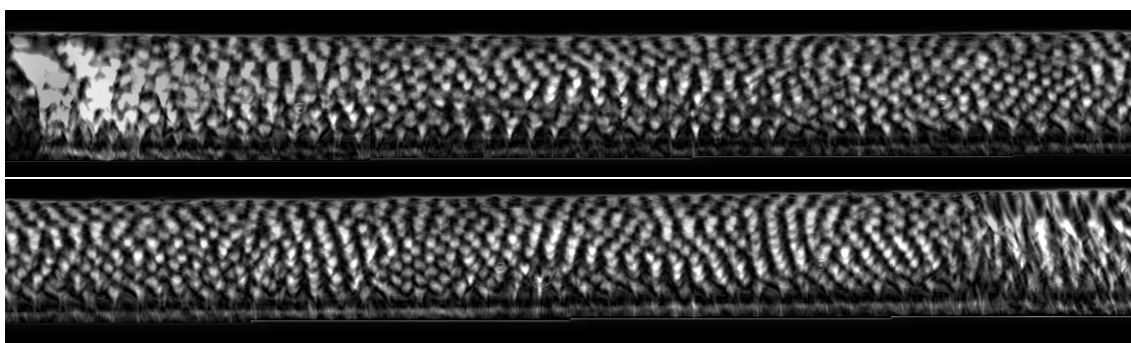


FIGURE 6.1 - Panorama d'une structure eutectique ( $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$ ;  $\eta = 0,23$ ;  $V = 0,5 \mu\text{ms}^{-1}$ ), 58 min après invasion. Les fibres  $\beta$  sont les disques clairs, la matrice  $\alpha$  est sombre. L'extrémité gauche du panorama correspond au bord de l'échantillon, l'extrémité droite à un grain accroché. Images non redimensionnées. Dimension selon  $x$  : 1,2 mm.

Cette invasion d'une structure fibreuse par des lamelles s'effectue par déplacement d'une frontière ("paroi") sur une grande partie du front. L'observation *in situ*

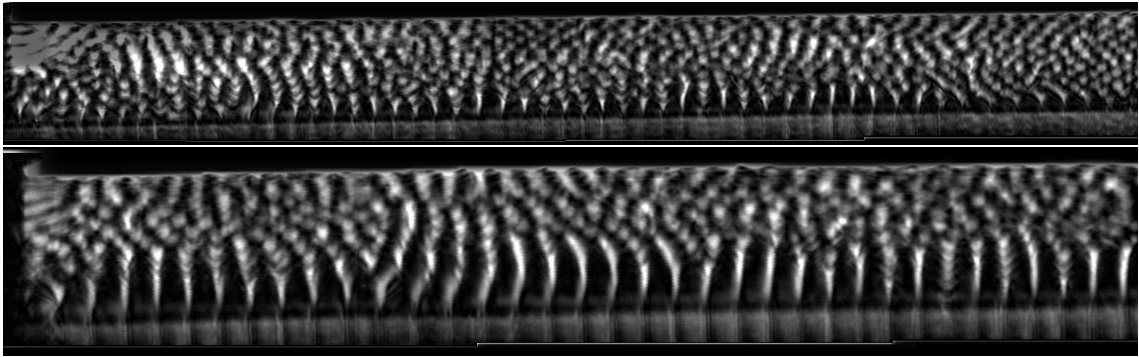


FIGURE 6.2 – Même expérience que Fig. 6.1, 49 min (en haut) et 109 min (en bas) plus tard. Les lamelles envahissent progressivement le front de solidification. Dimensions selon  $x$  : 1,3 mm (en haut) et 0,9 mm (en bas).

des joints de grains et de l'invasion nous permet d'affirmer que cette paroi n'est pas un joint de grains. En fait, cette paroi n'apparaît pas partout. Dans certaines régions, au niveau de la plaque avant, les lamelles alternent avec des fibres. Cette alternance donne une structure dont la période est le double de celle de la structure de base (Fig. 6.3). Notons que les fibres qui étaient initialement près de la plaque avant se sont allongées et transformées en lamelles sans qu'une instabilité de branchement n'interrompe le processus.

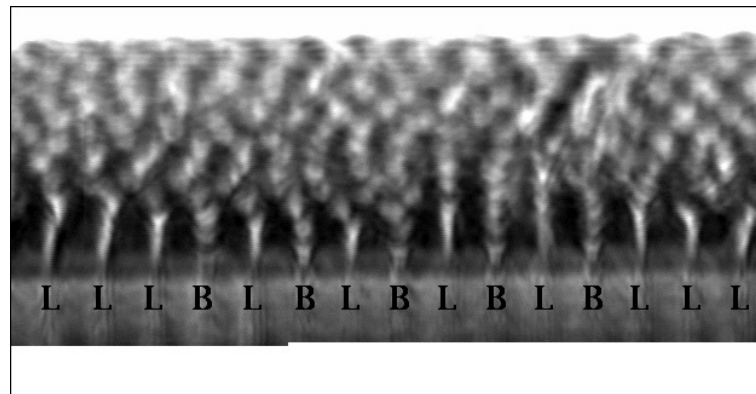


FIGURE 6.3 – Structure mixte lamelles-fibres ( $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$  ;  $\eta = 0,23$  ;  $V = 0,5 \mu\text{ms}^{-1}$ ). La structure est alignée perpendiculairement à un bord (plaque de verre avant). Les lamelles  $\beta$  sont notées "L", les rangées de fibres "B" (comme bâtonnet). Dimension horizontale 360  $\mu\text{m}$ . Image non redimensionnée.

Nous avons aussi observé une coexistence lamelles-fibres d'origine cristallographique, entièrement distincte de celle que nous venons de décrire (Fig. 6.4). Dans les grains accrochés (ayant donc des directions d'interfaces solide-solide privilégiées), la structure lamellaire est favorisée. Tous les grains flottants observés au cours de l'expérience étaient de morphologie fibreuse.

Les observations de coexistence lamelles-fibres que nous venons de montrer ont été effectuées dans des échantillons de concentration homogène. Elles ne doivent pas

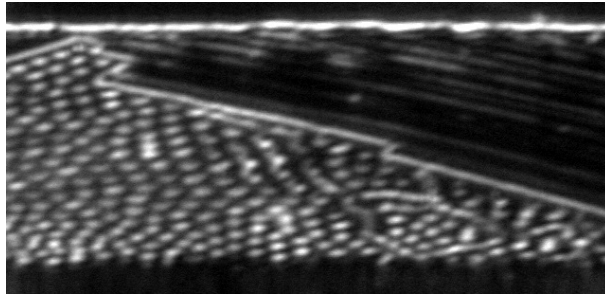


FIGURE 6.4 – Structure eutectique à deux grains, l'un fibreux, l'autre lamellaire de type "accroché" (forte anisotropie). Le joint de grains eutectique semble lui-aussi accroché.  $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$  ;  $\eta = 0,24$  ;  $V = 1,0\mu\text{ms}^{-1}$  ;  $\theta = 50^\circ$ . Dimension horizontale :  $370\ \mu\text{m}$ .

être confondues avec la coexistence lamelles-fibres engendrée par des gradients de concentration dans le liquide, dont nous avons également observé des exemples (Fig. 6.5).



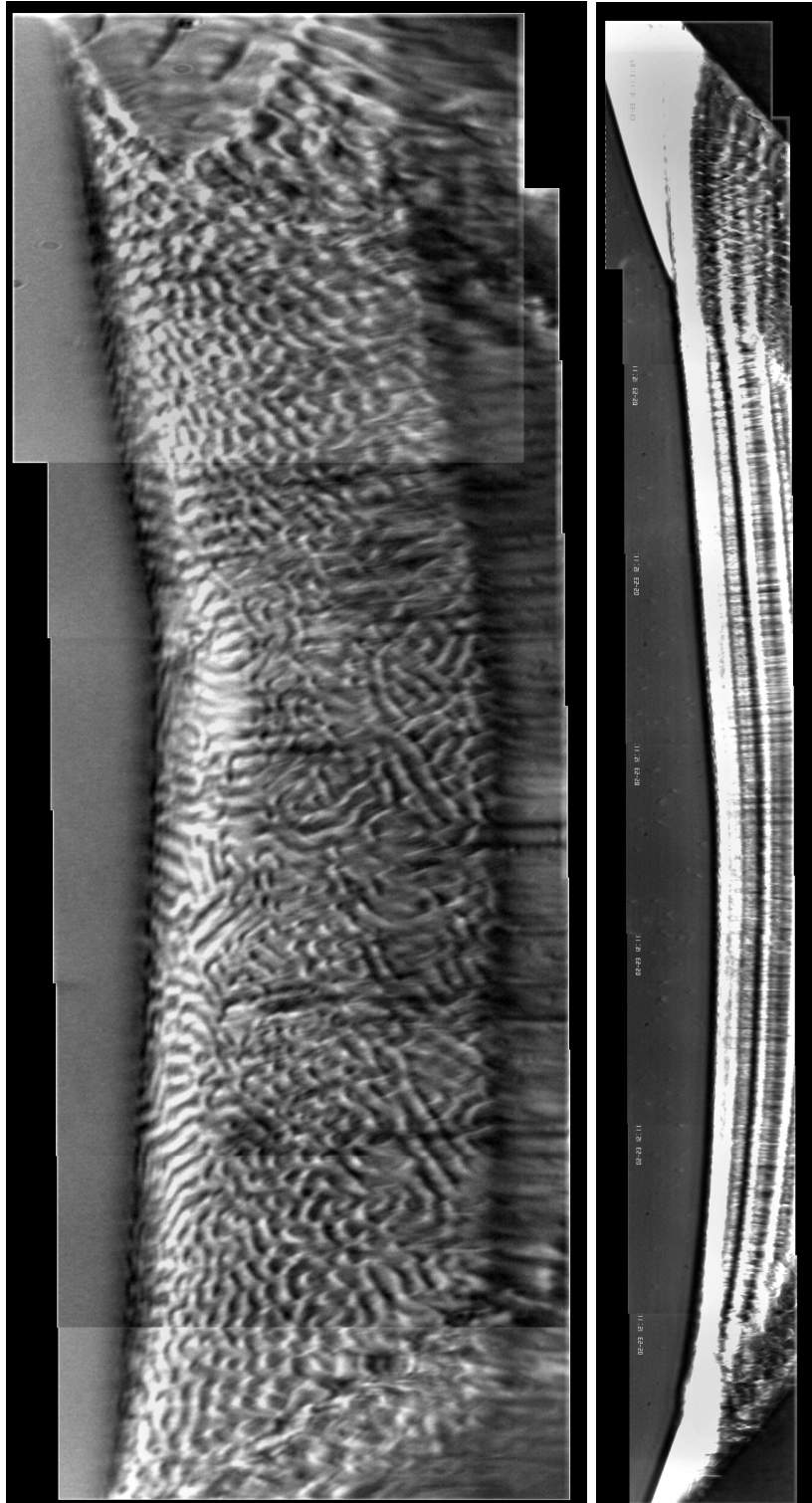


FIGURE 6.5 - Coexistence lamelles-fibres ( $CBr_4 - C_2Cl_6$  ;  $\theta = 50^\circ$  en haut et  $0^\circ$  en bas ;  $V = 0,5 \mu\text{ms}^{-1}$ . Temps de solidification : 36 min en haut ; 48 min en bas. Le front se trouve encore dans l'entonnoir de sélection. La présence de langues monophasées sur les côtés montre que la concentration du liquide décroît en allant du centre vers les côtés de l'échantillon. Dimensions horizontales : 1,45 mm en haut ; 2,65 mm en bas.

# Conclusion

Nous avons réalisé, pour la première fois, une étude expérimentale en temps réel de la dynamique des microstructures eutectiques fibreuses en solidification directionnelle. L'étude a été effectuée dans des échantillons semi-massifs ou "épais" (sections rectangulaires de  $0,4 \times 7$  mm) de l'alliage eutectique transparent non-facetté succinonitrile-camphre droit (SCN-DC). Nous avons utilisé un dispositif original de visualisation *in situ* du front de solidification, dont le principe de base est l'observation en incidence oblique, de l'extérieur de l'échantillon, à l'aide d'un microscope longue-distance. Utilisé en fond noir, ce dispositif permet de résoudre des structures fibreuses de SCN-DC d'espacement supérieur à  $3 \mu\text{m}$  environ. D'autre part, nos échantillons sont équipés d'un canal sélecteur, ce qui nous permet de faire croître des monograins eutectiques "flottants" (à très faibles effets d'anisotropie) contenant plusieurs milliers de fibres. Des études annexes en échantillons minces ont permis de caractériser l'alliage eutectique SCN-DC. En particulier, nous en avons mesuré la constante  $\lambda_m^2 V$ .

Nous avons mis en lumière l'effet déterminant de petites déformations du champ thermique sur les structures des fronts de solidification eutectiques. Dans notre dispositif, les structures fibreuses hexagonales de SCN-DC subissent un étirement lent continu. Nous avons démontré que cet étirement était dû à une légère courbure négative des isothermes, dont nous avons déterminé *in situ* le rayon de courbure, beaucoup grand que l'épaisseur des échantillons.

A l'échelle de l'échantillon, l'étirement dû à la courbure des isothermes se traduit par une augmentation régulière de l'espacement *moyen* des fibres. Après plusieurs heures de solidification à  $V$  constant, cette augmentation sature assez brusquement à une valeur proche de la valeur théorique correspondant au minimum de sous-refroidissement. A l'échelle microscopique, on constate que ce "régime permanent" résulte de la compensation de l'étirement dû à la courbure des isothermes par de nombreux événements locaux de branchement de fibres. Il y a donc, en moyenne, les apparences d'une "sélection" de l'espacement à  $\lambda_m$ , mais, en réalité, la structure fibreuse reste localement désordonnée et instationnaire. En particulier, l'histogramme des valeurs locales de l'espacement reste large.

Nous avons étudié en détail les bornes du domaine de stabilité de la structure fibreuse dans l'alliage eutectique SCN-DC. Ces bornes correspondent à des instabilités de branchement (du côté des grands espacements) et d'élimination (du côté des petits espacements) de fibres. Nous avons mesuré les seuils de ces instabilités en fonction de  $V$ . Le diagramme de stabilité déduit de ces mesures est montré dans la Figure 6.6. Le seuil de branchement, très proche de  $\lambda_m$ , obéit à la loi  $\lambda \propto V^{-1/2}$ , tandis que le seuil d'élimination obéit à la loi établie antérieurement en échantillons

minces pour le seuil de l'instabilité d'Eckhaus [7]. Aux faibles valeurs de  $V$ , cette dernière loi croît plus vite que  $V^{-1/2}$ , si bien que l'intervalle de stabilité rétrécit lorsque  $V$  augmente. Aux grandes valeurs de  $V$ , il s'étend d'environ  $0,92 \lambda_m$  à  $1,1 \lambda_m$ .

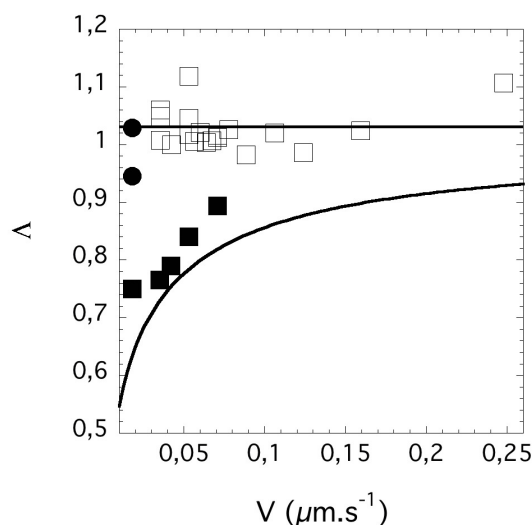


FIGURE 6.6 – Diagramme de stabilité de structures eutectiques fibreuses de l'alliage SCN-DC à la concentration eutectique, limité aux basses vitesses. Seuils d'Eckhaus mesurés (carrés noirs); seuils de l'instabilité de branchement (carrés blancs); instabilité oscillante (cercles blancs). La ligne noire supérieure correspond à  $\Lambda = \Lambda_{br} = 1,03$ . La ligne noire inférieure correspond à la formule semi-empirique de [7] pour les seuils d'Eckhaus. Le domaine de stabilité se réduit lorsque  $V$  augmente.

Notre étude de la dynamique des structures eutectiques fibreuses laisse bien des questions ouvertes, en particulier, la nature des mécanismes locaux gouvernant la réorganisation des structures hexagonales et leur alignement préférentiel parallèlement ou perpendiculairement aux parois. Concernant la compétition lamelles-fibres, nous avons à peine effleuré la question de la métastabilité de ces deux types de structures.

Un prolongement possible de notre étude consisterait à élaborer un programme de vitesse de solidification variable dans le temps qui permette de maintenir l'espacement moyen de la structure fibreuse à l'intérieur de l'intervalle de stabilité sur des temps très longs. On pourrait obtenir ainsi une mise en ordre de la structure fibreuse hexagonale sur de grandes échelles. En fait, nous avons déjà utilisé cette méthode avec un certain succès pour obtenir la microstructure partiellement ordonnée de la Fig. 4.31. Utilisée plus systématiquement, cette méthode permettrait d'obtenir des réponses précises aux nombreuses questions que notre étude a soulevées. En l'affinant, on pourrait peut-être obtenir une structure parfaitement régulière sur tout l'échantillon. Il est intéressant de noter que Alkemper, Ratke, et al. ont obtenu des réseaux de fibres ordonnés dans Al – Al<sub>3</sub>Ni en faisant varier continûment la vitesse au cours du temps [16], mais il ne nous est pas possible de dire si c'est, ou non, pour les raisons que nous invoquons.

Un autre prolongement de notre travail est déjà en cours de préparation, et consiste en expériences en micropesanteur, c'est-à-dire sans courants de convections dans le liquide. Les difficultés que nous avons rencontrées dans l'étude la compétition lamelles-fibres, ainsi que des simulations numériques réalisées par M. Plapp (communication privée), nous ont suggéré une manière nouvelle d'utiliser l'absence de convection dans le liquide : solidifier directionnellement des échantillons contenant un gradient *longitudinal* de concentration dans le liquide. Le but principal de ces expériences serait, bien entendu, d'étudier en temps réel la transition lamelles-fibres en fonction de la concentration.



# Bibliographie

- [1] J.D. Hunt and K.A. Jackson, *Trans. AIME* **236**, 843 (1966).
- [2] R. Trivedi and K. Somboonsuk, *Acta Met.* **33**, 1061 (1984).
- [3] G. Faivre and J. Mergy, *Phys. Rev. A* **46**, 963 (1992).
- [4] J. Mergy, G. Faivre, C. Guthmann and R. Mellet, *J. Cryst. Growth* **134**, 353 (1993).
- [5] S. Akamatsu, S. Moulinet and G. Faivre, *Met. Mater. Trans.* **32A** 2039 (2001).
- [6] S. Akamatsu and G. Faivre, *Phys. Rev. E* **61**, 3757 (2000).
- [7] S. Akamatsu, M. Plapp, G. Faivre and A. Karma, *Metall. Mater. Trans. A* **35**, 2004
- [8] A. Karma and A. Sarkissian, *Metall. Mater. Trans.* **27A**, 635 (1996).
- [9] K. Kassner and C. Misbah, *Phys. Rev. A* **44**, 6513 (1991).
- [10] M. Plapp and M. Dejmek, *Europhysics Lett.* **65**, 276 (2004).
- [11] M. Ginibre, S. Akamatsu, and G. Faivre, *Phys. Rev. E* **56**, 780 (1997).
- [12] S. Akamatsu, S. Bottin-Rousseau and G. Faivre, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 175701 (2004).
- [13] H. Jamgotchian, N. Bergeon, D. Benielli, Ph. Voge, B. Billia, R. Guérin, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 166105 (2001).
- [14] B. Kauerhof, G. Zimmermann, L. Murmann and S. Rex, *J. Cryst. Growth* **193** 701-711 (1998).
- [15] B. Drevet, D. Camel, M. Dupuy and J.J. Favier, *Acta Mater.* **44**, 4071 (1996).
- [16] L. Ratke and J. Alkemper, *Acta Mater.* **48**, 1939 (2000).
- [17] B. Caroli, C. Caroli and B. Roulet, *J. Cryst. Growth* **68**, 677 (1984).
- [18] C. Pirat, C. Mathis, P. Maïssa and L. Gil, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 104501 (2004).
- [19] A.A. Golovin, A.A. Nepomnyashchy and L.M. Pismen, *J. Fluid Mech.* **341**, 317 (1997).
- [20] A.M. Mancho, H. Riecke and F. Sain, *Chaos* **12**, 706 (2002).
- [21] J. Bragard and M.G. Velarde, *J. Fluid Mech.* **368**, 165 (1998).
- [22] Yu. A. Logvin, T. Ackemann and W. Lange, *Phys. Rev. A* **55**, 4538 (1997).
- [23] B. Peña, C. Perez-Garcia, A. Sanz-Anchelergues, D.G. Miguez and A.P. Muñozuri, *Phys. Rev. E* **68** 056206 (2003).
- [24] A. Kudrolli, J.P. Gollub, *Physica D* **97**, 133 (1996).

- [25] I. Daumont, K. Kassner, C. Misbah and A. Valance, Phys. Rev. E **55** 6902 (1997).
- [26] M.M. Sushchik and L.S. Tsimring, Physica D **74**, 90 (1994).
- [27] M.C. Cross and P.C. Hohenberg, Rev. Mod. Phys. **65**, 851 (1993).
- [28] C. Pirat and L. Gil, Physica D **179**, 92 (2003).
- [29] A. Parisi, M. Plapp, S. Akamatsu, S. Bottin-Rousseau, M. Perrut and G. Faivre, "*Modeling of Casting, Welding, and Advanced Solidification Processes - XI*", pp. 417-424, edited by C.-A. Gandin and M. Bellet, The Minerals, Metal and Materials Society, Warrendale, PA (2006).
- [30] E. Bodenschatz, D.S. Cannell, J.R. de Bruyn, R. Ecke, Y. Hu, K. Lerman and G. Ahlers, Physica D **61**, 77 (1992).
- [31] G. Ahlers, "*Over Two Decades of Pattern Formation, a Personal Perspective*", in 25 Years of Nonequilibrium Statistical Mechanics, edited by M. Rub ?1 (Springer, 1995)
- [32] P. Manneville (2005), "*Rayleigh-Bénard convection : thirty years of experimental, theoretical and modeling work*". To appear in Spatio-temporal cellular structures - Henri Bénard centenary review, Éditions I. Mutabazi, E. Guyon, J.E. Wesfreid (Springer).
- [33] M. Lowe and J.P. Gollub, Phys. Rev. Lett. **55**, 2575 (1985).
- [34] E. Plaut, W. Decker, A.G. Rossberg, L. Kramer, W. Pesch, A. Belaidi and R. Ribotta, Phys. Rev. Lett. **79**, 2367 (1997).
- [35] P. Manneville, « Structures dissipatives, chaos et turbulence », Aléas Saclay (1991).
- [36] J.S. Langer, Phys. Rev. Lett. **44**, 1023 (1980).
- [37] V. Datye and J.S. Langer, Phys. Rev. B **24**, 4155 (1981).
- [38] D.J. Wollkind, R. Sriranganathan and D.B. Oulton, J. Cryst. Growth **62**, 265 (1983).
- [39] R. Hoyle, Appl. Math. Lett. **8**, 81 (1995).
- [40] D.J. Wollkind and L.A. Segel, Phil. Trans. Roy. Soc. London **A268**, 351 (1970).
- [41] L. Gil, Instabilités secondaires des milieux dissipatifs hors d'équilibre, Université de Nice Sophia-Antipolis (2004).
- [42] C. Pirat, Thèse de doctorat, Université de Nice Sophia Antipolis (2004).
- [43] S. Akamatsu, G. Faivre and T. Ihle, Phys. Rev. E **51**, 4751 (1995).
- [44] S. Akamatsu and G. Faivre, Phys. Rev. E **58**, 3302 (1998).
- [45] V.T. Witusiewicz, L. Sturz, U. Hecht and S. Rex, Acta Mater. **52**, 4561 (2004).
- [46] H. Jamgotchian, R. Trivedi and B. Billia, J. Cryst. Growth **134**, 181 (1993).
- [47] S.C. Huang and M.E. Glicksman, Acta Metall. **29**, 701 (1981).
- [48] J.C. LaCombe, M.B. Koss, V.E. Fradkov and M.E. Glicksman, Phys. Rev. E **52**, 2778 (1995).
- [49] N. Noël, H. Jamgotchian and B. Billia, J. Cryst. Growth **181**, 117 (1997).

- [50] B. Kauerhof, G. Zimmermann, L. Murmann and S. Rex, *J. Cryst. Growth* **193**, 701 (1998).
- [51] *Handbook of Chemistry and Physics* 86<sup>th</sup> edition, CRC Press, Boca Raton (2004).
- [52] N.H. Hartshorne and A. Stuart, *Practical Optical Crystallography*, Arnold Ltd, London (1964).
- [53] S. Bottin-Rousseau, M. Perrut, C. Picard, S. Akamatsu and G. Faivre, *J. Cryst. Growth* **306**, 465 (2007).
- [54] S. Akamatsu, S. Bottin-Rousseau, M. Perrut, G. Faivre, V.T. Witusiewicz and L. Sturz, *J. Cryst. Growth*, **299**, 418 (2007).
- [55] K. Brattkus, B. Caroli, C. Caroli and B. Roulet, *J. Phys. (France)* **51**, 1847 (1990).
- [56] R.J. Schaefer, M.E. Glicksman and J.D. Ayers, *Phil. Mag.* **32**, 725 (1975).
- [57] W.A. Tiller, *J. Appl. Phys.* **34**, 2757 (1963).
- [58] S. Akamatsu and G. Faivre, *J. Phys. I France* **6**, 503 (1996).
- [59] F.R. Mollard and M.C. Flemings, *Trans. AIME* **239**, 1526 (1967).
- [60] G. Le Caër and R. Delannay, *J. Phys. I France* **3**, 1777 (1993).
- [61] K. Zaïdat, Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble (2005).
- [62] E. Weiss, Thèse de doctorat de l'Université Paul Cézanne de Marseille (2007).
- [63] M. Plapp, unpublished.
- [64] S. Bottin-Rousseau and A. Pocheau, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 076101 (2001).
- [65] L. Gil, communication privée.





## Résumé

Nous présentons une étude expérimentale de la dynamique des structures de solidification directionnelle eutectiques fibreuses non-facettées en échantillons semi-massifs. L'alliage transparent utilisé est le succinonitrile-camphre droit. Nous utilisons un dispositif optique original d'observation en vue oblique, qui permet de suivre en temps réel l'ensemble de la structure avec une résolution micronique. La symétrie de base de la structure fibreuse est hexagonale. Nous montrons qu'une courbure résiduelle des isothermes, provoquant un étirement continu de la structure, conduit à un régime permanent au voisinage du seuil supérieur de stabilité (instabilité de branchement). Les branchements sont alors une source continue de défauts. Nous montrons aussi que le seuil inférieur de stabilité (élimination de fibres) coïncide avec le seuil de l'instabilité d'Eckhaus mesuré en échantillons minces. Nous avons étudié d'autres instabilités de la structure fibreuse (oscillation, ovalisation).

## Abstract

We present an experimental investigation of the dynamics of fibrous non-faceted eutectic directional-solidification structures in semi-bulk samples. A transparent succinonitrile-d,camphor alloy is used. The whole structure is followed in real time using a new optical setup, which permits to observe the growth front in oblique view with a micronic resolution. The symmetry of the fibrous structure is basically hexagonal. We show that a residual curvature of the isotherms causes a constant stretching of the structure, and leads to a permanent regime near the upper stability threshold (branching instability). Defects are continually generated by the branching. We also show that the lower stability threshold (fibers elimination) coincides with the Eckhaus instability threshold, as measured in thin-sample experiments. We also studied other instabilities of the fibrous structure (oscillation, ovalization).