

MODÉLISATION ET ANALYSE NUMÉRIQUE DE PROBLÈMES DE RÉACTION-DIFFUSION PROVENANT DE LA SOLIDIFICATION D'ALLIAGES BINAIRES

THÈSE N° 2071 (1999)

PRÉSENTÉE AU DÉPARTEMENT DE MATHÉMATIQUES

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Olivier KRÜGER

Ingénieur physicien diplômé EPF
de nationalité suisse et originaire de Mühlethurnen (BE)

acceptée sur proposition du jury:

Prof. J. Rappaz, directeur de thèse
Dr E. Boillat, rapporteur
Prof. P. Colli, rapporteur
Dr A. Jacot, rapporteur
Prof. M. Rappaz, rapporteur
Dr J.-F. Scheid, rapporteur

Lausanne, EPFL
1999

Remerciements

Entreprendre et mener à bien une thèse est une entreprise de longue haleine qui comprend son lot de joie et de difficulté. Sans l'aide et le soutien de certaines personnes, cette entreprise aurait pu s'avérer impossible.

J'adresse donc, en premier lieu, toute ma reconnaissance au Professeur J. Rappaz pour avoir dirigé ma thèse, pour m'avoir accepté dans son groupe et pour m'avoir soutenu tout au long de mon travail.

Je remercie également le Dr. E. Boillat, avec qui j'ai collaboré étroitement durant les deux premières années de ma thèse, pour tous ses conseils et pour avoir accepté d'être membre du jury.

Je remercie également les Professeurs P. Colli et M. Rappaz et les Dr. A. Jacot et J.F. Scheid qui m'ont fait l'honneur d'être membres du jury, ainsi que le Professeur B. Zwahlen qui a présidé le jury.

Je remercie le Dr. Picasso pour son soutien durant la dernière année de ma thèse.

Je remercie le Fonds National pour la Recherche Scientifique qui a financé partiellement ce travail.

Je tiens également à remercier mes collègues P. Dreyfuss, R. Joosten, J.F. Scheid, D. Kessler, V. Maronnier et A. Masserey d'avoir partagé points de vue, idées et moments de détente tout au long de ma thèse.

Enfin, je remercie Natacha et ma famille pour avoir su m'écouter au moment où j'en avais besoin.

Résumé

Nous nous intéressons dans ce travail à la modélisation et à la simulation numérique de certains phénomènes apparaissant lors de la solidification d'alliages binaires.

Nous proposons deux modèles basés sur les lois de conservation de la masse et de l'énergie ainsi que sur la thermodynamique.

Le premier de ces modèles utilise la théorie des processus irréversibles et nécessite de connaître l'expression de la densité d'entropie du système. Pour ce faire, nous développons un formalisme permettant le calcul de cette grandeur. En réalité, nous n'obtenons pas une expression analytique pour celle-ci, mais nous avons écrit un programme permettant de la calculer numériquement. Par construction, cette fonction possède d'intéressantes propriétés mathématiques découlant d'exigences physiques.

Ces propriétés nous permettent de proposer et d'analyser mathématiquement un schéma numérique original dont la discrétisation temporelle dépend d'un paramètre réel. En particulier, nous montrons qu'il est possible de le rendre stable quelque soit le pas de temps choisi grâce à ce paramètre, tout en assurant des temps et une complexité de calcul raisonnables. Nous appuyons également notre analyse par des expérimentations numériques.

Le second modèle, appelé modèle en champ de phase, est construit afin de décrire l'apparition de dendrites lors de la solidification d'alliages binaires. La nature du problème physique nécessite une discrétisation spatiale extrêmement fine dans certaines régions de l'espace. Afin de diminuer le nombre d'inconnues dans le problème discret, nous développons une stratégie d'adaptation de maillage basée sur un estimateur d'erreur ad-hoc. Des tests numériques montrent que sur des maillages réguliers la méthode converge et que l'estimateur proposé reflète bien l'erreur réelle commise. La stratégie d'adaptation de maillage est également justifiée par la simulation de cas tests et de cas physiques.

Abstract

In this work, we are interested in elaborating models and numerical methods in order to study some phenomena which arise in the solidification of binary alloys.

We propose two distinct models based on the mass and energy conservation laws as well as on classical thermodynamics.

The first model is based on the irreversible process theory and therefore requires the computation of the entropy of the system to complete the description. To obtain this quantity, we develop a formalism and a method which yields numerical results. This construction is made so that the entropy function inherits some interesting mathematical properties from physical requirements.

These properties allow us to elaborate and analyse mathematically an original scheme using a time discretization depending on a real parameter to solve the solidification problem. In particular, we are able to prove that the scheme is stable for all values of the time step if the parameter is chosen correctly. Furthermore, we give some numerical results to support the theory.

The second model, called phase-field model, is used to describe dendrites' formation during the solidification of binary alloys. The nature of the problem constrains us to use very fine meshes in some physical regions. To reduce the number of discrete unknowns, we develop an adaptive mesh strategy based on an ad-hoc error estimator. We make numerical tests showing that the method converges on regular meshes and that the estimator is in good agreement with the true error. We also show that the mesh refinement strategy gives good results in academic and physical cases.

Table des matières

Introduction	1
1 Modélisation	5
1 Principes physiques	5
2 Modèle macroscopique	7
2.1 Les équations d'évolution	7
2.2 Construction de $s(e, c)$	9
2.3 Formulation mathématique du problème	27
3 Modèle en champ de phase	28
3.1 Les équations d'évolution	28
3.2 Construction de $f(T, \phi, c)$	29
3.3 Formulation mathématique du problème	35
3.4 Extensions du modèle	38
2 Etudes du problème macroscopique	43
1 Formulation faible du problème	43
2 Analyse numérique	44
2.1 La discrétisation en espace	45
2.2 La discrétisation en temps	49
3 Expérimentations numériques	54
3.1 Résultats de convergence	54
3.2 L'intérêt du schéma de Chernoff par rapport à celui d'Euler explicite	58
3.3 Discussions physiques sur un résultat numérique	59
3 Résolution numérique du problème en champ de phase	61
1 Problème faible et méthodes numériques	61
1.1 Le problème faible	61
1.2 Présentation d'un schéma numérique	62
1.3 Une stratégie de maillage adaptatif	64
2 Résultats numériques de convergence	67
2.1 Etude de convergence dans le cas isotrope symétrique	67
2.2 Etude de convergence dans le cas isotrope bidimensionnel	71
2.3 Justification de la stratégie de maillage adaptatif	75
2.4 Etude de l'anisotropie de maillage	79
3 Simulation numérique de problèmes physiques	83

A Considérations théoriques sur l'entropie d'équilibre	89
Bibliographie	101

Introduction

Les premiers métaux ont été découverts par l'homme il y a plus de dix mille ans. A cette époque, il se rendit compte que les propriétés mécaniques de l'or et du cuivre, trouvés à l'état natif dans la nature, permettaient de les utiliser pour de multiples applications. Il commença alors à les travailler par martellement et à fabriquer toutes sortes d'accessoires taillés jusque là dans de l'os. La découverte du recuit, technique fondamentale pour travailler les métaux, permit de fabriquer des objets de plus en plus intéressants. Dès le 5^{ème} siècle avant J-C, le forgeron acquit un statut social privilégié et fut dispensé des travaux agricoles.

Malgré cela, les progrès dans le domaine de la métallurgie restèrent purement empiriques jusqu'au moyen-âge. A cette époque, les premiers alchimistes entreprirent des études sur la nature des minerais et les propriétés des métaux. C'était le début d'une rationalisation de procédés qui n'étaient jusque là que routiniers. Il manquait néanmoins à toutes ces études une théorie d'ensemble.

Il fallut attendre la fin du 18^{ème} siècle pour que la métallurgie devienne une science grâce à l'élaboration de la chimie moderne par Lavoisier (1743-1794). Parallèlement à ces découvertes, les techniques de production s'améliorèrent et l'industrie métallurgique prit son essor au 19^{ème} siècle grâce aux progrès effectués en chimie, en électricité et en thermodynamique.

Dans le dernier quart du 19^{ème} siècle, le laboratoire devint le centre du progrès en métallurgie grâce à la découverte du microscope à rayon X. A l'heure actuelle, l'industrie et les universités continuent à approfondir les connaissances scientifiques et techniques dans ce domaine. Les progrès réalisés durant ce siècle se sont appuyés sur trois approches visant à une meilleure compréhension des phénomènes physiques intervenant dans les domaines touchant à l'étude des composés métalliques. Le premier de ces axes consiste en une modélisation physique des phénomènes, appuyée par les mathématiques. Le second concerne la simulation numérique de ceux-ci, et la dernière l'expérimentation en laboratoire, expérimentation qui requiert des techniques de plus en plus sophistiquées. Ces études ont permis de réduire les coûts de production et d'améliorer la qualité des alliages obtenus. Une illustration de ce fait est l'apparition des alliages d'aluminium dans l'industrie automobile et aéronautique.

Dans ce travail, nous nous concentrons sur une partie de la métallurgie physique, science qui a pour but d'établir des relations quantitatives entre les propriétés macroscopiques des métaux et leurs structures. Plus précisément, nous nous intéressons à certains aspects de la *solidification*, c'est-à-dire à l'étude de processus physiques responsables du passage de la matière de l'état liquide à l'état solide. Notre travail

comporte deux orientations principales qui sont respectivement la modélisation des phénomènes physiques grâce à la thermodynamique classique et la mise au point de techniques permettant la simulation numérique de ceux-ci.

Dans toute notre étude, nous nous limitons à des *alliages composés de deux métaux* appelés communément *alliages binaires*. Afin de distinguer les deux composants du mélange, nous appelons l'élément majoritaire *solvant* et l'élément minoritaire *soluté*. Nous introduisons également le terme de *concentration* pour désigner la proportion de soluté dans l'alliage. Cette terminologie étant introduite, nous situons les deux modèles construits ici par rapport aux travaux antérieurs de différents auteurs.

Pour commencer, il faut noter que l'on trouve dans la littérature deux types d'approches pour modéliser les processus de solidification. La première conduit à des modèles de type "Stefan" dans lesquels le domaine physique est composé d'une zone où l'alliage est en phase solide et d'une zone où l'alliage est en phase liquide. Ces deux zones sont séparées par une frontière. L'évolution des grandeurs thermodynamiques est régie par une équation dans chaque phase. La frontière quant à elle obéit à une loi d'évolution basée sur la conservation de la masse et de l'énergie (voir par exemple [Mei92] ou [Vis96]). La seconde approche consiste à considérer des états de mélange solide-liquide. Dans cette description, le domaine physique est divisé en trois régions, les régions solide et liquide et une région mixte. On peut trouver ce type d'approche dans [B187], [GP91] ou [Ahm95], où les auteurs considèrent des modèles régissant la solidification basés sur la conservation de la masse, de l'énergie ainsi que sur les équations de Navier-Stokes pour décrire les mouvements dans le liquide. Les champs donnant l'état du système sont alors la pression, la vitesse, la température et la concentration. Dans ce travail, nous considérons des états mixtes. Cette approche comporte l'avantage d'éviter le calcul numérique du mouvement de l'interface solide-liquide qui peut s'avérer délicat (voir par exemple [JT96] ou [DJR96]). De plus, nous supposons que les effets dus à la gravitation sont négligeables et que la pression est homogène et constante. Ceci a pour effet de simplifier considérablement la formulation du problème. En effet, nous ne considérons, dès lors, que les champs de température et de concentration comme inconnues. En réalité, nous verrons qu'il est possible de remplacer le champ de température T par un champ de densité d'énergie e . Ainsi les deux variables qui décrivent l'état du système sont la concentration c et la densité d'énergie e . Les deux modèles sont développés dans le chapitre 1 de ce document. Nous donnons ci-dessous un aperçu du travail effectué afin d'obtenir deux problèmes mathématiques décrivant le processus de solidification, ainsi que des simulations numériques de ceux-ci. Ces simulations sont présentées en détail dans les chapitres 2 et 3.

Le premier modèle développé se base sur la théorie des processus irréversibles. Son but est l'étude des phénomènes de diffusion apparaissant lors de la solidification d'alliages binaires dans des cas où la gravitation joue un rôle négligeable. Nous reprenons des équations régissant la solidification de l'alliage établie par Onsager dans [Ons31a] et [Ons31b]. Du point de vue mathématique nous obtenons deux équations aux dérivées partielles paraboliques non linéaires couplées, où apparaît la densité d'entropie

du système.

Pour que le modèle soit complet, nous construisons cette dernière à partir de la thermodynamique classique. Ce travail nécessite un résultat de régularité sur la densité d'entropie s du système considérée comme fonction des deux variables e et c . Ce résultat établi en collaboration avec E. Boillot est présenté dans l'annexe A de ce travail. En réalité, l'expression de la densité d'entropie n'est pas obtenue analytiquement mais un programme que nous avons développé permet un calcul numérique de cette grandeur. Les potentiels thermodynamiques dérivant de l'expression de la densité d'entropie sont alors continus et dérivent d'une fonction entropie concave. Ce travail est à notre connaissance original. De plus, il permet un calcul du diagramme de phase de l'alliage. On peut trouver dans la littérature de nombreuses références permettant le calcul de celui-ci (citons par exemple [SJA85], [Ben81] et [Wen94]) mais jamais les auteurs ne parlent de dérivabilité et de concavité de l'entropie. Or ces propriétés sont essentielles pour l'étude numérique du problème.

Dans le second chapitre, nous proposons une méthode numérique pour résoudre le problème issu de ce premier modèle. Nous utilisons une méthode d'éléments finis \mathbb{P}_1 en espace. L'étude porte principalement sur le schéma en temps proposé. Pour un métal pur, Nochetto et Verdi ont analysé dans [NV88], un schéma en temps intéressant pour résoudre numériquement le problème. En s'inspirant de cette idée, nous proposons une méthode ne nécessitant pas, à l'opposé du schéma d'Euler implicite classique, la résolution d'un problème non-linéaire à chaque pas de temps. Ce schéma a pour paramètre un nombre réel β , appelé paramètre de stabilisation, qui, s'il est bien choisi, rend le schéma inconditionnellement stable. Cette propriété n'est pas vérifiée par le schéma d'Euler explicite. Nous proposons une démonstration de cette propriété sous des hypothèses concernant l'entropie du système (en particulier sa dérivabilité et sa concavité). Cette analyse est appuyée par des résultats numériques obtenus dans le cas d'un alliage Pb-Sn.

Le second modèle étudié dans ce travail a pour but de rendre compte de la formation de dendrites dans les alliages binaires. On appelle dendrite une microstructure ayant une forme du type "flocon de neige". Elles apparaissent sous certaines conditions lors de la solidification de l'alliage. L'approche consiste à introduire un paramètre appelé champ de phase, et noté ϕ , qui prend la valeur 0 dans la phase solide et la valeur 1 dans la phase liquide.

Historiquement, les premiers modèles en champ de phase ont été établis pour décrire les transitions de phase (solide/liquide) apparaissant dans des matériaux purs (voir [Cag86], [PF90] et [WSa93]). On parle dans ce cas de dendrites thermiques car ce sont les effets dus à la température qui gouvernent la solidification de l'élément.

Dans notre situation, nous supposons que le champ de température est homogène et constant. On parle alors de dendrite solutale car c'est le champ de concentration qui gouverne la solidification. Ces types de modèles ont été développés plus récemment par différents auteurs. La construction proposée dans le premier chapitre de ce travail est basée sur les deux articles [WB95] et [WBM92] dus à Warren, Wheeler, Boettinger et McFadden.

Mathématiquement les équations obtenues pour ϕ et c sont des équations aux dérivées partielles paraboliques avec des termes non linéaires en ϕ . La résolution numérique de celles-ci, que nous avons étudiée ici, utilise un schéma d'éléments finis \mathbb{P}_1 en espace et un schéma semi-implicite en temps. *Des tests numériques nous permettent de montrer que le schéma proposé converge en espace et en temps.* Ces résultats viennent appuyer les études théoriques concernant le schéma que l'on peut trouver dans [KS].

A partir de ce schéma, nous avons mis au point une stratégie d'adaptation de maillage. Ce type de technique a été développée dans le cas de dendrites thermiques par Dantzig, Goldenfeld et Provatas (voir par exemple [PGD98b] ou [PGD98a]). Néanmoins, notre approche diffère de la leur car les critères de raffinement et de déraffinement sont appliqués différemment. Nous montrons dans ce travail que la méthode permet de réduire considérablement le nombre d'inconnues du problème discret. De plus, nous effectuons une étude qui nous permet de conclure que l'erreur numérique peut être contrôlée à l'aide de deux paramètres.

Chapitre 1

Modélisation

Dans ce chapitre, nous dérivons deux modèles permettant de décrire la solidification d'alliages binaires. Le chapitre est divisé en trois sections.

Dans la première section, nous énonçons les principes physiques sur lesquels est basée la modélisation. Nous obtiendrons des équations d'évolution génériques pour la densité d'énergie et la concentration de soluté en utilisant la théorie des processus irréversibles. Ces relations, basées sur la conservation de l'énergie et de la matière feront intervenir la densité d'entropie du système. Dans les sections 2 et 3, la modélisation consistera essentiellement à l'obtention d'une expression pour une telle densité. Ces grandeurs étant obtenues, nous aurons deux modèles pour décrire la solidification des alliages binaires.

Dans la section 2, nous ne donnerons pas d'expression explicite de la densité d'entropie, mais nous mettrons au point un formalisme permettant un calcul numérique de cette grandeur. Nous montrerons dans ce cadre un aspect original de notre construction nous permettant le calcul numérique des potentiels thermodynamiques, construction basée sur les résultats analytiques de l'annexe A concernant la régularité de l'enveloppe convexe de deux fonctions continûment dérivables.

Dans la section 3, nous reprendrons le modèle exposé dans [WB95] et nous obtiendrons une expression pour la densité d'entropie permettant la description de la formation de dendrites dans les alliages binaires.

1 Principes physiques

Nous considérons *dans tout ce travail* une enceinte $\Omega \subset \mathbb{R}^d$, $d = 1, 2, 3$, contenant un alliage binaire. Comme nous l'avons dit dans l'introduction, nous ne tiendrons pas compte des effets dus à la gravitation. Nous supposons, de plus, que la pression et la densité sont homogènes et constantes.

L'état du système en un temps t donné est donc décrit par un champ de densité d'énergie e , un champ de concentration c et éventuellement d'autres champs que nous appellerons génériquement ξ (qui pourrait être par exemple un champ magnétique, un champ électrique ou d'autres grandeurs physiques). Les équations d'évolution du système sont obtenues grâce aux lois de conservation locale de l'énergie et de la concentration. En considérant un système sans source de chaleur ni réaction chimique, elles

s'écrivent

$$\frac{\partial e}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j}_e = 0, \quad (1.1)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j}_c = 0, \quad (1.2)$$

où \vec{j}_e et \vec{j}_c sont respectivement les flux de densité d'énergie et de concentration. La modélisation consistera à construire une fonctionnelle entropie, notée $S(e, c, \xi)$ (en grec $\epsilon\nu\tau\rho\omega\pi\eta$ signifie évolution), qui nous permettra d'obtenir des *expressions pour les flux* apparaissant ci-dessus. En se basant sur le second principe de la thermodynamique, nous obtiendrons également des *lois d'évolution pour les variables ξ* choisies suivant le modèle considéré.

2 Modèle macroscopique

Le but de cette partie est de construire un modèle utilisé pour décrire la solidification des alliages sans gravitation. Il pourra être utilisé pour comprendre les effets de diffusion thermique et solutale car les termes convectifs sont négligés et la pression est considérée comme homogène et constante. Dans ce modèle, les deux variables décrivant l'état du système sont les deux champs scalaires e et c . Nous choisissons une fonctionnelle entropie de la forme

$$S(t) = \int_{\Omega} s(e(x,t), c(x,t)) dx, \quad (1.3)$$

où $s(e, c)$ est appelée densité d'entropie. Notons que dans cette section il n'y a pas de variable ξ . La construction du modèle comprend deux étapes. Dans un premier temps (section 2.1), nous reprenons la théorie des processus irréversibles qui nous permet d'obtenir des équations d'évolution pour les grandeurs e et c . Dans un deuxième temps (section 2.2) nous établissons un modèle simple permettant d'appliquer la théorie, en particulier cette seconde partie consiste à calculer la densité d'entropie $s(e, c)$ du système et ses dérivées partielles par rapport à e et à c . Pour ce faire, nous supposons que chaque point de l'enceinte Ω est à l'équilibre. Plus précisément, nous changerons d'échelle d'espace en considérant que chaque point de Ω peut être vu comme une enceinte isolée de volume V contenant un grand nombre de particules à l'équilibre thermodynamique. L'hypothèse d'équilibre revient à dire que l'échelle de temps des phénomènes macroscopiques $\tau_{macroscopique}$ est beaucoup plus grande que l'échelle de temps des phénomènes mésoscopiques $\tau_{mésoscopique}$ (échelle de temps de l'enceinte de volume V). Cette approche peut être schématisée par le dessin suivant

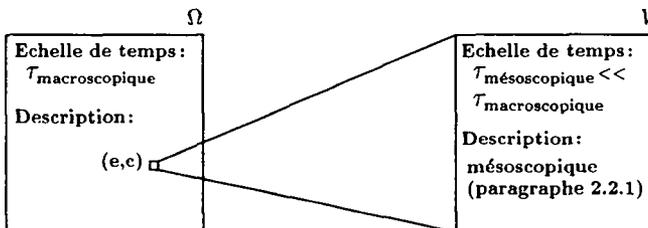


FIG. 1.1 – Echelles macroscopique et mésoscopique

Notons que la description macroscopique de l'enceinte V est réduite à la donnée du couple (e, c) . La problématique de la section 2.2 se résume alors à trouver une expression de l'entropie contenue dans V pour un couple (e, c) donné.

2.1 Les équations d'évolution

Dans cette section, nous résumons quelques résultats provenant de la théorie des processus irréversibles. Pour plus de détails voir [Kui95],[dGM84] ou [Pri68]. En se

basant sur la formule de Gibbs et en considérant des processus proches de l'équilibre, les auteurs montrent que les flux d'énergie et de concentration sont de la forme :

$$\vec{j}_e = L_{11}(e, c) \nabla \frac{\partial s}{\partial e} + L_{12}(e, c) \nabla \frac{\partial s}{\partial c}, \quad (1.4)$$

$$\vec{j}_c = L_{21}(e, c) \nabla \frac{\partial s}{\partial e} + L_{22}(e, c) \nabla \frac{\partial s}{\partial c}, \quad (1.5)$$

où la matrice L est appelée matrice des coefficients de diffusion phénoménologiques. Onsager montre dans ses deux fameux articles [Ons31a] et [Ons31b], en utilisant un argument dit de "microréversibilité", que la matrice L doit être *symétrique définie positive*.

Remarque 1.1 *Il est alors intéressant de constater que l'entropie S contenue dans un système isolé est une grandeur croissante, c'est à dire que le second principe de la thermodynamique est respecté. Pour ce faire, nous calculons la variation d'entropie contenue dans Ω par unité de temps. Selon (1.3) elle est donnée par*

$$\frac{d}{dt} S(t) = \int_{\Omega} \left(\frac{\partial s}{\partial e} \frac{\partial e}{\partial t} + \frac{\partial s}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial t} \right) dx.$$

En utilisant les équations (1.1), (1.2) et le théorème de la divergence, il vient

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} S(t) &= \int_{\Omega} \left(\vec{j}_e \cdot \nabla \frac{\partial s}{\partial e} + \vec{j}_c \cdot \nabla \frac{\partial s}{\partial c} \right) dx \\ &\quad - \int_{\partial\Omega} \left(\frac{\partial s}{\partial e} \vec{j}_e + \frac{\partial s}{\partial c} \vec{j}_c \right) \cdot d\vec{\sigma}, \end{aligned} \quad (1.6)$$

où $d\vec{\sigma}$ est la surface élémentaire portée par la normale unité extérieure \vec{n} . Le second terme du membre de droite de (1.6) est nul dans le cas d'un système isolé car $\vec{j}_e \cdot \vec{n} = 0$ et $\vec{j}_c \cdot \vec{n} = 0$. Ainsi nous obtenons en remplaçant \vec{j}_e et \vec{j}_c par leurs expressions (1.4) et (1.5)

$$\frac{d}{dt} S(t) = \int_{\Omega} \left(L_{11}(e, c) \left| \nabla \frac{\partial s}{\partial e} \right|^2 + 2L_{12}(e, c) \nabla \frac{\partial s}{\partial e} \cdot \nabla \frac{\partial s}{\partial c} + L_{22}(e, c) \left| \nabla \frac{\partial s}{\partial c} \right|^2 \right) dx. \quad (1.7)$$

Puisque L est définie positive, nous avons donc $\frac{d}{dt} S(t) \geq 0$.

Ceci étant dit, les équations (1.1) et (1.2) s'écrivent en utilisant (1.4) et (1.5)

$$\frac{\partial e}{\partial t} + \operatorname{div} \left(L_{11}(e, c) \nabla \frac{\partial s}{\partial e} + L_{12}(e, c) \nabla \frac{\partial s}{\partial c} \right) = 0, \quad (1.8)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \operatorname{div} \left(L_{21}(e, c) \nabla \frac{\partial s}{\partial e} + L_{22}(e, c) \nabla \frac{\partial s}{\partial c} \right) = 0. \quad (1.9)$$

Pour que la modélisation soit complète, il nous reste à donner une forme particulière pour la densité d'entropie $s(e, c)$ et une expression de la matrice L . Le choix de cette matrice sera donné dans le chapitre 2, où nous ferons l'hypothèse qu'elle ne dépend ni de e ni de c . Cette hypothèse permettra l'analyse numérique du schéma proposé pour la résolution des équations d'évolution (1.8) et (1.9). La modélisation permettant d'obtenir la densité d'entropie $s(e, c)$ fait, quant à elle, l'objet de la section suivante.

Pour terminer, nous rappelons encore les définitions classiques de la température et du potentiel chimique :

Définition 1.1 La température T en un point $(x, t) \in \Omega \times \mathbb{R}^+$ est donnée par

$$\frac{1}{T(x, t)} = \frac{\partial s}{\partial e}(e(x, t), c(x, t)). \quad (1.10)$$

Définition 1.2 Le potentiel chimique μ en un point $(x, t) \in \Omega \times \mathbb{R}^+$ est donné par

$$\mu(x, t) = -T(x, t) \frac{\partial s}{\partial c}(e(x, t), c(x, t)). \quad (1.11)$$

2.2 Construction de $s(e, c)$

Dans cette section, nous allons mettre au point une méthode permettant d'obtenir numériquement les valeurs s , $\frac{\partial s}{\partial e}$ et $\frac{\partial s}{\partial c}$ pour un couple (e, c) donné. On reprend ici le travail présenté dans [BK97] qui a été mené en collaboration avec E. Boillat. Le but de ces développements était d'obtenir une fonction $s(e, c)$ concave ayant un sens physique. Avant de décrire ce procédé, nous commençons par exposer un formalisme original permettant cette construction (paragraphe 2.2.1). Le cheminement permettant de calculer la densité d'entropie sera exposé à la fin du paragraphe 2.2.1.

2.2.1 Formalisme

Nous considérons dans ce paragraphe une enceinte de volume V isolée contenant un grand nombre d'atomes que nous notons N_{tot} parmi lesquels N_A sont des atomes d'espèce A (solvant) et $N_B = N_{tot} - N_A$ sont des atomes d'espèce B (soluté). Nous appelons encore E l'énergie totale contenue dans l'enceinte. L'état *macroscopique* de ce système est caractérisé par la donnée des deux rapports,

$$e = \frac{E}{V} \quad \text{et} \quad c = \frac{N_B}{N_{tot}}, \quad (1.12)$$

qui représentent respectivement la densité d'énergie moyenne et la concentration moyenne de l'espèce B dans le mélange.

Nous ne nous intéresserons pas à la description *microscopique* du système. Elle ferait intervenir une fonction de partition définie sur l'espace de phase $R^{6N_{tot}}$ des particules qui le constituent. Nous nous arrêterons plutôt à un niveau de détail intermédiaire appelé aussi niveau *mésoscopique*. Le système y apparaît comme un amalgame

de N phases homogènes $\phi_1 \dots \phi_N$, c'est à dire N phases dans lesquelles la densité d'énergie et la concentration sont des constantes. La phase ϕ_j est caractérisée par le nombre N_j d'atomes qu'elle contient, ou mieux, par la *proportion*

$$p_j = \frac{N_j}{N_{tot}}. \quad (1.13)$$

Elle est aussi déterminée par la donnée de son énergie totale E_j , par le volume V_j qu'elle occupe et par le nombre $N_{j,B}$ de ses particules qui sont d'espèce B . Encore une fois, nous préférons donner les rapports

$$e_j \equiv \frac{E_j}{V_j} \quad \text{et} \quad c_j \equiv \frac{N_{j,B}}{N_j}. \quad (1.14)$$

Ils représentent la densité d'énergie et la concentration de l'espèce B dans le mélange, au sein de la phase ϕ_j . Pour finir, il faut encore préciser quelle est la nature x_j de la phase ϕ_j . Nous posons

$$x_j = \begin{cases} s, & \text{si } \phi_j \text{ est une phase solide,} \\ l, & \text{si } \phi_j \text{ est une phase liquide.} \end{cases} \quad (1.15)$$

Notons que l'hypothèse de *quasi incompressibilité* revient à admettre que les variables ρ_j et ρ qui représentent les densités dans chaque phase et, respectivement, dans le matériau global ne sont en réalité soumises qu'à de très faibles variations. Nous les considérons donc comme fixées une fois pour toute, de sorte que la description mésoscopique du système se ramène à la donnée d'un quintuplet

$$(N, \vec{p}, \vec{x}, \vec{e}, \vec{c}), \quad (1.16)$$

où $N \in \mathbb{N}$ représente le nombre de phases en présence, et où nous avons classé dans le vecteur $\vec{p} = (p_1 \dots p_N) \in \mathbb{R}^N$ les proportions des phases $\phi_1 \dots \phi_N$, dans le vecteur $\vec{x} = (x_1 \dots x_N) \in \{s, l\}^N$ leur nature, dans le vecteur $\vec{e} = (e_1 \dots e_N) \in \mathbb{R}^N$ leurs densités d'énergie et dans le vecteur $\vec{c} = (c_1 \dots c_N) \in \mathbb{R}^N$ les concentrations d'espèce B qu'on y relève.

Il faut remarquer que les proportions p_j sont toujours non-négatives et que leur somme vaut systématiquement 1. Ces relations sont une conséquence directe de la définition (1.13) et nous pouvons les formuler en terme du vecteur \vec{p} introduit en (1.16). Elles s'écrivent

$$\vec{p} \in [0, 1]^N \quad \text{et} \quad \vec{p}^T \vec{u}^N = 1, \quad (1.17)$$

où \vec{u}^N est défini comme le vecteur de longueur N dont toutes les composantes valent 1.

D'un autre côté, le couple (e_j, c_j) , qui indique quelles sont la densité d'énergie et la concentration de l'espèce B qu'on mesure dans la phase ϕ_j , ne peut pas être un quelconque élément de \mathbb{R}^2 . D'une part, l'énergie spécifique est toujours bornée inférieurement. D'autre part, c_j est un nombre compris entre 0 et 1 (cf.(1.14)). Ces conditions s'écrivent

$$(e_j, c_j) \in \mathcal{E}_x, \quad j = 1 \dots N, \quad (1.18)$$

où l'ensemble \mathcal{E}_κ , pour $\kappa = s, l$ est défini par

$$\mathcal{E}_\kappa = \{(e, c) \mid c \in [0, 1] \text{ et } e > e_{\min, \kappa}(c)\}, \quad (1.19)$$

$e_{\min, \kappa}(c)$ désignant la densité d'énergie minimale accessible à une phase de nature κ caractérisée par une concentration c d'espèce B .

Si nous utilisons les définitions (1.13) et (1.14), nous observons facilement que l'état mésoscopique (1.16) correspond à un état macroscopique caractérisé par une densité d'énergie e et une concentration c d'espèce B données par

$$e = \bar{p}^T \bar{e}, \quad c = \bar{p}^T \bar{c}. \quad (1.20)$$

Compte tenu de (1.17) et de (1.18), la relation (1.20) a comme conséquence essentielle de contraindre le couple (e, c) , caractérisant l'état macroscopique, à demeurer dans l'enveloppe convexe \mathcal{E} des domaines \mathcal{E}_s et \mathcal{E}_l introduits en (1.19). On notera que \mathcal{E} est de la forme

$$\mathcal{E} = \{(e, c) \mid c \in [0, 1] \text{ et } e > e_{\min}(c)\}. \quad (1.21)$$

où la fonction $c \rightarrow e_{\min}(c)$ est l'enveloppe convexe des applications $c \rightarrow e_{\min, s}(c)$ et $c \rightarrow e_{\min, l}(c)$. Nous interprétons $e_{\min}(c)$ comme la plus petite densité d'énergie que peut présenter le système lorsque la concentration de l'espèce B est c .

Il faut encore constater que si $(e, c) \in \mathcal{E}$, alors il existe un grand nombre d'états mésoscopiques (1.16) qui réalisent le même état macroscopique (e, c) . Nous noterons $R(e, c)$ l'ensemble de tous ces états mésoscopiques. Tenant compte de (1.17), (1.18) et (1.20), nous montrons que

$$R(e, c) = \{(N, \bar{p}, \bar{x}, \bar{e}, \bar{c}) \mid N \in \mathbb{N}, \bar{p} \in [0, 1]^N, \bar{x} \in \{s, l\}^N, \\ (e_j, c_j) \in \mathcal{E}_{x_j}, j = 1, 2, \dots, N, \bar{p}^T \bar{u}_N = 1, \bar{p}^T \bar{e} = e, \bar{p}^T \bar{c} = c\}.$$

Le second principe de la thermodynamique n'autorisant qu'une croissance de l'entropie, la recherche de l'état mésoscopique d'équilibre nous permettra de calculer $s(e, c)$. Remarquons qu'il est possible de donner des expressions simples pour la densité d'entropie en phase homogène solide ou liquide (voir paragraphe 2.2.2). Nous les noterons s_κ , avec $\kappa = s$ pour la densité d'entropie solide et $\kappa = l$ pour la densité d'entropie liquide. En utilisant le principe d'additivité, nous obtenons pour la densité d'entropie macroscopique correspondant à l'état mésoscopique (1.16)

$$\sum_{j=1}^{j=N} p_j s_{x_j}(e_j, c_j). \quad (1.22)$$

Il s'avère alors que l'état mésoscopique qu'on va observer, à l'équilibre, lorsque le système est dans l'état macroscopique décrit par (e, c) est l'élément de $R(e, c)$ qui maximise la densité d'entropie (1.22). Cette remarque nous permet d'énoncer les définitions suivantes.

Définition 1.3 Soit $(e, c) \in \mathcal{E}$. On appelle densité d'entropie d'équilibre, pour une densité d'énergie moyenne e et pour une concentration c d'espèce B , la quantité $s(e, c)$ définie par

$$s(e, c) = \sup_{(N, \bar{p}, \bar{x}, \bar{e}, \bar{c}) \in R(e, c)} \sum_{j=1}^{j=N} p_j s_{x_j}(e_j, c_j). \quad (1.23)$$

Définition 1.4 Soit $(e, c) \in \mathcal{E}$. On appelle état mésoscopique d'équilibre (ou plus simplement état d'équilibre) associé à la densité d'énergie e et à la concentration c tout quintuplet $(N, \bar{p}, \bar{x}, \bar{e}, \bar{c}) \in R(e, c)$ tel que

$$\sum_{j=1}^{j=N} p_j s_{x_j}(e_j, c_j) = s(e, c). \quad (1.24)$$

Nous sommes maintenant à même de préciser le contenu de la section 2.2. Pour commencer, nous allons donner, dans le paragraphe 2.2.2, une forme particulière aux fonctions s_s et s_l apparaissant dans la définition 1.3. Dans ce même paragraphe, nous montrerons également que la recherche d'un état d'équilibre, ou de manière équivalente, le calcul de $s(e, c)$, pour un couple (e, c) donné, peut être formulée comme un problème de recherche de tangentes communes en introduisant les enthalpies libres en phase liquide et solide. Dans le paragraphe 2.2.3, nous expliquerons sur quels principes est basée la résolution de ce problème dans le cadre de notre modèle. En particulier, nous montrerons qu'il existe un lien entre ce problème et le diagramme de phase de l'alliage binaire. Le paragraphe 2.2.4 sera consacré à l'ajustement des paramètres du modèle. Cet ajustement nous permettra, dans le paragraphe 2.2.5 de montrer certains résultats obtenus pour un alliage plomb-étain. Plus précisément, nous donnerons le diagramme de phase obtenu à l'aide du modèle ainsi que les potentiels thermodynamiques associés (dérivées de s par rapport à e et à c).

2.2.2 Entropie d'équilibre

Pour commencer ce paragraphe, nous reprenons les expressions des entropies solide et liquide obtenues dans [BK97]. Pour un couple (e, c) donné, la densité d'entropie s_l dans un liquide en phase homogène est donnée par

$$\begin{aligned} s_l(e, c) = & (1 - c)\rho C_{pl}^A \ln\left(\frac{e^A(e, c)}{\rho^A(c)} - L^A\right) + R[c \ln(c) + (1 - c) \ln(1 - c)] + \\ & + c\rho C_{pl}^B \ln\left(\frac{e^B(e, c)}{\rho^B(c)} - L^B\right) + \hat{a}_l c + \hat{b}_l, \end{aligned} \quad (1.25)$$

où les fonctions $\frac{e^A}{\rho^A}(e, c)$ et $\frac{e^B}{\rho^B}(e, c)$ sont données par

$$\frac{e^\alpha(e, c)}{\rho^\alpha(c)} - L^\alpha = C_{pl}^{\alpha\rho} \frac{\varepsilon - (cL^B + (1 - c)L^A)}{cC_{pl}^B + (1 - c)C_{pl}^A}. \quad \text{pour } \alpha = A, B. \quad (1.26)$$

L'expression de la densité d'entropie s_s dans une phase solide homogène est, quant à elle, donnée par

$$\begin{aligned} s_s(e, c) = & c\rho C_{ps}^B \ln\left(\frac{e^B(e, c)}{\rho^B(c)} - \frac{h_{BB}}{2}\right) + (1 - c)\rho C_{ps}^A \ln\left(\frac{e^A(e, c)}{\rho^A(c)} - \frac{h_{AA}}{2}\right) \\ & - R\rho[c \ln(c) + (1 - c) \ln(1 - c)] + \hat{a}_s c + \hat{b}_s, \end{aligned} \quad (1.27)$$

où les fonctions $\frac{e^A}{\rho^A}(e, c)$ et $\frac{e^B}{\rho^B}(e, c)$ sont données par

$$\frac{e^\alpha(e, c)}{\rho^\alpha(c)} - \frac{h_{\alpha\alpha}}{2} = \frac{C_{ps}^\alpha}{\rho} \cdot \frac{e - h_{int}(c)}{cC_{ps}^B + (1-c)C_{ps}^A} \quad \text{pour } \alpha = A, B. \quad (1.28)$$

Dans ces expressions apparaissent plusieurs paramètres du modèle. Les quantités L^A et L^B sont les chaleurs latentes des deux métaux composant l'alliage. Les grandeurs $C_{pl}^A, C_{pl}^B, C_{ps}^A$ et C_{ps}^B sont les chaleurs spécifiques en phase liquide ou solide de ces mêmes métaux. La fonction $h_{int}(c)$ est donnée par

$$h_{int}(c) = c\rho \frac{h_{BB}}{2} + (1-c)\rho \frac{h_{AA}}{2} - c(1-c)\rho\chi, \quad (1.29)$$

où h_{AA}, h_{BB} et χ sont des grandeurs liées à l'énergie d'interaction entre particules. Notons encore que R est la constante des gaz parfaits, ρ la densité de masse et $\hat{a}_l, \hat{a}_s, \hat{b}_l$ et \hat{b}_s sont des constantes indéterminées. Pour plus de détails sur la signification de ces grandeurs, nous renvoyons le lecteur à [BK97].

Ces deux expressions nous permettent encore de définir les fonctions $u_l(T, c)$ et $u_s(T, c)$ donnant les densités d'énergie d'un alliage à température T pour une concentration c en phase liquide ($u_l(T, c)$) et en phase solide ($u_s(T, c)$). En effet, sachant que $u_l(T, c)$ satisfait la relation

$$\frac{\partial s_l}{\partial e}(u_l(T, c), c) = \frac{1}{T}, \quad \forall (T, c) \in (0, \infty) \times [0, 1], \quad (1.30)$$

nous trouvons en utilisant la relation (1.25) que

$$u_l(T, c) = c\rho(C_{pl}^B T + L^B) + (1-c)\rho(C_{pl}^A T + L^A). \quad (1.31)$$

Dans le cas du solide, $u_s(T, c)$ satisfait la relation

$$\frac{\partial s_s}{\partial e}(u_s(T, c), c) = \frac{1}{T}, \quad \forall (T, c) \in (0, \infty) \times [0, 1]. \quad (1.32)$$

Nous trouvons à l'aide de la relation (1.27) que

$$u_s(T, c) = c\rho(C_{ps}^B T + \frac{h_{BB}}{2}) + (1-c)\rho(C_{ps}^A T + \frac{h_{AA}}{2}) - c(1-c)\rho\chi. \quad (1.33)$$

Ces deux fonctions nous permettent encore d'explicitier les grandeurs $e_{\min,l}(c)$ et $e_{\min,s}(c)$ utilisées dans le paragraphe précédent. Pour ce faire, il suffit en effet d'évaluer u_l et u_s en $T = 0$. Nous obtenons ainsi

$$e_{\min,l}(c) = c\rho L^A + (1-c)\rho L^B \quad \text{et} \quad (1.34)$$

$$e_{\min,s}(c) = c\rho \frac{h_{BB}}{2} + (1-c)\rho \frac{h_{AA}}{2} - c(1-c)\rho\chi. \quad (1.35)$$

Dans ce paragraphe, nous avons obtenu des expressions pour les densités d'entropies en phase homogène liquide et solide. Il est à noter qu'un alliage binaire en phase homogène n'est pas forcément à l'équilibre. Nous allons montrer maintenant que la recherche d'un état d'équilibre (définition 1.4) pour un couple (e, c) donné est équivalent à résoudre un problème de recherche de tangente commune. Avant cela, commençons par donner quelques propriétés de l'entropie d'équilibre (définition 1.3).

Propriétés des états d'équilibre

Avant d'énoncer les propriétés des états d'équilibre, il convient de formuler deux hypothèses sur les entropies monophasiques. Ces hypothèses sont explicitées dans l'annexe A (Hypothèses A.1 et A.2). Elles nous permettent de donner plusieurs résultats sur les états d'équilibre, en particulier ceux que nous énonçons ci-dessous et qui seront utilisés lors de la construction de l'entropie d'équilibre.

Proposition 1.1 *En supposant que les entropies monophasiques satisfont les hypothèses A.1 et A.2, on a que :*

La densité d'entropie d'équilibre s définie sur \mathcal{E} par (1.23) est la plus petite fonction concave à la fois supérieure à s_s et à s_l . De plus cette fonction est continûment dérivable sur $\mathring{\mathcal{E}}$.

Si, pour $(e, c) \in \mathring{\mathcal{E}}$ donné il existe un état d'équilibre $(N, \vec{p}, \vec{x}, \vec{e}, \vec{c})$, alors cet état vérifie

$$(e_j, c_j) \in \mathcal{E}_x, \quad j = 1, \dots, N,$$

$$\nabla s(e, c) = \nabla s_x(e_j, c_j), \quad j = 1, \dots, N,$$

ainsi que

$$\frac{\partial}{\partial e} s(e, c) > 0.$$

Ces résultats sont prouvés dans l'annexe A.

Densités d'entropie et énergie libre d'équilibre

Nous allons montrer maintenant que la recherche d'un état d'équilibre qui maximise l'entropie (1.22) revient, dans un certain sens, à chercher un état qui minimise une fonction appelée densité d'énergie libre. La densité d'énergie libre se déduit de la densité d'entropie par une transformation de Legendre qui est réalisable pour autant que l'hypothèse suivante soit satisfaite:

Hypothèse 1.1 *Pour une concentration $c \in [0, 1]$ donnée, les fonctions $e \mapsto \frac{\partial s_l}{\partial e}(e, c)$ et $e \mapsto \frac{\partial s_s}{\partial e}(e, c)$ sont décroissantes.*

Cette condition revient à exiger que les chaleurs spécifiques sont positives dans chaque phase. Les densités d'entropie s_s et s_l construites dans le paragraphe 2.2.2 la remplissent. L'hypothèse 1.1 implique que pour $\kappa = s, l$ la relation implicite

$$\frac{\partial s_\kappa}{\partial e}(u_\kappa(T, c), c) = \frac{1}{T}. \quad (1.36)$$

caractérise univoquement la fonction

$$\begin{aligned} u_\kappa : (0, \infty) \times [0, 1] &\rightarrow \mathbb{R}, \\ (T, c) &\mapsto u_\kappa(T, c), \end{aligned}$$

qui donne la densité d'énergie en terme de la température et de la concentration. Les densités d'énergie libres en phase homogène (solide ou liquide) sont alors définies par

$$f_\kappa(T, c) = u_\kappa(T, c) - T s_\kappa(u_\kappa(T, c), c), \quad \kappa = s, l. \quad (1.37)$$

Nous remarquerons que f_κ/T est la transformée de Legendre de l'entropie s_κ par rapport à la densité d'énergie. Pour tout $c \in [0, 1]$, nous introduisons maintenant l'ensemble $r(c)$,

$$r(c) = \{(N, \vec{p}, \vec{x}, \vec{c}) \mid N \in \mathbb{N}, \vec{p}, \vec{c} \in [0, 1]^N, \vec{x} \in \{s, l\}^N, \\ \vec{p}^T \vec{u}_N = 1, \vec{p}^T \vec{c} = c\}.$$

Nous donnons alors les deux définitions qui suivent.

Définition 1.5 Soit $(T, c) \in (0, \infty) \times [0, 1]$. On appelle densité d'énergie libre d'équilibre, pour une température T et pour une concentration c d'espèce B , la quantité $f(T, c)$ définie par

$$f(T, c) = \inf_{(N, \vec{p}, \vec{x}, \vec{c}) \in r(c)} \sum_{j=1}^{j=N} p_j f_{x_j}(T, c_j). \quad (1.38)$$

Remarque 1.2 La Définition 1.5 possède une interprétation géométrique. Elle signifie qu'à $T \in (0, \infty)$ fixé, le graphe de l'application $c \rightarrow f(T, c)$ de $[0, 1]$ dans \mathbb{R} est l'enveloppe convexe des graphes des deux applications $c \rightarrow f_s(T, c)$ et $c \rightarrow f_l(T, c)$.

Définition 1.6 Soit $(T, c) \in (0, \infty) \times [0, 1]$. On appelle état mésoscopique d'équilibre (ou plus simplement état d'équilibre) associé à la température T et à la concentration c tout quadruplet $(N, \vec{p}, \vec{x}, \vec{c}) \in r(c)$ tel que

$$\sum_{j=1}^{j=N} p_j f_{x_j}(T, c_j) = f(T, c). \quad (1.39)$$

Il existe évidemment un rapport entre un état mésoscopique d'équilibre associé à une température T et à une concentration c (cf Définition 1.6) et un état mésoscopique d'équilibre correspondant à une densité d'énergie e et à une concentration (cf Définition 1.4). Ce sujet fait l'objet du Théorème qui suit.

Théorème 1.1 On suppose que les hypothèses A.1 et A.2 de l'annexe A ainsi que l'hypothèse 1.1 ci-dessus sont vérifiées. De plus, on suppose que pour tout $c \in (0, 1)$ donné, les fonctions $e \mapsto s_s(e, c)$ et $e \mapsto s_l(e, c)$ sont concaves. On a alors les résultats suivants.

a) Soit $(e, c) \in \mathring{\mathcal{E}}$ et soit $(N, \vec{p}, \vec{x}, \vec{c}) \in R(e, c)$ un état d'équilibre associé à la densité d'énergie e et à la concentration de soluté c . Alors, il existe une température $T \in (0, \infty)$ telle que le quadruplet $(N, \vec{p}, \vec{x}, \vec{c})$ soit un état d'équilibre pour la température T et la concentration c .

b) Réciproquement, soit $(T, c) \in (0, \infty) \times (0, 1)$ et soit $(N, \vec{p}, \vec{x}, \vec{c})$, un état d'équilibre pour la température T et la concentration c . Alors, l'état $(N, \vec{p}, \vec{x}, \vec{c})$ avec $e_j = u_{x_j}(T, c_j)$ est un état d'équilibre associé à la densité d'énergie $e = \vec{p}^T \vec{e}$ et à la concentration de soluté c .

Démonstration

a) Soit $(N, \bar{p}, \bar{x}, \bar{e}, \bar{c}) \in R(e, c)$ un état d'équilibre. Il est possible de définir $T \in (0, \infty)$ (cf. Proposition 1.1) en posant

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial}{\partial e} s(e, c). \quad (1.40)$$

La Proposition 1.1 nous permet encore d'affirmer que

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial s_{x_j}}{\partial e}(e_j, c_j), \forall j = 1, 2, \dots, N \text{ t.q. } p_j \neq 0. \quad (1.41)$$

Nous choisissons maintenant un état $(N', \bar{p}', \bar{x}', \bar{e}', \bar{c}') \in r(c)$ et nous voulons montrer que la quantité

$$\delta \equiv \sum_{j=1}^N p_j f_{x_j}(T, c_j) - \sum_{j=1}^{N'} p'_j f_{x'_j}(T', c'_j)$$

est négative ou nulle. Par définition de la densité d'énergie libre (cf.(1.37)) et comme il résulte de (1.41) et de (1.36) que $u_{x_j}(T, c_j) = e_j$, pour tout $j = 1, 2, \dots, N$ tel que $p_j \neq 0$, nous pouvons écrire que

$$\delta = e - T \sum_{j=1}^N p_j s_{x_j}(e_j, c_j) - e' + T \sum_{j=1}^{N'} p'_j s_{x'_j}(e'_j, c'_j), \quad (1.42)$$

où nous avons posé $e'_j = u_{x'_j}(T', c'_j)$, $e' = \bar{p}'^T \bar{e}'$ et où nous avons tenu compte de la relation $\bar{p}'^T \bar{e}' = e$. Nous utilisons maintenant que $(N, \bar{p}, \bar{x}, \bar{e}, \bar{c})$ est un état d'équilibre associé à l'énergie par particule e et à la concentration de soluté c . En conséquence

$$\sum_{j=1}^{j=N} p_j s_{x_j}(e_j, c_j) = s(e, c). \quad (1.43)$$

Puisque $\bar{p}'^T \bar{c}' = c$ et que, par définition de e' , $\bar{p}'^T \bar{e}' = e'$, on peut utiliser (1.23) pour écrire que

$$\sum_{j=1}^{N'} p'_j s'_{x'_j}(e'_j, c'_j) \leq s(e', c). \quad (1.44)$$

Substituant (1.43) ainsi que (1.44) dans (1.42), nous obtenons

$$\delta \leq (e - e') + T[s(e', c) - s(e, c)]. \quad (1.45)$$

On peut alors conclure. En effet, comme s est une fonction concave (cf. Proposition 1.1), la relation (1.40) implique que le membre de droite de (1.45) est négatif ou nul.

b) Soit $(T, c) \in (0, \infty) \times (0, 1)$ et $(N, \bar{p}, \bar{x}, \bar{c})$ un état d'équilibre pour la température T et la concentration c . Nous posons

$$e_j = u_{x_j}(T, c_j) \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (1.46)$$

ainsi que $e = \bar{p}^T \bar{e}$. Nous choisissons enfin $(N', \bar{p}', \bar{x}', \bar{e}', \bar{c}') \in R(e, c)$ et nous devons montrer que la quantité

$$\delta \equiv \sum_{j=1}^{j=N} p_j s_{x_j}(e_j, c_j) - \sum_{j=1}^{j=N'} p'_j s_{x'_j}(e'_j, c'_j) \quad (1.47)$$

est positive ou nulle. Pour ce faire, nous définissons la quantité e''_j en posant

$$e''_j = u_{x'_j}(T, c'_j), \quad j = 1, 2, \dots, N'. \quad (1.48)$$

On écrit alors que

$$\delta = \sum_{j=1}^N p_j s_{x_j}(e_j, c_j) - \sum_{j=1}^{N'} p'_j s_{x'_j}(e''_j, c'_j) + \sum_{j=1}^{N'} p'_j [s_{x'_j}(e''_j, c'_j) - s_{x'_j}(e'_j, c'_j)]. \quad (1.49)$$

De la définition (1.37) de la densité d'enthalpie libre et des relations (1.46) et (1.48), découlent les identités

$$s_{x_j}(e_j, c_j) = \frac{e_j - f_{x_j}(T, c_j)}{T} \quad \text{et} \quad s_{x'_j}(e''_j, c'_j) = \frac{e''_j - f_{x'_j}(T, c'_j)}{T}.$$

Elles permettent de mettre l'expression (1.49) de δ sous la forme

$$\begin{aligned} \delta = \frac{1}{T} & \left[\sum_{j=1}^{N'} p'_j f_{x'_j}(T, c'_j) - \sum_{j=1}^N p_j f_{x_j}(T, c_j) \right] + \frac{1}{T} \bar{p}^T \bar{e} - \frac{1}{T} \bar{p}'^T \bar{e}' \\ & + \sum_{j=1}^{N'} p'_j [s_{x'_j}(e''_j, c'_j) - s_{x'_j}(e'_j, c'_j)]. \end{aligned} \quad (1.50)$$

On utilise maintenant qu'à c fixé, la fonction $s_{x'_j}$ est concave. Tenant compte que (1.48) implique

$$\frac{\partial}{\partial e} s_{x'_j}(e''_j, c'_j) = \frac{1}{T}, \quad j = 1, 2, \dots, N',$$

on conclut que

$$s_{x'_j}(e''_j, c'_j) - s_{x'_j}(e'_j, c'_j) \geq \frac{1}{T}(e''_j - e'_j), \quad j = 1, 2, \dots, N'.$$

On substitue cette inégalité dans (1.50) et nous utilisons que $\bar{p}^T \bar{e} = \bar{p}'^T \bar{e}'$ car les deux quintuplets $(N, \bar{p}, \bar{x}, \bar{e}, \bar{c})$ et $(N', \bar{p}', \bar{x}', \bar{e}', \bar{c}')$ sont, par hypothèse, éléments de $R(e, c)$. Nous obtenons que

$$\delta \geq \frac{1}{T} \left[\sum_{j=1}^{N'} p'_j f_{x'_j}(T, c'_j) - \sum_{j=1}^N p_j f_{x_j}(T, c_j) \right].$$

Or le membre de droite de cette inégalité est non-négatif, car le quadruplet $(N, \vec{p}, \vec{x}, \vec{c})$ est un état d'équilibre pour la température T et la concentration c . ■

Il existe évidemment aussi un lien entre la densité d'entropie d'équilibre s (cf. Définition 1.3) et la densité d'énergie libre d'équilibre f (cf. Définition 1.5). En réalité, f/T n'est autre que la transformée de Legendre de s par rapport à la densité d'énergie. D'un autre côté, la théorie des multiplicateurs de Lagrange nous permet encore de caractériser un état d'équilibre associé à une température et à une concentration.

Théorème 1.2 Soit $(T, c) \in (0, \infty) \times (0, 1)$ et $(N, \vec{p}, \vec{x}, \vec{c})$ un état d'équilibre associé à la température T et à la concentration c . Alors il existe deux nombres λ_1 et λ_2 et tels que

$$\begin{cases} \frac{\partial f_{x_j}}{\partial c}(T, c_j) = \lambda_1 \\ f_{x_j}(T, c_j) - c_j \frac{\partial f_{x_j}}{\partial c}(T, c_j) = \lambda_2 \end{cases} \quad (1.51)$$

pour tout $j \in \{1, 2 \dots N\}$ tel que $p_j \neq 0$.

Nous ne démontrons pas ce Théorème. Nous nous contentons d'en indiquer une interprétation géométrique

Remarque 1.3 Soit $(N, \vec{p}, \vec{x}, \vec{c})$ un état d'équilibre associé à la température T et à la concentration c . Alors le Théorème 1.2 signifie que le graphe d de l'application affine $c \rightarrow \lambda_2 + \lambda_1 c$ est tangent au graphe de l'application $c \rightarrow f_{x_j}(T, c)$ en $(c_j, f_{x_j}(T, c_j))$ et cela pour tout $j \in \{1, 2 \dots N\}$ tel que $p_j \neq 0$. Le graphe d est une droite. On dit qu'elle est une tangente commune aux applications $c \rightarrow f_s(T, c)$ et $c \rightarrow f_l(T, c)$. L'une des propriétés les plus remarquables des tangentes communes est la suivante: si f est la densité d'énergie libre d'équilibre (cf. Définition 1.5 et Remarque 1.2) et si $c_0 \in [0, 1]$, on peut montrer que le point $(c_0, f(T, c_0))$ appartient soit au graphe de l'application $c \rightarrow f_s(T, c)$ soit à celui de l'application $c \rightarrow f_l(T, c)$ soit à l'une de leurs tangentes communes.

2.2.3 Etat d'équilibre et diagramme de phase

Dans ce paragraphe, nous décrivons comment calculer, en utilisant les techniques du paragraphe précédent, l'état d'équilibre $(N, \vec{p}, \vec{x}, \vec{c})$ associé à la température T et à la concentration c pour toute donnée $(T, c) \in (0, \infty) \times (0, 1)$, dans le cas où les densités d'entropie monophasiques ont la forme du paragraphe 2.2.2. Nous expliquerons ensuite comment on peut utiliser un diagramme de phase pour représenter l'application qui, à un couple $(T, c) \in (0, \infty) \times (0, 1)$, fait correspondre son état d'équilibre associé. Finalement, nous nous baserons sur le Théorème 1.1 pour déduire les états d'équilibre associés aux densités d'énergie et aux concentrations à partir de la connaissance des états d'équilibre associés aux températures et aux concentrations.

Etats d'équilibre

Nous donnons d'abord les expressions des énergies libres solides et liquides qui correspondent aux densités d'entropie s_s et s_l explicitées dans le paragraphe 2.2.2 (cf. (1.25) et (1.27)). Appliquant la définition (1.37), nous trouvons que

$$f_s(T, c) = \left(\frac{h_{BB}}{2}c + \frac{h_{AA}}{2}(1-c) - \chi c(1-c) \right) \rho - [C_{ps}^B c + C_{ps}^A(1-c)] \rho T \ln(T) \\ + RT \rho [c \ln(c) + (1-c) \ln(1-c)] + (a_s c + b_s) \rho T, \quad (1.52)$$

et que

$$f_l(T, c) = (L^B c + L^A(1-c)) \rho - [C_{pl}^B c + C_{pl}^A(1-c)] \rho T \ln(T) \\ + RT \rho [c \ln(c) + (1-c) \ln(1-c)] + (a_l c + b_l) \rho T. \quad (1.53)$$

Nous allons utiliser le résultat du Théorème 1.2 pour calculer l'état d'équilibre associé à $T \in (0, \infty)$ et $c \in [0, 1]$. Avant d'entreprendre ce travail, nous ajoutons les hypothèses suivantes :

Hypothèse 1.2 *Les grandeurs physiques des métaux A et B satisfont les inégalités*

$$C_{ps}^A > C_{ps}^A, \quad C_{pl}^B > C_{ps}^B, \quad (1.54)$$

$$L^A > \frac{h_{AA}}{2}, \quad L^B > \frac{h_{BB}}{2}. \quad (1.55)$$

Hypothèse 1.3 *La grandeur χ satisfait l'inégalité*

$$\chi < 0. \quad (1.56)$$

L'hypothèse 1.2 nous assure que pour de faibles valeurs de la température l'état d'équilibre est solide. Elle nous assure également que pour des températures élevées l'état d'équilibre est liquide. Un modèle ne respectant pas cette hypothèse ne serait pas physiquement acceptable. L'hypothèse 1.3 est nécessaire pour assurer que pour une température donnée $f_s(\cdot, c)$ ne soit pas toujours convexe. Ceci permet de tenir compte de transition de phase solide-solide.

Remarque 1.4 *Sous les conditions des hypothèses (1.2) et (1.3), la densité d'énergie minimale $e_{\min}(c)$ que peut atteindre l'alliage lorsque la concentration de soluté est c admet une expression simple. Rappelons (cf. (1.21)) que l'application $c \rightarrow e_{\min}(c)$ est l'enveloppe convexe des applications $c \rightarrow e_{\min,s}(c)$ et $c \rightarrow e_{\min,l}(c)$ qui, dans notre situation particulière, admettent les expressions (1.34) et (1.35). A cause de (1.55), l'application $c \rightarrow e_{\min,l}(c)$ ne va pas influencer le calcul de l'enveloppe convexe. La fonction $c \rightarrow e_{\min}(c)$ va donc coïncider avec l'enveloppe convexe de $c \rightarrow e_{\min,s}(c)$. Or (1.56) assure que $c \rightarrow e_{\min,s}(c)$ est concave et $c \rightarrow e_{\min}(c)$ est simplement la corde d'équation*

$$e_{\min}(c) = \rho \left(c \frac{h_{BB}}{2} + (1-c) \frac{h_{AA}}{2} \right). \quad (1.57)$$

Ceci étant dit, le problème de recherche de l'état d'équilibre associé à une température T et à une concentration c se réduit, en accord avec la remarque 1.3, à la recherche des tangentes communes aux graphes de $f_s(T, \cdot)$ et $f_l(T, \cdot)$, où T est fixée. Compte tenu des expressions particulières de f_s et de f_l données en (1.52), (1.53) et des hypothèses 1.2 et 1.3, les situations pouvant se présenter dans la recherche des tangentes communes sont simples. On représente symboliquement ces situations par les schémas ci-dessous.

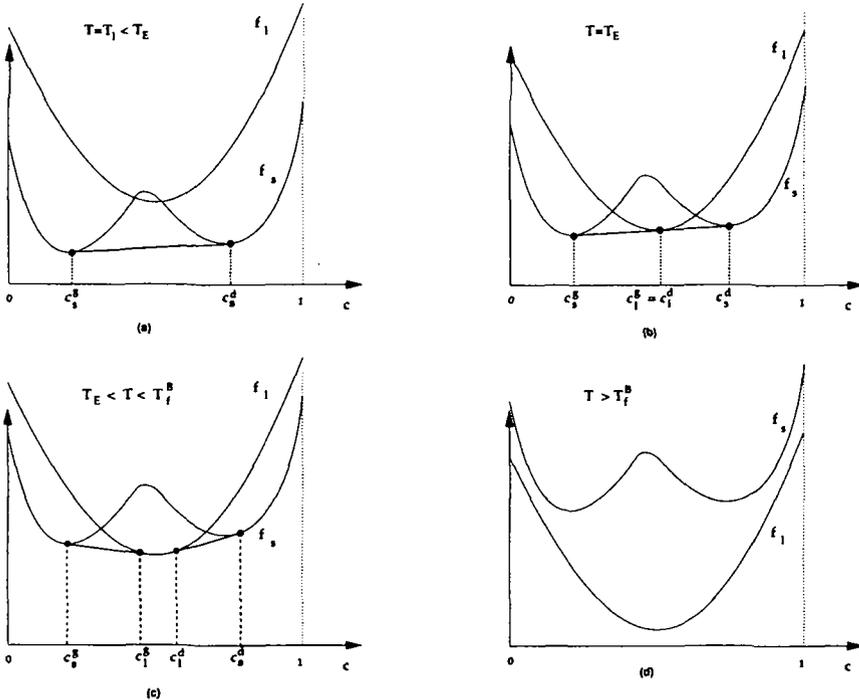


FIG. 1.2 - Différents cas de figure dans la recherche des tangentes communes

Le graphe de l'application $c \rightarrow f(T, c)$ qui, rappelons-le, est l'enveloppe convexe des graphes des applications $c \rightarrow f_s(T, c)$ et $c \rightarrow f_l(T, c)$ (cf. Remarque 1.2) apparaît clairement dans chacune des figures 1.2. Notons que nous avons défini $T_f^\alpha, \alpha = A, B$ par $f_s(T_f^A, 0) = f_l(T_f^A, 0)$ et $f_s(T_f^B, 1) = f_l(T_f^B, 1)$, physiquement elles représentent les températures de fusion des métaux de type A et B. La température T_E est appelée température d'eutectique, c'est la seule température pour laquelle on a une tangente commune qui touche les graphes de f_s et de f_l en trois points. On appelle encore concentration d'eutectique la grandeur $c_E = c_l^d(T_E) = c_s^d(T_E)$ (voir figure 1.2(b)). Nous définissons encore c_α par la relation $c_\alpha = c_s^\alpha(T_E)$.

La détermination de l'état d'équilibre $(N, \bar{p}, \bar{x}, \bar{c})$ associé à une température T et

à une concentration c est alors simple. Par exemple, lorsque $T = T_1$, nous avons

$$(N, \vec{p}, \vec{x}, \vec{c}) = (1, 1, s, c) \tag{1.58}$$

si $c \notin [c_s^g(T_1), c_s^d(T_1)]$ et

$$(N, \vec{p}, \vec{x}, \vec{c}) = \left(2, \left(\frac{c - c_s^d(T_1)}{c_s^g(T_1) - c_s^d(T_1)}, \frac{c_s^g(T_1) - c}{c_s^g(T_1) - c_s^d(T_1)} \right), (s, s), (c_s^g(T_1), c_s^d(T_1)) \right), \tag{1.59}$$

si $c \in [c_s^g(T_1), c_s^d(T_1)]$ (cf. Figure 1.2(a)).

Diagramme de phase

L'application qui à (T, c) fait correspondre l'état d'équilibre correspondant peut se représenter d'une façon plus compacte que par la donnée d'équations du type (1.58)-(1.59). On utilise généralement un *diagramme de phase*. Nous expliquons schématiquement comment le construire lorsque les énergies libres ont les expressions particulières données en (1.52) et (1.53). On distingue quatre cas. Un premier cas (Figure 1.2(a)), pour lequel l'état d'équilibre est solide et homogène pour $c \notin [c_s^g, c_s^d]$ et est composé de deux phases solides sinon. Un second cas (dans lequel $T = T_E$), pour lequel l'état d'équilibre est solide pour $c \notin [c_s^g, c_s^d]$ et est un mélange de deux phases solides et d'une liquide sinon. Dans le troisième cas (Figure 1.2(c)), on a une phase solide homogène pour $c \in [0, c_s^g] \cup [c_s^d, 1]$, une phase liquide homogène pour $c \in [c_l^g, c_l^d]$ et un mélange de solide et de liquide sinon. Dans le quatrième cas (pour des températures élevées), l'état d'équilibre est une phase liquide pure. L'allure du diagramme de phase est donc la suivante :

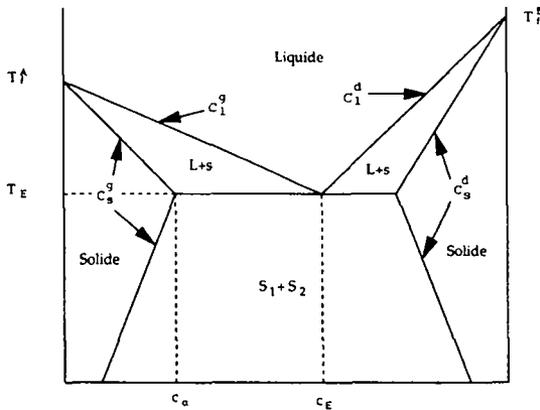


FIG. 1.3 - Exemple d'un diagramme de phase

où S_1 et S_2 sont des phases solides homogènes. Remarquons que les lignes délimitant les régions du diagramme de phase peuvent être vues comme les graphes de quatre fonctions c_l^g, c_l^d, c_s^g et c_s^d appliquant $(0, \infty)$ dans $[0, 1]$ (cf. Figure 1.3). Ainsi, il est possible

de définir les grandeurs $c_l^{\alpha}(T_f^A), c_l^{\alpha}(T_f^B)$ appelées *pentés de liquidus* et les grandeurs $c_s^{\alpha}(T_f^A), c_s^{\alpha}(T_f^B)$ appelées *pentés de solidus*. On parle encore en métallurgie (voir par exemple [KF92] de constantes de ségrégation. Ces constantes sont utilisées, dans le cas d'un diagramme de phase linéaire, pour décrire la différence de composition à l'interface en cours de solidification. Elles sont données par $K^A = \frac{c_l^{\alpha}(T_f^A)}{c_s^{\alpha}(T_f^A)}$ et $K^B = \frac{c_l^{\alpha}(T_f^B)}{c_s^{\alpha}(T_f^B)}$.

Ceci étant dit, nous donnons encore les équations qui caractérisent les nombres $c_s^{\alpha}(T), c_s^{\beta}(T)$ et $c_l^{\alpha}(T)$. Soit $T \in (0, T_E]$. Sur la Figure 1.2(a), on constate que $(c_s^{\alpha}(T), f_s(T, c_s^{\alpha}(T)))$ et $(c_s^{\beta}(T), f_s(T, c_s^{\beta}(T)))$ sont des points à tangente commune sur le graphe de $c \rightarrow f_s(T, c)$. En conséquence, on peut écrire que

$$\begin{cases} \frac{\partial f_s}{\partial c}(T, c_s^{\alpha}(T)) = \frac{\partial f_s}{\partial c}(T, c_s^{\beta}(T)), & (i) \\ f_s(T, c_s^{\alpha}(T)) - c_s^{\alpha}(T) \frac{\partial f_s}{\partial c}(T, c_s^{\alpha}(T)) = f_s(T, c_s^{\beta}(T)) - c_s^{\beta}(T) \frac{\partial f_s}{\partial c}(T, c_s^{\beta}(T)), & (ii) \end{cases} \quad (1.60)$$

pour tout $T \in (0, T_E]$. De la même manière, si $T \in [T_E, T_B]$, la Figure 1.2(b) indique que $(c_s^{\alpha}(T), f_s(T, c_s^{\alpha}(T)))$ et $(c_l^{\alpha}(T), f_l(T, c_l^{\alpha}(T)))$ sont des points à tangente commune sur les graphes de $c \rightarrow f_s(T, c)$ et de $c \rightarrow f_l(T, c)$. On a donc que

$$\begin{cases} \frac{\partial f_s}{\partial c}(T, c_s^{\alpha}(T)) = \frac{\partial f_l}{\partial c}(T, c_l^{\alpha}(T)), & (i) \\ f_s(T, c_s^{\alpha}(T)) - c_s^{\alpha}(T) \frac{\partial f_s}{\partial c}(T, c_s^{\alpha}(T)) = f_l(T, c_l^{\alpha}(T)) - c_l^{\alpha}(T) \frac{\partial f_l}{\partial c}(T, c_l^{\alpha}(T)), & (ii) \end{cases} \quad (1.61)$$

pour tout $T \in [T_E, T_B]$.

Etats d'équilibre associé à (e, c)

Pour obtenir, à partir de l'état d'équilibre $(N, \vec{p}, \vec{x}, \vec{c})$ associé à une température T et à une concentration c , un état d'équilibre associé à une densité d'énergie e et à la même concentration c , nous utilisons le théorème 1.1. En posant $e_j = u_{x_j}(T, c_j)$, $j = 1, \dots, N$ et $e = \vec{p}^T \vec{e}$, nous remarquons que $(N, \vec{p}, \vec{x}, \vec{e}, \vec{c})$ est un état d'équilibre associé au couple (e, c) .

2.2.4 Ajustement des entropies monophasiques

Dans ce paragraphe, nous allons voir comment on peut ajuster les paramètres intervenant dans les expressions des entropies liquide et solide obtenues dans le paragraphe 2.2.2, afin que le diagramme de phase (cf. figure 1.3) respecte certaines contraintes. Pour ce faire, nous avons besoin de la fonction $f_c : (0, \infty) \times [0, 1] \rightarrow \mathbb{R}$ définie par

$$f_c(T, c) = \begin{cases} f_s(T, c_s^{\alpha}(T)) + \frac{f_s(T, c_s^{\beta}(T)) - f_s(T, c_s^{\alpha}(T))}{c_s^{\beta}(T) - c_s^{\alpha}(T)}(c - c_s^{\alpha}(T)), & c \in [c_s^{\alpha}(T), c_s^{\beta}(T)] \\ f_s(T, c) & \text{sinon.} \end{cases}$$

On remarquera qu'à $T \in (0, T_E]$ fixé, le graphe de l'application $c \rightarrow f_c(T, c)$ n'est autre que l'enveloppe convexe du graphe de l'application $c \rightarrow f_s(T, c)$ (cf. Figure 1.2(a)). En écrivant les équations (1.60) et (1.61), nous pouvons remarquer que les seuls paramètres du modèle intervenant dans le calcul du diagramme de phase sont les *sept inconnues* $\chi, \Delta C_p^A, \Delta C_p^B, \Delta A, \Delta B, \Delta b$ et Δa , où nous avons posé $\Delta C_p^A = C_p^A - C_{ps}^A$, $\Delta C_p^B = C_p^B - C_{ps}^B$, $\Delta A = L^A - \frac{h_{AA}}{2}$, $\Delta B = L^B - \frac{h_{BB}}{2}$, $\Delta a = a^l - a^s$ et $\Delta b = b^l - b^s$. Il est donc possible d'ajuster ces paramètres en choisissant sept quantités apparaissant sur le diagramme de phase. Nous choisissons, pour ce faire, les quantités $T_f^A, T_f^B, T_E, c_E, c_\alpha, \dot{c}_1^g(T_f^A)$ et $\dot{c}_s^g(T_f^A)$ qui seront imposées, c'est à dire considérées comme *connues*.

Nous explicitons ci-dessous le lien entre ces grandeurs :

Températures de fusion :

Ces températures sont déterminées par les équations

$$f_l(T_f^A, 0) = f_s(T_f^A, 0),$$

$$f_l(T_f^B, 1) = f_s(T_f^B, 1).$$

Compte tenu de (1.52) et (1.53) ces relations se ramènent à

$$T_f^A \ln(T_f^A) \Delta C_p^A - \Delta A - T_f^A \Delta b = 0, \quad (1.62)$$

$$T_f^B \ln(T_f^B) \Delta C_p^B - \Delta B - T_f^B (\Delta a + \Delta b) = 0. \quad (1.63)$$

Le point (T_E, c_α) :

Lorsque $T = T_E$, nous voulons que la solution $c_s^g(T_E)$ des équations (1.60) soit égale à c_α . En utilisant le fait que les solutions de (1.60) satisfont forcément la relation $c_s^g(T) = 1 - c_s^d(T)$, à cause des propriétés de symétrie de f_c , nous constatons qu'imposer $c_s^g(T_E) = c_\alpha$ revient à dire que

$$(1 - 2c_\alpha)\chi = RT_E \ln\left(\frac{c_\alpha}{1 - c_\alpha}\right). \quad (1.64)$$

Cette équation nous permet de calculer directement le paramètre χ à partir de la mesure de c_α et de T_E .

Le point (T_E, c_E) :

Nous avons que $c_E \in [c_s^g(T_E), c_s^d(T_E)]$. De plus, nous savons qu'au dessus de l'abscisse $c = c_E$ les graphes des applications $c \rightarrow f_c(T_E, c)$ et $c \rightarrow f_l(T_E, c)$ sont tangents (voir figure 1.2(b)). Compte tenu de l'expression de f_c , cette condition donne lieu aux deux équations

$$T_E \ln(T_E) (\Delta C_p^B - \Delta C_p^A) - \Delta B + \Delta A - T_E \Delta a = RT_E \ln\left(\frac{c_E}{1 - c_E}\right), \quad (1.65)$$

et

$$c_s^2 \chi - T_E \ln(T_E) \Delta C_p^A + \Delta A + T_E \Delta b = RT_E \ln\left(\frac{1 - c_s}{1 - c_E}\right). \quad (1.66)$$

Les pentes de liquidus et de solidus en T_f^A :

Nous partons de l'hypothèse que les fonctions c_s^g et c_l^g , sont de classe $C^1[T_E, T_f^A]$. Nous dérivons alors les équations (1.61) par rapport à T , de sorte à obtenir une équation différentielle pour c_s^g et c_l^g . Cette équation est de la forme

$$A(T, c_s^g(T), c_l^g(T)) \begin{pmatrix} \dot{c}_s^g(T) \\ \dot{c}_l^g(T) \end{pmatrix} = F(T, c_s^g(T), c_l^g(T)), \quad T \in [T_E, T_f^A]. \quad (1.67)$$

pour une certaine application A de $[T_E, T_f^A] \times [0, 1] \times [0, 1]$ dans $M_2(\mathbb{R})$ et une certaine application F de $[T_E, T_f^A] \times [0, 1] \times [0, 1]$ dans \mathbb{R}^2 . En consultant la Figure 1.3, nous nous apercevons que nous pouvons munir (1.67) d'une condition finale en $T = T_f^A$:

$$c_s^g(T_f^A) = c_l^g(T_f^A) = 0. \quad (1.68)$$

Le problème (1.67)-(1.68) est malheureusement mal posé. Il possède en effet un grand nombre de solutions (c_s^g, c_l^g) parmi lesquelles se trouve la solution du problème (1.61). La dégénérescence des équations (1.67)-(1.68) vient du fait que la matrice $A(T_f^A, 0, 0)$ est singulière et nous pouvons simplement déduire de (1.67)-(1.68) que les pentes du solidus, $\dot{c}_s^g(T_f^A)$, et du liquidus, $\dot{c}_l^g(T_f^A)$, satisfont la relation,

$$\dot{c}_s^g(T_f^A) - \dot{c}_l^g(T_f^A) = \frac{(1 + \ln(T_f^A)) \Delta C_p^A - \Delta b}{RT_f^A}. \quad (1.69)$$

En revanche, (1.67)-(1.68) n'impliquent aucune contrainte sur la constante de ségrégation $K^A = \frac{\dot{c}_s^g(T_f^A)}{\dot{c}_l^g(T_f^A)}$. Il est toutefois possible de trouver l'expression de K^A en faisant tendre T vers T_f^A dans (1.61)(i) et en utilisant (1.68). Nous obtenons que

$$RT_f^A \ln \frac{\dot{c}_s^g(T_f^A)}{\dot{c}_l^g(T_f^A)} = \chi - T_f^A \ln(T_f^A) \Delta C_p^B + T_f^A \ln(T_f^A) \Delta C_p^A + T_f^A \Delta a + \Delta B - \Delta A. \quad (1.70)$$

Conclusions :

Nous avons réussi à lier les paramètres intervenant dans l'expression des entropies monophasiques solides et liquides données dans le paragraphe 2.2.2(cf. (1.25) et (1.27)) à des caractéristiques mesurables du diagramme de phase par un système de sept équations linéaires à sept inconnues (équations (1.62), (1.63), (1.64), (1.65), (1.66), (1.69), (1.70)). Or il est possible de prouver que ce système a une unique solution pour tout triplet de température tel que $T_f^A > T_E, T_f^B > T_E$.

2.2.5 Résultats pour un alliage Pb-Sn

Le but de la section 2.2 était de déterminer les deux grandeurs $\frac{\partial z}{\partial c}(e, c)$, $\frac{\partial z}{\partial c}(e, c)$ pour compléter le modèle de la section 2.1. Il est clair, au vu de ce qui précède qu'il n'est pas possible de donner des expressions analytiques de ces deux grandeurs. Néanmoins, il est possible d'obtenir à l'aide d'un calcul numérique l'état d'équilibre associé à un couple (e, c) donné, donc d'obtenir, par le biais de la formule (1.24), l'entropie du système et les deux grandeurs cherchées. Ce calcul nous permet également d'obtenir le diagramme de phase de l'alliage dans le cadre de notre modèle. Nous présentons dans cette sous section quelques résultats obtenus dans le cas d'un alliage plomb-étain. Pour cet alliage, nous avons (en considérant le plomb comme l'espèce B).

$T_f^A = 600[^\circ K]$, $T_f^B = 500[^\circ K]$, $T_E = 450[^\circ K]$, $c_o = .19[-]$, $c_E = .619[-]$, $c_1^o(T_f^A) = -0.005[^\circ K^{-1}]$ et $c_2^o(T_f^A) = -0.0005[^\circ K^{-1}]$.

Diagrammes de phases

Nous donnons ici une idée du procédé utilisé pour calculer les diagrammes de phases dans le cadre de notre modèle. Tout d'abord, nous résolvons le système linéaire de sept équations à sept inconnues obtenu au paragraphe 2.2.4 pour obtenir les sept paramètres χ , ΔC_p^A , ΔC_p^B , ΔA , ΔB , Δa , Δb . A partir de ces données, nous cherchons les solutions des équations (1.60) et (1.61) de la manière suivante: Pour $T < T_E$ fixé, nous cherchons les deux solutions $c_2^o(T)$ et $c_3^o(T)$ aux équations (1.60). Pour $T_E < T < T_f^B$, nous cherchons les grandeurs $c_2^o(T)$, $c_3^o(T)$, $c_4^o(T)$ et $c_1^o(T)$ solutions des équations (1.61). Pour $T_f^B < T < T_f^A$, nous cherchons les grandeurs $c_2^o(T)$ et $c_1^o(T)$ solutions des équations (1.61). Ceci nous permet de déterminer entièrement la diagramme de phase de l'alliage. Notons que la résolution numérique des équations est simplement basée sur un algorithme de Newton pour la recherche de zéros. Pour l'alliage plomb-étain nous obtenons le résultat suivant

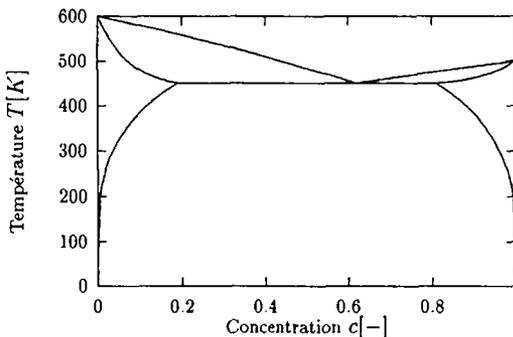


FIG. 1.4 - Diagramme (c, T) pour le Pb-Sn

On peut vérifier que l'on retrouve sur ce diagramme les grandeurs imposées.

Il est également possible de tracer ce même diagramme dans le plan (c, e) . On obtient alors

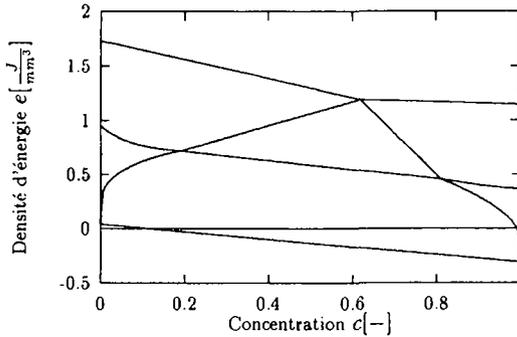


FIG. 1.5 -- Diagramme (c, e) pour le Pb-Sn

Ce diagramme sera utilisé dans la section 3 du chapitre 2, où nous exposerons des résultats physiques obtenus à l'aide de simulations numériques.

Les potentiels thermodynamiques

Rappelons que les dérivées de $s(e, c)$ par rapport à e et à c sont reliées à la température $\theta(e, c)$ et au potentiel chimique $\mu(e, c)$ de l'alliage par les relations

$$\frac{1}{\theta(e, c)} = \frac{\partial s}{\partial e}(e, c), \quad \frac{\mu(e, c)}{\theta(e, c)} = -\frac{\partial s}{\partial c}(e, c). \quad (1.71)$$

Nous donnons, ci-dessous quelques courbes obtenues à l'aide de notre programme

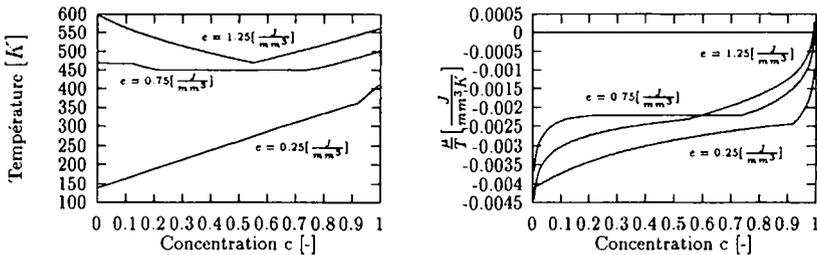


FIG. 1.6 -- $\theta(e, c)$ et $\frac{\mu(e, c)}{\theta(e, c)}$ pour le Pb-Sn (e fixé)

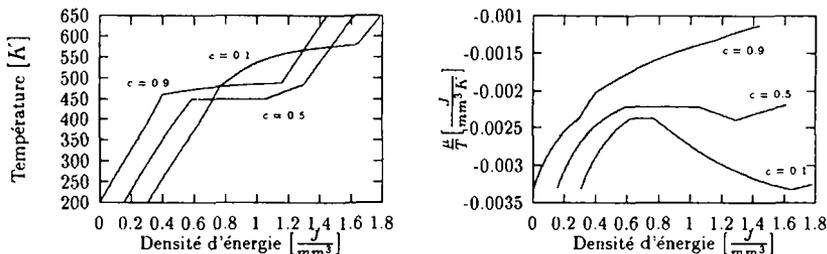


FIG. 1.7 – $\theta(e, c)$ et $\frac{u(e, c)}{\theta(e, c)}$ pour le Pb-Sn (c fixé)

Notons pour terminer que le calcul des flux \vec{j}_c et \vec{j}_e donnés par (1.4) et (1.5) est coûteux en temps. Dans la pratique, il est nécessaire que ce calcul soit rapide. Pour ce faire, nous tabulons les valeurs de la température et du potentiel chimique pour des valeurs de (e, c) .

2.3 Formulation mathématique du problème

Le but de cette section est de donner une formulation mathématique du problème que nous allons étudier au chapitre suivant. En reprenant les équations (1.8) et (1.9) de la section 2.1, le problème s'énonce de la façon suivante:

Problème 1.1 Soit $\Omega \subset \mathbb{R}^d$, $d = 1, 2, 3$ un domaine donné, $s \in C^1(\mathcal{E})$ une fonction concave donnée et L une application de \mathcal{E} dans l'ensemble des matrices réelles 2×2 symétriques définies positive, on cherche alors $e : \Omega \times \mathbb{R}^+ \rightarrow \mathbb{R}$ et $c : \Omega \times \mathbb{R}^+ \rightarrow [0, 1]$ solutions de

$$\begin{aligned}
 (1) \quad & \frac{\partial e}{\partial t} + \operatorname{div} \left(L_{11}(e, c) \nabla \left(\frac{\partial s}{\partial e} \right) + L_{12}(e, c) \nabla \left(\frac{\partial s}{\partial c} \right) \right) = 0, \quad (x, t) \in \Omega \times (0, T_{\text{final}}), \\
 (2) \quad & \frac{\partial c}{\partial t} + \operatorname{div} \left(L_{21}(e, c) \nabla \left(\frac{\partial s}{\partial e} \right) + L_{22}(e, c) \nabla \left(\frac{\partial s}{\partial c} \right) \right) = 0, \quad (x, t) \in \Omega \times (0, T_{\text{final}}), \\
 (3) \quad & \left(L_{11}(e, c) \nabla \left(\frac{\partial s}{\partial e} \right) + L_{12}(e, c) \nabla \left(\frac{\partial s}{\partial c} \right) \right) \cdot \vec{n} = 0, \quad (x, t) \in \partial\Omega \times (0, T_{\text{final}}), \\
 (4) \quad & \left(L_{21}(e, c) \nabla \left(\frac{\partial s}{\partial e} \right) + L_{22}(e, c) \nabla \left(\frac{\partial s}{\partial c} \right) \right) \cdot \vec{n} = 0, \quad (x, t) \in \partial\Omega \times (0, T_{\text{final}}), \\
 (5) \quad & e(x, 0) = e_0(x), \quad x \in \Omega, \\
 (6) \quad & c(x, 0) = c_0(x), \quad x \in \Omega,
 \end{aligned}$$

(1.72)

où e_0 et c_0 sont les conditions initiales du problème et où T_{final} représente le temps final.

3 Modèle en champ de phase

Le but du modèle est de décrire la formation de dendrites solutales dans les alliages binaires. Les échelles d'espace et de temps ne sont ni macroscopiques ni microscopiques mais comprises entre les deux. Nous dirons donc que nous nous plaçons à des échelles mésoscopiques. Nous décrivons alors le système à l'aide des trois variables e, c, ϕ . Les deux premières grandeurs sont, comme dans la section 2, la densité d'énergie et la concentration. La variable ϕ est appelée champ de phase. Elle prend la valeur 0 dans la phase solide et la valeur 1 dans la phase liquide. Les valeurs de ϕ comprises dans l'intervalle $(0, 1)$ correspondent à des phases mélangées. Nous choisissons ici comme entropie

$$S(t) = \int_{\Omega} s(e(\vec{x}, t), \phi(\vec{x}, t), c(\vec{x}, t)) dx - \int_{\Omega} \frac{\varepsilon^2}{2} |\nabla \phi|^2(\vec{x}, t) dx, \quad (1.73)$$

où $s(e, \phi, c)$ est la densité d'entropie et ε est une constante. Le second terme du membre de droite et appelé terme de Ginzburg-Landau, il a été introduit par Cahn et Hilliard dans l'article [CH58]. Comme dans la section 2, nous allons construire le modèle en deux étapes. Dans un premier temps, nous allons dériver des équations d'évolution à partir de (1.1), (1.2) et du second principe de la thermodynamique et dans un second temps nous allons construire un modèle particulier et l'appliquer à un cas concret.

3.1 Les équations d'évolution

La variation d'entropie S contenue dans Ω par unité de temps s'écrit en utilisant (1.73)

$$\frac{dS}{dt} = \int_{\Omega} \left(\frac{\partial s}{\partial e} \frac{\partial e}{\partial t} + \frac{\partial s}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial s}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial t} \right) dx - \varepsilon^2 \int_{\Omega} \nabla \phi \cdot \nabla \frac{\partial \phi}{\partial t} dx. \quad (1.74)$$

En appliquant le théorème de la divergence et en utilisant les équations (1.1) et (1.2), on obtient

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} = & \int_{\Omega} \left(\vec{j}_e \cdot \nabla \left(\frac{\partial s}{\partial e} \right) + \vec{j}_c \cdot \nabla \left(\frac{\partial s}{\partial c} \right) \right) dx + \int_{\Omega} \frac{\partial \phi}{\partial t} \left(\frac{\partial s}{\partial \phi} + \varepsilon^2 \Delta \phi \right) dx \\ & - \int_{\partial \Omega} \frac{\partial s}{\partial e} \vec{j}_e \cdot \vec{d}\sigma - \int_{\partial \Omega} \frac{\partial s}{\partial c} \vec{j}_c \cdot \vec{d}\sigma - \int_{\partial \Omega} \varepsilon^2 \frac{\partial \phi}{\partial t} \nabla \phi \cdot \vec{d}\sigma. \end{aligned} \quad (1.75)$$

Dans le cas où Ω est isolée, nous avons $\vec{j}_e \cdot \vec{d}\sigma = 0, \vec{j}_c \cdot \vec{d}\sigma = 0$. De plus en consultant [WSa93], on apprend que la contribution $\int_{\partial \Omega} \varepsilon^2 \frac{\partial \phi}{\partial t} \nabla \phi \cdot \vec{d}\sigma$ est nulle dans le cas d'un système isolé. Cette égalité provient du fait que le terme apparaissant dans la dernière intégrale de (1.75) s'interprète comme le flux d'entropie sortant de l'enceinte Ω . Par conséquent le second principe de la thermodynamique nous impose de respecter l'inégalité

$$\int_{\Omega} \left(\vec{j}_e(e, \phi, c) \cdot \nabla \left(\frac{\partial s}{\partial e} \right) + \vec{j}_c(e, \phi, c) \cdot \nabla \left(\frac{\partial s}{\partial c} \right) \right) dx + \int_{\Omega} \frac{\partial \phi}{\partial t} \left(\frac{\partial s}{\partial \phi} + \varepsilon^2 \Delta \phi \right) dx \geq 0. \quad (1.76)$$

Comme nous considérons un modèle isotherme, nous supposons par la suite que la température est homogène et constante, c'est à dire que T est une constante. En se rappelant que la température est donnée par

$$\frac{1}{T(x, t)} = \frac{\partial s}{\partial e}(e(x, t), \phi(x, t), c(x, t)), \quad (1.77)$$

on peut, dans le cas isotherme, déduire une fonction $u(T, \phi, c)$ telle que

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial s}{\partial e}(u(T, \phi, c), \phi, c), \quad \forall T \in (0, \infty). \quad (1.78)$$

Cette équation nous permet alors d'éliminer $e(x, t)$ au profit de $\phi(x, t)$ et de $c(x, t)$. Notons par ailleurs que le terme $\vec{j}_e \cdot \nabla(\frac{\partial s}{\partial e})$ est nul, en vertu de (1.78), dans le cas où la température est homogène. Ainsi, la condition (1.76) nous donne

$$\int_{\Omega} \left(\vec{j}_c \cdot \nabla \left(\frac{\partial s}{\partial c} \right) \right) dx + \int_{\Omega} \frac{\partial \phi}{\partial t} \left(\frac{\partial s}{\partial \phi} + \varepsilon^2 \Delta \phi \right) dx \geq 0. \quad (1.79)$$

En fait, nous imposons aux deux termes de (1.79) d'être non négatif. Le choix

$$\vec{j}_c = M_c(T, \phi, c) \nabla \left(\frac{\partial s}{\partial c} \right) (u(T, \phi, c), \phi, c) \quad \text{et} \quad (1.80)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = M_{\phi}(T, \phi, c) \left(\frac{\partial s}{\partial \phi} (u(T, \phi, c), \phi, c) + \varepsilon^2 \Delta \phi \right), \quad (1.81)$$

où M_c et M_{ϕ} sont deux fonctions positives de T, ϕ et c respecte cette contrainte. En reprenant l'équation de conservation de la masse (1.2), nous obtenons une équation d'évolution pour la concentration de la forme

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \operatorname{div} \left(M_c(T, \phi, c) \nabla \left(\frac{\partial s}{\partial c} \right) (u(T, \phi, c), \phi, c) \right) = 0. \quad (1.82)$$

Le reste de la modélisation consiste alors à déterminer $M_{\phi}(T, \phi, c)$, $M_c(T, \phi, c)$ ainsi que les dérivées de s par rapport à ϕ et à c . Ce travail fait l'objet de la section suivante. Notons, pour conclure que les dérivées de s par rapport à ϕ et à c seront obtenues à l'aide d'une expression pour la densité d'énergie libre $f(T, \phi, c)$.

3.2 Construction de $f(T, \phi, c)$

Nous rappelons que la densité d'énergie libre est donnée par

$$f(T, \phi, c) = u(T, \phi, c) - T s(u(T, \phi, c), \phi, c). \quad (1.83)$$

Il est alors aisé de montrer en utilisant (1.78) les relations

$$\frac{\partial s}{\partial \phi}(u(T, \phi, c), \phi, c) = -\frac{1}{T} \frac{\partial f}{\partial \phi}(T, \phi, c) \quad \text{et} \quad (1.84)$$

$$\frac{\partial s}{\partial c}(u(T, \phi, c), \phi, c) = -\frac{1}{T} \frac{\partial f}{\partial c}(T, \phi, c). \quad (1.85)$$

Par conséquent, si nous obtenons une expression pour f , on pourra en déduire les dérivées de s par rapport à ϕ et à c .

3.2.1 Densité d'énergie libre de l'alliage

Soient $T_f^A > T_f^B$ les températures de fusion des deux composés A et B . Nous supposons dans cette section que la température T est telle que

$$T_f^B < T < T_f^A. \quad (1.86)$$

En s'inspirant de la section 2, nous postulons que la densité d'énergie libre f de l'alliage a une forme consistant en une moyenne des densités d'enthalpie libre $f^A(T, \phi)$ et $f^B(T, \phi)$ pour les éléments purs, pondérée par leurs concentrations relatives, à laquelle s'ajoute un terme de mélange :

$$f(T, c, \phi) = (1 - c)f^A(T, \phi) + cf^B(T, \phi) + RT\rho[(1 - c)\ln(1 - c) + c\ln(c)]. \quad (1.87)$$

On prendra comme estimation pour ρ la moyenne des densités des éléments purs, considérée comme constante.

Il reste donc à établir un modèle pour chacune des énergies libres $f^\alpha(T, \phi)$ des composés purs $\alpha = A$ et $\alpha = B$, ce travail a été mené en collaboration avec J.F. Scheid et D. Kessler, il est inspiré par l'article [WB95].

3.2.2 Densité d'énergie libre d'un élément pur α

Nous avons pour la densité d'énergie libre d'un métal de type α la relation

$$f^\alpha(T, \phi) = u^\alpha(T, \phi) - Ts^\alpha(u^\alpha(T, \phi), \phi), \quad (1.88)$$

où $u^\alpha(T, \phi)$ est la densité d'énergie dans un métal de type α à température T dans une phase donnée par ϕ et satisfait la relation

$$\frac{\partial s^\alpha(u^\alpha(T, \phi), \phi)}{\partial e} = \frac{1}{T}. \quad (1.89)$$

Ici s^α est la densité d'entropie pour un métal pur de type α . En dérivant (1.88) par rapport à T puis en utilisant (1.88) et (1.89) nous obtenons l'équation différentielle pour f :

$$f^\alpha(T, \phi) = u^\alpha(T, \phi) + T \frac{\partial f^\alpha(T, \phi)}{\partial T}, \quad (1.90)$$

c'est-à-dire

$$u^\alpha(T, \phi) + T^2 \frac{\partial (f^\alpha(T, \phi)/T)}{\partial T} = 0, \quad (1.91)$$

d'où on tire finalement :

$$f^\alpha(T, \phi) = T \left(\int_T^{T_f^\alpha} \frac{u^\alpha(\tau, \phi)}{\tau^2} d\tau + \frac{1}{T_f^\alpha} f^\alpha(T_f^\alpha, \phi) \right). \quad (1.92)$$

Nous allons maintenant donner une forme particulière à $u^\alpha(T, \phi)$. Dans la phase liquide, on pose

$$u^\alpha(T, 1) = C_{pl}^\alpha T + L^\alpha, \quad (1.93)$$

et dans la phase solide,

$$u^\alpha(T, 0) = C_{ps}^\alpha T. \quad (1.94)$$

Pour des états intermédiaires $\phi \in (0, 1)$, nous posons

$$u^\alpha(T, \phi) = u^\alpha(T, 0) + p(\phi)(u^\alpha(T, 1) - u^\alpha(T, 0)), \quad (1.95)$$

où $p(\phi) \in C^1([0, 1])$ est telle que

$$\begin{cases} p(0) = 0, \\ p(1) = 1, \\ p'(\phi) > 0 \quad \forall \phi \in]0, 1[. \end{cases} \quad (1.96)$$

À ce stade, on pourrait penser à prendre simplement $p(\phi) = \phi$ dans (1.96), mais la suite nous prouvera que ce choix ne conduit pas à un modèle thermodynamiquement acceptable. En supposant que les chaleurs spécifiques sont identiques dans le solide et dans le liquide, c'est-à-dire que $C_{pl}^\alpha = C_{ps}^\alpha = C_p^\alpha$, $\alpha = A, B$, nous obtenons en utilisant (1.93), (1.94) et (1.95)

$$u^\alpha(T, \phi) = C_p^\alpha T + p(\phi)L^\alpha. \quad (1.97)$$

Ainsi, en utilisant (1.92), nous obtenons pour l'énergie libre du métal de type α

$$f^\alpha(T, \phi) = C_p^\alpha T \ln\left(\frac{T_f^\alpha}{T}\right) + p(\phi)\frac{L^\alpha}{T_f^\alpha}(T_f^\alpha - T) + \frac{T}{T_f^\alpha}f^\alpha(T_f^\alpha, \phi). \quad (1.98)$$

Il nous faut encore déterminer une expression pour $f^\alpha(T_f^\alpha, \phi)$. Pour ce faire, nous nous basons sur la signification physique de la variable ϕ et exigeons qu'elle satisfasse les conditions suivantes :

À la température de fusion, les états solide ($\phi = 0$) et liquide ($\phi = 1$) sont aussi stables l'un que l'autre, et il n'y a pas d'autres états stables.

La densité d'énergie libre à la température de fusion est symétrique par rapport à la valeur $\phi = \frac{1}{2}$.

De plus, nous fixons le zéro de l'énergie libre, en imposant qu'elle soit nulle dans les états liquide et solide de l'élément pur à température de fusion. Les propriétés physiques qui précèdent peuvent être décrites par des densités d'énergie libre prises dans toute une classe de fonctions $g \in C^2([0, 1], \mathbb{R})$, vérifiant les propriétés mathématiques suivantes :

$$\begin{cases} g(0) = g(1) = 0, \\ g'(\phi) = 0 \Leftrightarrow \phi \in \{0, \frac{1}{2}, 1\}, \\ g''(0), g''(1) > 0, \\ g(1 - \phi) = g(\phi). \end{cases} \quad (1.99)$$

Ce sont toutes des fonctions de type “double-puits”, comme l’illustre le polynôme de plus bas degré vérifiant les contraintes (1.99),

$$g(\phi) = \phi^2(1 - \phi)^2, \quad (1.100)$$

représenté sur la figure 1.8, donnant ainsi l’allure générique de la densité d’énergie libre d’un élément pur (pour bien mettre en évidence les minima, la figure représente la fonction dans un intervalle un peu plus grand que l’intervalle physique $[0, 1]$).

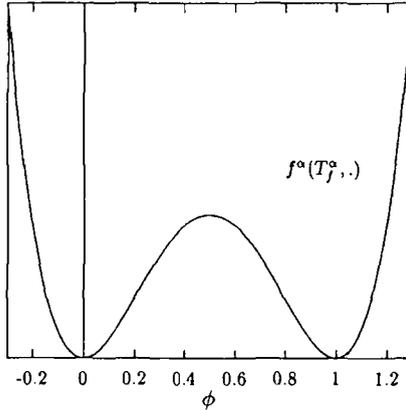


FIG. 1.8 - Allure générique de la densité d’énergie libre $f^\alpha(T_f^\alpha, \cdot)$ d’un élément pur α à la température de fusion

Nous supposons pour notre modèle que les densités d’énergie libre des deux composants $\alpha = A$ et $\alpha = B$, sont de la forme:

$$f^\alpha(T_f^\alpha, \phi) = W^\alpha g(\phi), \quad (1.101)$$

où W^α est un paramètre qui contrôle la hauteur du puit.

Il nous reste, pour terminer ce paragraphe, à donner une expression de la fonction $p(\phi)$. Une considération très importante va nous permettre de préciser la classe des fonctions $p(\phi)$ thermodynamiquement acceptables : les seuls états stables du système doivent être l’état solide et l’état liquide, quelle que soit la température. Pour cela, on exige que :

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

Or, en utilisant (1.98), on obtient

$$\frac{\partial f^\alpha(T, \phi)}{\partial \phi} = \frac{T_f^\alpha - T}{T_f^\alpha} L^\alpha p'(\phi) + W^\alpha \frac{T}{T_f^\alpha} g'(\phi). \quad (1.102)$$

Puisque d'après (1.99), $g'(0) = g'(1) = 0$, on peut immédiatement assurer que $\phi = 0$ et $\phi = 1$ sont des zéros de $\frac{\partial f^\alpha}{\partial \phi}$ pour tout T positif si et seulement si la dérivée de p s'annule en 0 et en 1. Pour assurer que ce soient bien des minima de f^α , il faut de plus que $\frac{\partial^2 f^\alpha}{\partial \phi^2} \geq 0$ en $\phi = 0$ et $\phi = 1$. Pour que cette dernière condition soit vérifiée pour tout T positif, on peut se convaincre qu'il est nécessaire que la dérivée seconde de p s'annule en 0 et en 1. Les propriétés déjà imposées assurent que d'autres minima de f^α n'apparaissent pas entre $\phi = 0$ et $\phi = 1$. L'ensemble des conditions précédentes et (1.96) se résumant alors en demandant que p appartienne à la classe de fonctions de $C^2([0, 1], \mathbb{R})$ vérifiant les conditions suivantes:

$$\begin{cases} p(0) = 0, \\ p(1) = 1, \\ p'(0) = p'(1) = 0, \\ p''(0) = p''(1) = 0, \\ p'(\phi) > 0 \quad \forall \phi \in]0, 1[. \end{cases} \quad (1.103)$$

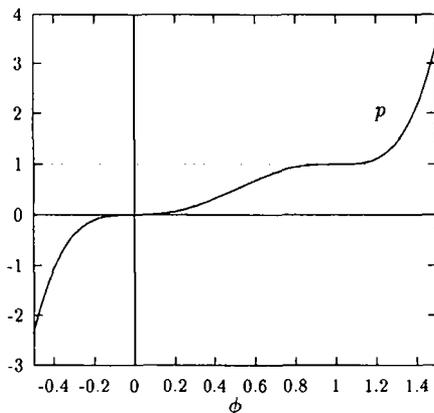


FIG. 1.9 - Polynôme générique $p(\phi)$

L'allure typique des fonctions appartenant à la classe (1.103) est illustrée par la figure 1.9, où nous avons représenté le graphe de la fonction

$$p(\phi) = 6\phi^5 - 15\phi^4 + 10\phi^3, \quad (1.104)$$

qui est le polynôme de plus bas degré vérifiant les contraintes (1.103) (là encore, pour bien mettre en évidence les points d'inflexion, la figure représente la fonction dans un intervalle un peu plus grand que l'intervalle physique $[0, 1]$).

Nous voyons donc, d'après l'expression complète (1.98) pour $f^\alpha(T, \phi)$, qu'à une température fixée, la différence d'énergie libre $f^\alpha(T, 0) - f^\alpha(T, 1)$ est proportionnelle

à $(T - T_f^\alpha)$, et change de signe à la température T_f^α . On retrouve ainsi une cohérence par rapport à la physique. En effet, l'énergie libre $f^\alpha(T, \phi)$ prend son minimum sur $\phi \in [0, 1]$ en $\phi = 0$ quand la température T est inférieure à T_f^α et en $\phi = 1$ quand T est supérieure à T_f^α . En d'autre terme, l'état le plus favorable pour le système est l'état solide ($\phi = 0$) pour $T < T_f^\alpha$ et l'état liquide ($\phi = 1$) pour $T > T_f^\alpha$. (voir fig. 1.10)

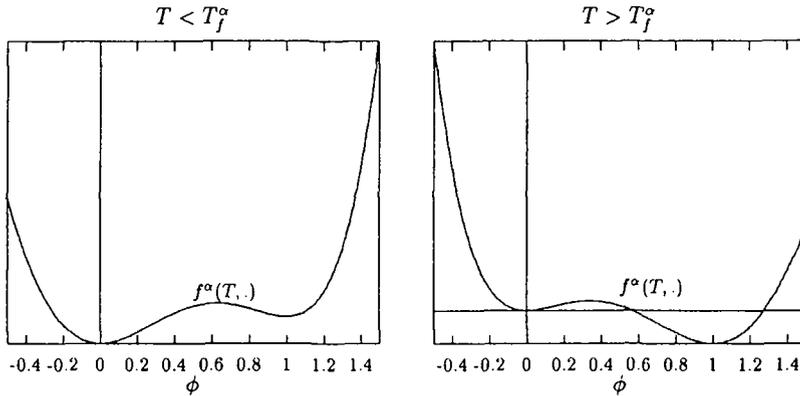


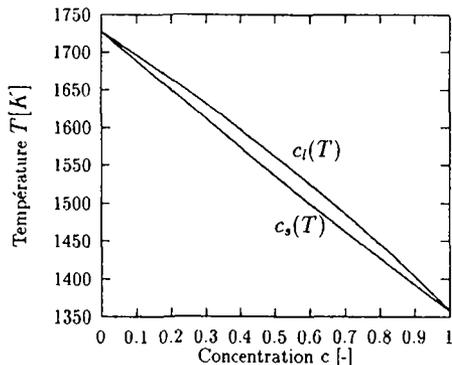
FIG. 1.10 - Densités d'énergie libre $f^\alpha(T, \cdot)$ pour un élément pur α en dessous et au-dessus de la température de fusion.

3.2.3 Diagramme de phase

Maintenant que nous connaissons, grâce à (1.87), (1.98) et (1.101), une expression explicite pour la densité d'énergie libre de l'alliage $f(T, c, \phi)$, nous pouvons définir des fonctions densité d'énergie libre "solide" $f_s(T, c)$ et "liquide" $f_l(T, c)$ par

$$\begin{cases} f_s(T, c) = f(T, c, 0), \\ f_l(T, c) = f(T, c, 1). \end{cases} \quad (1.105)$$

Ainsi, il est possible de calculer, le diagramme de phase associé à ces deux fonctions. Comme dans la section 2, nous l'obtenons en cherchant, pour une température T donnée une tangente commune aux fonctions $f_s(T, \cdot)$ et $f_l(T, \cdot)$. La valeur de c pour laquelle la droite est tangente à $f_s(T, \cdot)$ (resp. f_l) est alors $c_s(T)$ (resp. $c_l(T)$). Dans le cas de l'alliage $Ni - Cu$, nous obtenons le diagramme de phase suivant

FIG. 1.11 - Diagramme de phase (c, T) pour le Ni-Cu

Nous remarquons que l'allure du diagramme obtenu ainsi que les valeurs de c_s et c_l à différentes températures coïncident avec les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature (voir par exemple [Mas87]). En revanche, il ne sera pas possible d'utiliser notre modèle pour des alliages ayant un diagramme de phase d'une autre allure. Par exemple, dans le cas d'un diagramme comportant une température d'eutectique, comme celui présenté dans le paragraphe 2.2.5 de ce chapitre, il est nécessaire d'introduire un second champ de phase comme le font Wheeler, McFadden et Boettinger dans [WMB96].

3.3 Formulation mathématique du problème

Dans cette section, nous développons le modèle isotherme construit dans la section 3.1, c'est à dire les équations (1.81) et (1.82), dans le cas où $\frac{\partial s}{\partial \phi}$ et $\frac{\partial s}{\partial c}$ sont donnés par (1.84) et (1.85) et où $f(T, \phi, c)$ prend la forme (1.87). Nous donnerons également une forme aux fonctions M_ϕ et M_c , en les ajustant sur des modèles connus.

3.3.1 Equation d'évolution pour ϕ

Nous avons besoin de la grandeur $\frac{\partial s}{\partial \phi}$ qui intervient dans (1.81). D'après (1.87) et (1.84) nous avons

$$\frac{\partial s}{\partial \phi}(u(T, \phi, c), \phi, c) = -\frac{1}{T} \frac{\partial f}{\partial \phi}(T, c, \phi) = -\frac{1}{T} \left((1-c) \frac{\partial f^A(T, \phi)}{\partial \phi} + c \frac{\partial f^B(T, \phi)}{\partial \phi} \right) \quad (1.106)$$

et d'après (1.102) il s'en suit que

$$\frac{\partial f^\alpha(T, \phi)}{\partial \phi} = L^\alpha \frac{T_f^\alpha - T}{T_f^\alpha} p'(\phi) + W^\alpha \frac{T}{T_f^\alpha} g'(\phi). \quad (1.107)$$

En substituant (1.106) et (1.107) dans (1.81) nous obtenons

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{M_\phi(T, c, \phi)}{T} (\varepsilon^2 T \Delta \phi + F_1(T, \phi) + c F_2(T, \phi)) \quad \text{dans } \Omega. \quad (1.108)$$

avec

$$\begin{aligned} F_1(T, \phi) &= - \frac{\partial f^A(T, \phi)}{\partial \phi} \\ &= L^A \frac{T - T_f^A}{T_f^A} p'(\phi) - W^A \frac{T}{T_f^A} g'(\phi) \end{aligned} \quad (1.109)$$

et

$$\begin{aligned} F_2(T, \phi) &= - \left(\frac{\partial f^B(T, \phi)}{\partial \phi} - \frac{\partial f^A(T, \phi)}{\partial \phi} \right) \\ &= \left[L^B \frac{T - T_f^B}{T_f^B} - L^A \frac{T - T_f^A}{T_f^A} \right] p'(\phi) \\ &\quad - \left(\frac{W^B}{T_f^B} - \frac{W^A}{T_f^A} \right) T g'(\phi). \end{aligned} \quad (1.110)$$

3.3.2 Equation d'évolution pour c

Nous avons maintenant besoin de la grandeur $\nabla \frac{\partial s}{\partial c}$ qui intervient dans (1.82). D'après (1.87) et (1.85), on a que

$$\frac{\partial s}{\partial c} (u(T, \phi, c), \phi, c) = - \frac{1}{T} \frac{\partial f}{\partial c} (T, c, \phi) = - \frac{1}{T} \left(f^B(T, \phi) - f^A(T, \phi) + RT \rho \ln \frac{c}{1-c} \right). \quad (1.111)$$

Par conséquent, puisque la température est homogène, il vient, en utilisant (1.98) et la définition (1.110)

$$\nabla \frac{\partial s}{\partial c} (T, c, \phi) = \frac{F_2(T, \phi)}{T} \nabla \phi - R \rho \frac{1}{c(1-c)} \nabla c. \quad (1.112)$$

Finalement, (1.82) devient

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\frac{M_c(T, c, \phi)}{T} \left[RT \rho \frac{1}{c(1-c)} \nabla c - F_2(T, \phi) \nabla \phi \right] \right) \quad \text{dans } \Omega. \quad (1.113)$$

3.3.3 Le modèle complet

Pour compléter le modèle, il reste à déterminer la forme des deux fonctions $M_\phi(T, \phi, c)$ et $M_c(T, \phi, c)$. La démarche utilisée pour obtenir ces expressions consiste à ajuster notre modèle dans les cas physiques suivants

- 1) Diffusion dans une phase homogène solide ou liquide.
- 2) Cas unidimensionnel.
- 3) Epaisseur d'interface petite (étude de la limite $\varepsilon \rightarrow 0$).

Le détail de ces ajustements se trouve dans [KKS98]. Nous obtenons alors pour $M_\phi(T, \phi, c)$

$$M_\phi(T, \phi, c) = \frac{v_s T}{6R\delta(\sigma^A + \sigma^B)} \left(\frac{\sigma^A}{\rho^A T_f^A} + \frac{\sigma^B}{\rho^B T_f^B} \right), \quad (1.114)$$

où v_s est la vitesse du son, δ l'épaisseur de l'interface et σ^α la tension superficielle du métal de type α . Notons que l'épaisseur d'interface δ jouera un rôle prépondérant lors des simulations numériques. Remarquons encore que $M_\phi(T, \phi, c)$ est indépendante de ϕ et de c . Notons encore que les tensions de surface $\sigma^\alpha, \alpha = A, B$, sont reliées aux paramètres W^α par

$$W^\alpha = 3 \frac{\sigma^\alpha}{\delta}, \quad \alpha = A, B. \quad (1.115)$$

Pour $M_c(T, \phi, c)$, on obtient (voir [KKS98])

$$M_c(T, \phi, c) = (D_s + q(\phi)(D_l - D_s)) \frac{c(1-c)}{R\rho}, \quad (1.116)$$

où $q(\phi)$ permet de passer continûment et de manière monotone d'un coefficient de diffusion solide (pour $\phi = 0$) à un coefficient de diffusion liquide (pour $\phi = 1$), donc

$$\begin{cases} q(0) = 0, \\ q(1) = 1, \\ q'(\phi) > 0 \quad \forall \phi \in]0, 1[. \end{cases} \quad (1.117)$$

Nous définissons encore le coefficient de diffusion $D(\phi)$ par

$$D(\phi) = D_s + q(\phi)(D_l - D_s) \quad (1.118)$$

Le problème s'écrit alors de la façon suivante

Problème 1.2 Soit $T \in \mathbb{R}^+$ et $\Omega \in \mathbb{R}^d, d = 1, 2, 3$ donné, trouver $\phi(x, t)$ et $c(x, t)$ définis dans $\Omega \times (0, T_{final})$, tels que

- (1) $\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{M_\phi(T, c, \phi)}{T} (\varepsilon^2 T \Delta \phi + F_1(T, \phi) + c F_2(T, \phi)),$ dans $\Omega \times (0, T_{final}),$
- (2) $\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \left\{ D(\phi) \left[\nabla c - \frac{c(1-c)}{RT\rho} F_2(T, \phi) \nabla \phi \right] \right\},$ dans $\Omega \times (0, T_{final}),$
- (3) $\nabla \phi \cdot \vec{n} = 0, (x, t) \in \partial\Omega \times (0, T_{final}),$
- (4) $\left[\nabla c - \frac{c(1-c)}{RT\rho} F_2(T, \phi) \nabla \phi \right] \cdot \vec{n} = 0.$ sur $\partial\Omega \times (0, T_{final}),$
- (5) $\phi(x, 0) = \phi_0(x), \quad x \in \Omega,$
- (6) $c(x, 0) = c_0(x), \quad x \in \Omega.$

3.4 Extensions du modèle

Les extensions présentées dans cette section sont dues à [WB95] et sont limitées à la dimension deux d'espace.

3.4.1 Anisotropie

Le modèle que nous avons présenté dans les sections 3.1 à 3.3 est appelé modèle isotrope car il n'y a pas de direction privilégiée pour la solidification de l'alliage. Cependant, les structures dendritiques observées expérimentalement sont clairement anisotropes. Cette anisotropie provient du fait que l'orientation de la structure cristalline dans le solide engendre une énergie interfaciale dépendant de l'angle entre le front de solidification et la direction principale de la structure cristalline. Sans entrer dans les détails microscopiques, nous introduisons une anisotropie dans notre modèle de façon phénoménologique, de la même manière que [WB95]. Nous commençons par introduire un angle ψ décrivant la direction locale de la solidification :

$$\nabla\phi = |\nabla\phi|\vec{u} \quad (1.119)$$

avec

$$\vec{u} = \begin{pmatrix} \cos \psi \\ \sin \psi \end{pmatrix}. \quad (1.120)$$

En dérivant (1.119) par rapport à t on a alors:

$$\nabla \frac{\partial\phi}{\partial t} = \frac{\partial|\nabla\phi|}{\partial t} \vec{u} + |\nabla\phi| \frac{\partial\psi}{\partial t} J^{-1}\vec{u} \quad (1.121)$$

où J est la matrice de rotation

$$J = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.122)$$

Notons que $\vec{x}^T J \vec{x} = 0 \forall \vec{x} \in \mathbb{R}^2$, que $J^{-1} = J^T$ et que $J^2 = -\mathbf{I}$. Multiplions alors (1.121) scalairement par $J\vec{u}$:

$$\nabla \frac{\partial\phi}{\partial t} \cdot J\vec{u} = -|\nabla\phi| \frac{\partial\psi}{\partial t}, \quad (1.123)$$

soit, en explicitant u à partir de (1.119):

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{1}{|\nabla\phi|^2} \nabla \frac{\partial\phi}{\partial t} \cdot J \nabla\phi. \quad (1.124)$$

L'introduction de l'anisotropie dans le modèle se fera par le biais d'un facteur d'anisotropie $a(\psi)$, fonction de l'angle ψ à valeurs proches de 1, légèrement supérieures dans des "directions privilégiées". Nous en donnons un exemple dans la section 3.4.4. On introduit ce facteur d'anisotropie dans le terme de Ginzburg-Landau de l'entropie (1.73) qui est alors modifié comme suit :

$$\frac{\varepsilon^2}{2} |\nabla\phi|^2 \rightarrow \frac{\varepsilon^2}{2} a^2(\psi) |\nabla\phi|^2. \quad (1.125)$$

Le second terme du membre de droite de (1.74) devient alors

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\varepsilon^2}{2} a^2(\psi) |\nabla \phi|^2 \right) = \varepsilon^2 a^2(\psi) \nabla \frac{\partial \phi}{\partial t} \cdot \nabla \phi + \varepsilon^2 \frac{\partial \psi}{\partial t} a'(\psi) a(\psi) |\nabla \phi|^2. \quad (1.126)$$

Ce changement étant effectué, on obtient, en utilisant (1.124), pour la contribution de Ginzburg-Landau à la variation d'entropie dans un volume $V \subset \Omega$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int_V \varepsilon^2 \left(\frac{a^2(\psi)}{2} |\nabla \phi|^2 \right) &= \varepsilon^2 \int_{\partial V} \frac{\partial \phi}{\partial t} [a^2(\psi) \nabla \phi - a'(\psi) a(\psi) J \nabla \phi] \cdot \vec{n} \, dx \\ &\quad - \varepsilon^2 \int_V \frac{\partial \phi}{\partial t} \nabla \cdot [a^2(\psi) \nabla \phi - a'(\psi) a(\psi) J \nabla \phi] \, dx. \end{aligned} \quad (1.127)$$

Ainsi, on choisira ici

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{M_\phi(T, \phi, c)}{T} \left\{ \nabla \cdot [\varepsilon^2 T a^2(\psi) \nabla \phi - \varepsilon^2 T a'(\psi) a(\psi) J \nabla \phi] + (F_1(T, \phi) + c F_2(T, \phi)) \right\} \quad (1.128)$$

et la condition aux limites (3) du problème 1.2 devient

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} [a(\psi) \nabla \phi - a'(\psi) J \nabla \phi] \cdot \vec{n} = 0 \quad \text{sur } \partial \Omega. \quad (1.129)$$

Cette condition traduit à nouveau le fait que le système n'échange pas d'entropie avec l'extérieur car le terme $a(\psi) \nabla \phi - a'(\psi) J \nabla \phi$ est interprété comme étant le flux d'entropie par généralisation des considérations mentionnées auparavant et se trouvant dans [WSa93].

3.4.2 Bruit thermique

Nous voulons maintenant prendre en compte de légères fluctuations de la température au voisinage de l'interface, i.e. pour $\phi \in]0, 1[$. Elles sont sources de petites instabilités, à l'origine de "bras secondaires" dans les dendrites anisotropes. Pour les simuler, nous modifions comme suit le terme non-linéaire de l'équation d'évolution (1) du problème 1.2 pour ϕ . Nous rajoutons un terme stochastique $b(\phi)$ petit devant 1 pour $\phi \in (0, 1)$ et nul dans les phases pures ($\phi = 0$ et $\phi = 1$):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi}{\partial t} &= M_\phi \left\{ \nabla \cdot [a^2(\psi) \nabla \phi - a'(\psi) a(\psi) J \nabla \phi] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1 + b(\phi)}{\delta^2} (F_1(T, \phi) + c F_2(T, \phi)) \right\} \quad \text{dans } \Omega. \end{aligned} \quad (1.130)$$

Un exemple de terme b sera donné dans le paragraphe suivant.

3.4.3 Modèle anisotrope bidimensionnel avec terme stochastique

Etant donné une température T , le problème mathématique étendu consistera donc à

Problème 1.3 chercher deux fonctions $\phi(x, t)$ et $c(x, t)$ définies dans $\bar{\Omega} \times (0, T_{final})$, avec $\Omega \subset \mathbb{R}^2$ ouvert, telles que

$$(1) \quad \frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{M_\phi(T, c, \phi)}{T} \left\{ \varepsilon^2 T \nabla \cdot [a^2(\psi) \nabla \phi - a'(\psi) a(\psi) J \nabla \phi] + (1 + b(\phi)) (F_1(T, \phi) + c F_2(T, \phi)) \right\}, (x, t) \in \Omega \times (0, T_{final}),$$

$$(2) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \left\{ D(\phi) \left[\nabla c - \frac{c(1-c)}{RT\rho} F_2(T, \phi) \nabla \phi \right] \right\}, (x, t) \in \Omega \times (0, T_{final}),$$

$$(3) \quad [a(\psi) \nabla \phi - a'(\psi) J \nabla \phi] \cdot \bar{n} = 0, (x, t) \in \partial\Omega \times (0, T_{final}),$$

$$(4) \quad \left[\nabla c - \frac{c(1-c)}{RT\rho} F_2(T, \phi) \nabla \phi \right] \cdot \bar{n} = 0, (x, t) \in \partial\Omega \times (0, T_{final}),$$

$$(5) \quad \phi(x, 0) = \phi_0(x), x \in \Omega.$$

$$(6) \quad c(x, 0) = c_0(x), x \in \Omega.$$

où les termes F_1 , F_2 , et D sont donnés par les relations (1.109), (1.110), (1.118), $g(\phi)$ est donnée par (1.100), $p(\phi)$ et $q(\phi)$ peuvent être choisies dans les classes de fonctions de $C^2([0, 1])$ vérifiant les contraintes (1.103), respectivement (1.117), et où ψ est défini par (1.119) et (1.120) et $a(\psi)$ est une fonction à valeurs proches de 1, légèrement supérieures dans des "directions privilégiées" et $b(\phi)$ est une fonction stochastique, à valeurs petites devant 1, plus importantes à l'intérieur de l'interface (ϕ proche de $\frac{1}{2}$) et nulles dans les phases pures ($\phi = 0$ et $\phi = 1$)

3.4.4 Application : l'alliage Ni-Cu

Comme nous l'avons mentionné au paragraphe (3.2.3), notre modèle s'applique particulièrement bien à la simulation de la croissance dendritique lors de la solidification d'un alliage Ni-Cu. Avant de donner les valeurs numériques pour cet alliage, donnons d'abord des exemples de choix pour les quelques degrés de liberté qui restent aux problèmes 1.2 et 1.3.

En vue d'effectuer des simulations numériques, on devra choisir des polynômes $p(\phi)$ et $q(\phi)$ particuliers dans les classes de fonctions $C^2([0, 1], \mathbb{R})$ vérifiant (1.103) et (1.117), par exemple (cf. [WB95]):

$$p(\phi) = q(\phi) = \frac{\int_0^\phi g(s) ds}{\int_0^1 g(s) ds} = 6\phi^5 - 15\phi^4 + 10\phi^3, \quad (1.131)$$

tout en gardant (1.100) :

$$g(\phi) = \phi^2(1 - \phi)^2. \quad (1.100)$$

Si on veut introduire une anisotropie en dimension 2 d'espace, on prendra par exemple (cf. [WB95])

$$a(\psi) = 1 + \bar{a} \cos(k\psi), \quad (1.132)$$

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

Si on veut simuler le bruit thermique, on pourra prendre

$$b(\phi) = 16\alpha g(\phi), \quad (1.133)$$

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

Finalement, nous donnons les valeurs numériques pour le Ni-Cu, prises de [WBM92]:

- constantes universelles :

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

$$v_s = 3.4 \text{ m.s}^{-1}.$$

- constantes pour le Ni-Cu ($A=\text{Ni}$, $B=\text{Cu}$):

$$T_f^A = 1728 \text{ K}, \quad T_f^B = 1358 \text{ K},$$

$$L^A = 2,35 \cdot 10^9 \text{ J.m}^{-3}, \quad L^B = 1,725 \cdot 10^9 \text{ J.m}^{-3},$$

$$\sigma^A = 3,7 \cdot 10^{-1} \text{ J.m}^{-2}, \quad \sigma^B = 2,8 \cdot 10^{-1} \text{ J.m}^{-2},$$

$$D_s = 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}, \quad D_l = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}.$$

$$\rho = 8.9 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3},$$

- choix :

- épaisseur d'interface: $\delta = 5 \cdot 10^{-8} \text{ m}$ (cf. [WBM92]),

- grandeur caractéristique du domaine: $\delta \ll l \ll 1 \text{ cm}$, par exemple $l = 3.6 \cdot 10^{-5} \text{ m}$,

- température: $T_f^B < T < T_f^A$, par exemple une température constante $T = 1574 \text{ K}$.

Ces valeurs étant fixées et les fonctions p, q et g étant choisies, nous avons deux problèmes, le problème 1.2 appelé isotrope et le problème 1.3 appelé anisotrope que l'on pourra résoudre numériquement. Ceci fera l'objet du chapitre 3 où nous discuterons les méthodes utilisées ainsi que quelques résultats physiques.



Chapitre 2

Analyse et simulation numérique du modèle macroscopique

Dans ce chapitre, nous présenterons la méthode numérique utilisée pour résoudre le problème 1.1 formulé dans la section 2.3 du chapitre 1. Plus précisément, ce chapitre est divisé en trois sections. Les deux premières sections reprennent, dans le cadre de notre modèle, le travail à portée plus générale de Boillat que l'on peut trouver dans [Boi98]. Dans la première, nous construirons, à partir des équations issues du modèle macroscopique, un problème faible associé. Dans la seconde partie, nous décrirons la méthode implantée pour résoudre numériquement le problème. En particulier, nous montrerons *l'originalité du schéma en temps* utilisé et nous exposerons certaines de ses propriétés. Finalement, nous terminerons ce chapitre par quelques résultats numériques, exposés dans le but *d'appuyer l'analyse effectuée dans la seconde section* et d'établir un lien avec les discussions physiques exposées dans le premier chapitre. En particulier, nous comparerons le schéma en temps utilisé avec un schéma d'Euler explicite.

1 Formulation faible du problème

Le but de cette section est de donner une formulation faible du problème énoncé dans la section 2.3 du chapitre 1 (problème 1.1). Avant de construire le problème faible, il est utile d'introduire quelques notations qui allégeront l'écriture des équations dans tout ce chapitre.

En premier lieu, nous regroupons les inconnues e et c dans un vecteur $\vec{w} \in \mathcal{E} \subset \mathbb{R}^2$ (\mathcal{E} est défini dans le paragraphe 2.2.1 du chapitre 1). Nous posons, pour ce faire

$$\vec{w} = (e, c)^T. \quad (2.1)$$

En second lieu, nous définissons la fonction \vec{f} par

$$\vec{f}(\vec{w}) = \left(\frac{\partial s}{\partial e}(w_1, w_2), \frac{\partial s}{\partial c}(w_1, w_2) \right)^T. \quad (2.2)$$

Ainsi les équations (1) et (2) du problème 1.1 s'écrivent

$$\frac{\partial \vec{w}}{\partial t} + \operatorname{div} \left(L(\vec{w}) \nabla \vec{f}(\vec{w}) \right) = \vec{0}, \quad (\vec{x}, t) \in \Omega \times \mathbb{R}^+, \quad (2.3)$$

où $\nabla \vec{f}$ est la matrice jacobienne associée à \vec{f} et où $L(\vec{w}) \in \mathbb{M}_2(\mathbb{R})$ est la matrice de diffusion apparaissant dans (1.4) et (1.5). Rappelons que cette matrice est symétrique définie positive. En supposant alors que $(e, c)^T = \vec{w}$ est solution du problème 1.1, on obtient en multipliant (2.3) par $\vec{v}^T \in (H^1(\Omega))^2$, en intégrant sur Ω et en utilisant le théorème de Green

$$\int_{\Omega} \vec{v}^T \frac{\partial \vec{w}}{\partial t} dx - \int_{\Omega} \nabla \vec{v}^T : L(\vec{w}) \nabla \vec{f}(\vec{w}) dx = \vec{0}. \quad (2.4)$$

Le terme de bord est nul en vertu des équations (3) et (4) du problème 1.1. Remarquons que la notation ":" apparaissant ci-dessus est une notation standard (voir par exemple [BF91]). Le problème faible s'énonce donc de la façon suivante :

Problème 2.1 Soit $\Omega \subset \mathbb{R}^d$, $d = 1, 2, 3$ un domaine régulier donné, $\vec{f} : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}^2$ la fonction définie en (2.2) et L une application de $\mathcal{E} \subset \mathbb{R}^2$ dans l'ensemble des matrices réelles 2×2 symétriques définies positives. On cherche $\vec{w} \in L^2((0, T_{\text{final}}); H^1(\Omega)^2)$ avec $\frac{\partial \vec{w}}{\partial t} \in L^2((0, T_{\text{final}}); H^{-1}(\Omega)^2)$ tel que

$$\int_{\Omega} \vec{v}^T \frac{\partial \vec{w}}{\partial t} dx - \int_{\Omega} \nabla \vec{v}^T : L(\vec{w}) \nabla \vec{f}(\vec{w}) dx = \vec{0}, \quad \forall \vec{v} \in (H^1(\Omega))^2, \quad (2.5)$$

$$\vec{w}(\vec{x}, 0) = (e_0(\vec{x}), c_0(\vec{x}))^T, \quad (2.6)$$

où e_0 et c_0 sont les conditions initiales du problème.

2 Analyse numérique

Nous présentons, ici, la méthode numérique proposée pour résoudre le problème 1.1 dans le cadre de ce travail. Dans la première section, nous présentons la discrétisation en espace (éléments finis \mathbb{P}_1) et nous donnons un résultat de stabilité pour le problème semi-discrétisé. Dans la seconde section, nous introduisons un schéma en temps de type Chernoff et nous exposons certaines de ses propriétés. La technique de discrétisation en temps est en réalité une généralisation de celle que l'on trouve dans [NV88], où les auteurs considèrent un métal pur. Plus précisément, nous établissons des résultats de stabilité et de convergence du schéma en temps et nous montrons qu'il est possible d'exhiber une grandeur permettant de le rendre inconditionnellement stable. Cette propriété, que le schéma d'Euler explicite ne possède pas, justifiera l'utilisation de cette technique dans le cadre de ce travail.

Avant d'entreprendre ce travail, il est nécessaire d'ajouter des hypothèses sur l'entropie $s(e, c)$, ainsi que sur la matrice L . Ces hypothèses concerneront toute la section 2.

Hypothèse 2.1 La fonction $s(e, c)$ est concave et une fois continûment dérivable. De plus, l'argument de celle-ci peut parcourir tout l'espace \mathbb{R}^2 .

Hypothèse 2.2

$$s(0,0) = 0, \quad \frac{\partial s}{\partial e}(0,0) = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial s}{\partial c}(0,0) = 0. \quad (2.7)$$

Hypothèse 2.3

$$\exists \mathcal{R} < \infty \text{ tel que } \|\bar{y}\|^2 \leq \mathcal{R}(1 - s(\bar{y})), \quad \forall \bar{y} \in \mathbb{R}^2. \quad (2.8)$$

$$\exists \omega < \infty \text{ tel que } \frac{\omega}{2} \|\bar{y}\|^2 + s(\bar{y}) \text{ soit convexe.} \quad (2.9)$$

Hypothèse 2.4 La matrice L est une matrice constante.

Remarque 2.1 L'hypothèse 2.2, n'est en fait aucunement restrictive. En effet, on peut toujours ajouter à l'expression de $s(\bar{y})$ une fonction affine $\vec{a}^T \bar{y} + \vec{b}$ avec $\vec{a} \in \mathbb{R}^2$ et $\vec{b} \in \mathbb{R}$ telle que la somme ainsi obtenue satisfasse cette hypothèse. Or il est aisé de constater que les problèmes 1.1 et 2.1 ne sont pas modifiés par l'ajout de cette fonction affine.

Remarque 2.2 L'hypothèse 2.3 n'est pas satisfaite par le modèle du chapitre 1, mais nous en avons besoin afin d'effectuer l'analyse présentée dans la section 2. Notons que si s est une fonction deux fois continûment dérivable, l'hypothèse 2.3 revient à dire que le hessien de s est borné inférieurement et supérieurement.

Ces hypothèses étant faites, on peut présenter la discrétisation en espace du problème faible construit dans la section 1 de ce chapitre.

2.1 La discrétisation en espace

Dans cette section, nous présentons dans un premier paragraphe la discrétisation en espace utilisée et nous donnons dans le second paragraphe un résultat de stabilité pour le problème semi-discrétisé.

2.1.1 Présentation du schéma

La discrétisation en espace utilisée est de type éléments finis. On suppose que le domaine $\Omega \subset \mathbb{R}^2$ est un polygone convexe. On introduit alors une triangulation τ_h régulière (voir [Cia90]) du domaine Ω composée de triangles $K \in \tau_h$. Nous notons les N sommets composant la triangulation P_1, P_2, \dots, P_N et h_K le diamètre du triangle $K \in \tau_h$. Nous posons

$$h = \max_{K \in \tau_h} h_K. \quad (2.10)$$

Nous introduisons également l'espace

$$V_h = \{g \in C^0(\bar{\Omega}), g|_K \in \mathbb{P}_1(K), \forall K \in \tau_h\}, \quad (2.11)$$

ainsi que la base $\mathbb{B} = \{\varphi_1, \dots, \varphi_N\}$ des fonctions chapeau classiques et nous posons

$$\vec{\eta}_{2j-1}(\vec{x}) = (\varphi_j(\vec{x}); 0)^T \quad \text{et} \quad \vec{\eta}_{2j}(\vec{x}) = (0, \varphi_j(\vec{x}))^T. \quad (2.12)$$

Les $\vec{\eta}_j, j = 1, \dots, 2N$ forment une base de V_h^2 , de sorte que l'approximation $\vec{w}_h \in C^1(0, T_{final}; V_h^2)$ de la solution \vec{w} du problème 2.1 s'écrit

$$\vec{w}_h(\vec{x}, t) = \sum_{j=1}^{2N} u_j(t) \vec{\eta}_j(\vec{x}), \quad (2.13)$$

où les fonctions u_1, \dots, u_N sont dans $C^1(0, T_{final}; \mathbb{R})$. Introduisons encore $\vec{\phi}_h \in C^0(0, T_{final}; V_h^2)$ qui sera l'approximation de $-\vec{f}(\vec{w})$

$$\vec{\phi}_h(\vec{x}, t) = \sum_{j=1}^{2N} \phi_j(t) \vec{\eta}_j(\vec{x}). \quad (2.14)$$

Pour définir le problème semi-discrétisé, nous introduisons l'entropie discrète σ , donnée par

$$\begin{aligned} \sigma : \mathbb{R}^{2N} &\rightarrow \mathbb{R} \\ \vec{u} &\mapsto - \sum_{j=1}^N \frac{|\mathcal{A}_j|}{|\Omega|} s(u_{2j-1}, u_{2j}), \end{aligned} \quad (2.15)$$

où \mathcal{A}_j est la réunion des triangles ayant P_j comme sommet et $|\mathcal{A}_j|$ est la surface de \mathcal{A}_j . Cette définition nous permet d'expliciter une fonction $\vec{F} : \mathbb{R}^{2N} \rightarrow \mathbb{R}^{2N}$ nous donnant les potentiels thermodynamiques discrets associés à σ ; on a

$$\vec{F}(\vec{u}) = \nabla \sigma(\vec{u}) = - \left(\frac{|\mathcal{A}_1|}{|\Omega|} \frac{\partial s}{\partial c}(u_1, u_2), \frac{|\mathcal{A}_1|}{|\Omega|} \frac{\partial s}{\partial c}(u_1, u_2), \frac{|\mathcal{A}_2|}{|\Omega|} \frac{\partial s}{\partial c}(u_3, u_4), \dots, \frac{|\mathcal{A}_N|}{|\Omega|} \frac{\partial s}{\partial c}(u_{2N-1}, u_{2N}) \right)^T. \quad (2.16)$$

Ces grandeurs étant introduites, le problème semi-discrétisé s'écrit alors

Problème 2.2 Trouver \vec{u} et $\vec{\phi} \in C^1([0, T_{final}]; \mathbb{R}^{2N})$ tels que

$$M\dot{\vec{u}}(t) + A\vec{\phi}(t) = \vec{0}, \quad \forall t \in (0, T_{final}), \quad (2.17)$$

$$M\vec{\phi}(t) = \vec{F}(\vec{u}(t)), \quad \forall t \in (0, T_{final}), \quad (2.18)$$

$$u_{2j-1}(0) = e_0(\vec{x}_j), \quad u_{2j}(0) = c_0(\vec{x}_j), \quad j = 1, \dots, N, \quad (2.19)$$

où \vec{x}_j nous donne les coordonnées du point P_j et où la matrice M est la matrice de masse lumpée associée aux vecteurs de bases $\vec{\eta}_j$. Dans les relations ci-dessus les vecteurs $\vec{\phi}(t)$ et $\vec{u}(t)$ ont pour composantes les coefficients $\phi_j(t)$, $u_j(t)$ apparaissant dans (2.13) et (2.14). Notons que la relation (2.18) est la relation thermodynamique discrète permettant de lier les grandeurs \vec{u} et $\vec{\phi}$. Nous définissons \vec{u}_0 par la relation

$\bar{u}_0 = \bar{u}(0)$. Nous donnons encore, ci-dessous, quelques propriétés pour les grandeurs intervenant dans le problème 2.2. La matrice M est diagonale avec

$$M_{2j,2j} = M_{2j-1,2j-1} = \frac{3}{|\Omega|} \int_{\Omega} |\varphi_j(\bar{x})|^2 dx = \frac{|\mathcal{A}_j|}{|\Omega|}, \quad j = 1, \dots, N. \quad (2.20)$$

La matrice A est appelée matrice de rigidité, elle est donnée par

$$A_{ij} = \frac{3}{|\Omega|} \int_{\Omega} \nabla \eta_i(\bar{x}) : L \nabla \eta_j(\bar{x}) dx. \quad (2.21)$$

Notons quelques propriétés des matrices A et M . Il est clair, au vu de la définition de $|\mathcal{A}_j|$, $j = 1, \dots, N$ que la matrice M est symétrique définie positive. La matrice A est également symétrique. Cette propriété découle de la symétrie de L . On peut également montrer que la matrice A est symétrique définie positive. Nous donnons encore, ci-dessous, quelques propriétés des fonctions \bar{F} et σ . Pour ce faire nous introduisons la norme du vecteur $\bar{x} \in \mathbb{R}^{2N}$ associée à la matrice $B \in \mathbb{M}_{2N}(\mathbb{R})$ symétrique définie positive par la relation

$$\|\bar{x}\|_B = (\bar{x}^T B \bar{x})^{1/2}. \quad (2.22)$$

Ainsi, les fonctions \bar{F} et σ satisfont, sous les hypothèses 2.2 à 2.9, les propriétés suivantes :

Propriété 2.1

- a) σ est une fonction convexe.
- b) $\sigma(\vec{0}) = 0$, $\bar{F}(\vec{0}) = \vec{0}$.
- c) $\exists \mathcal{R} < \infty$ tel que $\|\bar{x}\|_M^2 \leq \mathcal{R}(1 + \sigma(\bar{x}))$, $\forall \bar{x} \in \mathbb{R}^{2N}$.
- d) $\exists \omega < \infty$ tel que $\bar{x} \rightarrow \frac{\omega}{2} \|\bar{x}\|_M^2 - \sigma(\bar{x})$ soit convexe.

Pour terminer ce paragraphe, notons encore que le problème 2.2 possède une unique solution globale. Ce résultat est une conséquence du théorème de Cauchy-Lipschitz (voir par Exemple [CM92]). Nous verrons en effet au lemme 2.1 que la proposition 2.1 implique que \bar{F} est globalement Lipschitzienne de constante ω .

2.1.2 Un résultat de stabilité pour le problème semi-discrétisé

Dans ce paragraphe, nous montrons que le problème semi-discrétisé est stable. Afin de préciser l'énoncé de ce résultat il est nécessaire d'introduire différentes normes. Pour ce faire nous considérons une matrice $B \in \mathbb{M}_{2N}(\mathbb{R})$ symétrique définie positive, un temps $T_{final} \in \mathbb{R}$, une fonction $\bar{v} \in C^1([0, T_{final}]; \mathbb{R}^{2N})$ et nous définissons les deux normes $\|\cdot\|_{L_B^{\infty}}$ et $\|\cdot\|_{L_B^2}$ par

$$\|\bar{v}\|_{L_B^{\infty}(0, T_{final})} = \max_{t \in [0, T_{final}]} \|\bar{v}(t)\|_B, \quad (2.23)$$

$$\|\bar{v}\|_{L_B^2(0, T_{final})} = \left(\int_0^{T_{final}} \|\bar{v}(t)\|_B^2 dt \right)^{1/2} \quad (2.24)$$

Ces normes étant introduites nous montrons que les solutions \vec{u} et $\vec{\phi}$ du problème 2.2 sont telles que $\|\vec{u}\|_{L^\infty_{\mathcal{M}}(0, T_{final})}$ et $\|\vec{\phi}\|_{L^2_{\mathcal{A}}(0, T_{final})}$ sont finies. Avant d'énoncer ce résultat sous forme de théorème nous rappelons un lemme provenant de [Boi98].

Lemme 2.1 *Les fonctions σ et \vec{F} définies en (2.15) et (2.16) vérifient les inégalités suivantes :*

$$\frac{1}{2\omega} \|\vec{F}(\vec{x})\|_{M^{-1}}^2 \leq \sigma(\vec{x}) \leq \frac{\omega}{2} \|\vec{x}\|_M^2, \quad \forall \vec{x} \in \mathbb{R}^{2N}, \quad (2.25)$$

$$(\vec{F}(\vec{y}) - \vec{F}(\vec{x}))^T (\vec{y} - \vec{x}) \geq \frac{1}{\omega} \|\vec{F}(\vec{y}) - \vec{F}(\vec{x})\|_{M^{-1}}^2, \quad \forall \vec{x}, \vec{y} \in \mathbb{R}^{2N}, \quad (2.26)$$

$$\vec{F}(\vec{x})^T (\vec{y} - \vec{x}) \geq \sigma(\vec{y}) - \sigma(\vec{x}) - \frac{\omega}{2} \|\vec{y} - \vec{x}\|_M^2, \quad \forall \vec{x}, \vec{y} \in \mathbb{R}^{2N}. \quad (2.27)$$

La preuve de ce lemme se trouve dans [Boi98]. Ceci étant dit, nous énonçons le théorème de stabilité suivant

Théorème 2.1 *Il existe une constante c qui ne dépend que de T_{final} , $\|\vec{u}_0\|_M$, \mathcal{R} et ω telle que la solution \vec{u} , $\vec{\phi}$ du problème 2.2 satisfasse*

$$\|\vec{u}\|_{L^\infty_{\mathcal{M}}(0, T_{final})}^2 + \|\vec{F}(\vec{u})\|_{L^\infty_{M^{-1}}(0, T_{final})}^2 + \|M\vec{u}\|_{L^2_{\mathcal{A}^{-1}}(0, T_{final})}^2 + \|\vec{\phi}\|_{L^2_{\mathcal{A}}(0, T_{final})}^2 \leq c \quad (2.28)$$

Preuve:

La preuve donnée ci-dessous se trouve dans [Boi98]. Nous reproduisons une adaptation de celle-ci dans le cadre de notre problème afin de faciliter le travail du lecteur. Nous prouvons le théorème en deux étapes. Dans la première étape, on multiplie l'équation (2.17) par $\vec{\phi}(t)^T$, il vient alors

$$\vec{\phi}(t)^T M \dot{\vec{u}}(t) + \|\vec{\phi}(t)\|_{\mathcal{A}}^2 = 0. \quad (2.29)$$

Comme la matrice M est symétrique et que $M\vec{\phi}(t) = \vec{F}(\vec{u}(t)) = \nabla\sigma(\vec{u}(t))$, on obtient

$$\frac{d}{dt} \sigma(\vec{u}(t)) + \|\vec{\phi}(t)\|_{\mathcal{A}}^2 = 0. \quad (2.30)$$

En intégrant cette équation de 0 à s , où $s \in (0, T_{final})$ et en utilisant la condition initiale (2.19), il vient

$$\sigma(\vec{u}(s)) - \sigma(\vec{u}_0) + \|\vec{\phi}\|_{L^2_{\mathcal{A}}(0, s)}^2 = 0. \quad (2.31)$$

En utilisant le lemme 2.1 pour minorer $\sigma(\vec{u}(s))$ et majorer $\sigma(\vec{u}_0)$, il vient

$$\frac{1}{2\omega} \|\vec{F}(\vec{u}(s))\|_{M^{-1}}^2 + \|\vec{\phi}\|_{L^2_{\mathcal{A}}(0, s)}^2 \leq \frac{\omega}{2} \|\vec{u}_0\|_M^2. \quad (2.32)$$

A partir de l'égalité (2.31), on peut aussi minorer $\sigma(\vec{u}(s))$ en utilisant le point c) de la propriété 2.1, on trouve ainsi

$$\frac{1}{R} \|\vec{u}(s)\|_M^2 + \|\vec{\phi}\|_{L_\lambda^2(0,s)}^2 \leq 1 + \frac{\omega}{2} \|\vec{u}_0\|_M^2. \quad (2.33)$$

En sommant les inégalités (2.32) et (2.33), il vient

$$\frac{1}{R} \|\vec{u}(s)\|_M^2 + \frac{1}{2\omega} \|\vec{F}(\vec{u}(s))\|_{M^{-1}}^2 + 2\|\vec{\phi}\|_{L_\lambda^2(0,s)}^2 \leq 1 + \omega \|\vec{u}_0\|_M^2. \quad (2.34)$$

La seconde étape consiste à remarquer que

$$\|M\vec{u}(t)\|_{A^{-1}}^2 = \|\vec{\phi}\|_A^2, \quad \forall t \in (0, T_{final}). \quad (2.35)$$

Cette égalité s'obtient en multipliant (2.17) par $(M\vec{u}(t))^T A^{-1}$. On peut alors conclure en utilisant (2.34) et (2.35) qui sont vraies $\forall s, t \in (0, T_{final})$. ■

2.2 La discrétisation en temps

Dans cette section, nous présentons dans un premier paragraphe le schéma en temps utilisé. Dans un second, nous montrons un résultat de stabilité. Nous terminons par un troisième paragraphe dans lequel nous montrons un résultat de convergence. Nous comparons dans toute cette section notre schéma avec le schéma d'Euler explicite.

2.2.1 Présentation du schéma

Comme nous l'avons dit dans l'introduction de la section 2, nous avons étudié dans ce travail un schéma en temps de type Chernoff. Plus précisément, nous considérons un nombre réel $\tau > 0$, un nombre entier N_{final} tel que $T_{final} - \tau < N_{final}\tau \leq T_{final}$, les temps $t_i = i\tau, i \in \mathbb{N}, i \leq N_{final}$ et nous approximations $\vec{u}(t_i)$ par \vec{U}^i et $\vec{\phi}(t_i)$ par $\vec{\phi}^i$. Soit $\beta > 0$ un nombre réel, le problème entièrement discrétisé s'écrit alors

Problème 2.3 Soit $M \in \mathbb{M}_{2N}(\mathbb{R})$ et $A \in \mathbb{M}_{2N}(\mathbb{R})$ les deux matrices symétriques définies positives données par (2.20) et (2.21), et soit \vec{F} la fonction définie en (2.16). Trouver $\vec{U}^i \in \mathbb{R}^{2N}$ et $\vec{\phi}^i \in \mathbb{R}^{2N}, i = 1, \dots, N_{final}$ tels que

$$M \frac{\vec{U}^i - \vec{U}^{i-1}}{\tau} + A\vec{\phi}^i = \vec{0}, \quad i = 1, \dots, N_{final} \quad (2.36)$$

$$M\vec{\phi}^i = \vec{F}(\vec{U}^{i-1}) + \beta M(\vec{U}^i - \vec{U}^{i-1}), \quad i = 1, \dots, N_{final} \quad (2.37)$$

$$\vec{U}^0 = \vec{u}_0, \quad M\vec{\phi}^0 = \vec{F}(\vec{U}^0). \quad (2.38)$$

Remarque 2.3 Dans le cas $\beta = 0$, nous retrouvons le schéma d'Euler progressif qui a le désavantage d'être conditionnellement stable avec une condition de stabilité liant le pas de temps τ au pas d'espace h par une relation du type $\frac{\tau}{h^2} \leq c$, où c est une constante. Ceci est très pénalisant dans le cas de maillages fins. Dans ce travail, on montrera que si β est bien choisi alors le schéma proposé est inconditionnellement stable et qu'il comporte l'avantage sur le schéma d'Euler rétrograde de ne pas nécessiter la résolution d'un système non linéaire à chaque pas de temps.

2.2.2 Un résultat de stabilité

Le but de ce paragraphe est de montrer que le schéma proposé est stable. Avant d'énoncer ce résultat, il est nécessaire d'introduire le nombre positif κ qui vérifie la relation

$$\|\bar{x}\|_M^2 \leq \kappa \|M\bar{x}\|_{A^{-1}}^2, \quad \forall \bar{x} \in \mathbb{R}^{2N}. \quad (2.39)$$

Notons que cette quantité dépend de la finesse du maillage. Typiquement, en dimension 2, κ se comportera comme h^{-2} . Ceci étant dit, la stabilité du schéma proposé est la conséquence du

Théorème 2.2 Pour tout $\varepsilon > 0$ et pour tout $\alpha \in [0, 1]$, il existe une constante c dépendant uniquement de T_{final} , $\|\bar{u}_0\|_M$, ω et β telle que si

$$\left(\frac{\omega}{2} - \beta(1 - \varepsilon)\right) \kappa \tau \leq \alpha \quad (2.40)$$

les suites $\{\bar{U}^i\}$ et $\{\bar{\phi}^i\}$ solutions du problème 2.3 satisfont l'inégalité

$$\max_{0 \leq i \leq N_{final}} \|\bar{F}(\bar{U}^i)\|_{M^{-1}}^2 + \sum_{i=0}^{N_{final}-1} \|\bar{U}^{i+1} - \bar{U}^i\|_M^2 + \tau \sum_{i=0}^{N_{final}-1} \|\bar{\phi}^{i+1}\|_A^2 \leq c \quad (2.41)$$

Preuve:

La preuve de ce théorème se trouve dans [Boi98]. Nous reproduisons une adaptation de celle-ci dans le cadre de notre problème afin de faciliter le travail du lecteur. En multipliant (2.36) par $\bar{\phi}^{i,T}$, on obtient

$$\bar{\phi}^{i,T} M(\bar{U}^i - \bar{U}^{i-1}) = -\tau \|\bar{\phi}^i\|_A^2. \quad (2.42)$$

Or, en utilisant encore une fois l'équation (2.36), on remarque que $\bar{\phi}^i = -\tau^{-1} A^{-1} M(\bar{U}^i - \bar{U}^{i-1})$. En introduisant cette relation dans le membre de gauche de (2.42), il vient

$$\|M(\bar{U}^i - \bar{U}^{i-1})\|_{A^{-1}}^2 = \tau^2 \|\bar{\phi}^i\|_A^2. \quad (2.43)$$

Ceci étant fait, on remplace $\bar{\phi}^i$ par son expression donnée par (2.37) dans le membre de gauche de (2.42), il vient

$$\bar{F}(\bar{U}^{i-1})^T(\bar{U}^i - \bar{U}^{i-1}) + \beta \|\bar{U}^i - \bar{U}^{i-1}\|_M^2 + \tau \|\bar{\phi}^i\|_A^2 = 0. \quad (2.44)$$

Le lemme 2.1 nous permet de minorer le premier terme du membre de gauche, ainsi on obtient

$$\sigma(\bar{U}^i) - \sigma(\bar{U}^{i-1}) + \left(\beta - \frac{\omega}{2}\right) \|\bar{U}^i - \bar{U}^{i-1}\|_M^2 + \tau \|\bar{\phi}^i\|_A^2 \leq 0. \quad (2.45)$$

À ce stade, il est important d'introduire deux paramètres α et ε qui feront apparaître la condition de stabilité et nous permettront de conclure; nous réécrivons donc (2.45)

$$\begin{aligned} \sigma(\bar{U}^i) - \sigma(\bar{U}^{i-1}) + \beta\varepsilon \|\bar{U}^i - \bar{U}^{i-1}\|_M^2 + \left(\beta(1-\varepsilon) - \frac{\omega}{2}\right) \|\bar{U}^i - \bar{U}^{i-1}\|_M^2 \\ + \tau\alpha \|\bar{\phi}^i\|_A^2 + (1-\alpha)\tau \|\bar{\phi}^i\|_A^2 \leq 0. \end{aligned} \quad (2.46)$$

Nous pouvons encore remplacer $\tau\alpha \|\bar{\phi}^i\|_A^2$ en utilisant (2.43), ainsi

$$\tau\alpha \|\bar{\phi}^i\|_A^2 = \frac{\alpha}{\tau} \|M(\bar{U}^i - \bar{U}^{i-1})\|_{A^{-1}}^2. \quad (2.47)$$

En utilisant encore la relation (2.39), il vient $\tau\alpha \|\bar{\phi}^i\|_A^2 \geq \frac{\alpha}{\kappa\tau} \|\bar{U}^i - \bar{U}^{i-1}\|_M^2$. En substituant cette inégalité dans (2.46), on obtient

$$\sigma(\bar{U}^i) - \sigma(\bar{U}^{i-1}) + \beta\varepsilon \|\bar{U}^i - \bar{U}^{i-1}\|_M^2 + \left[\beta(1-\varepsilon) - \frac{\omega}{2} + \frac{\alpha}{\kappa\tau}\right] \|\bar{U}^i - \bar{U}^{i-1}\|_M^2 + (1-\alpha)\tau \|\bar{\phi}^i\|_A^2 \leq 0. \quad (2.48)$$

La condition de stabilité (2.40) nous permet d'éliminer le quatrième terme de cette dernière équation, ainsi

$$\sigma(\bar{U}^i) - \sigma(\bar{U}^{i-1}) + \beta\varepsilon \|\bar{U}^i - \bar{U}^{i-1}\|_M^2 + (1-\alpha)\tau \|\bar{\phi}^i\|_A^2 \leq 0. \quad (2.49)$$

En sommant (2.49) pour $i = 1, \dots, j$, il vient

$$\sigma(\bar{U}^j) + \beta\varepsilon \sum_{i=0}^{j-1} \|\bar{U}^{i+1} - \bar{U}^i\|_M^2 + (1-\alpha)\tau \sum_{i=0}^{j-1} \|\bar{\phi}^{i+1}\|_A^2 \leq \frac{\omega}{2} \|\bar{U}^0\|_M^2, \quad (2.50)$$

où nous avons utilisé la relation $\sigma(\bar{U}^0) \leq \frac{\omega}{2} \|\bar{U}^0\|_M^2$, conséquence du point a) du lemme 2.1. En minorant encore $\sigma(\bar{U}^j)$ grâce à ce même lemme, nous pouvons écrire $\sigma(\bar{U}^j) \geq \frac{1}{2\omega} \|\bar{F}(\bar{U}^j)\|_{M^{-1}}^2$, ainsi le théorème est prouvé si l'on pose

$$c = \max \left\{ 2\omega, \beta^{-1}\varepsilon^{-1}, \frac{1}{1-\alpha} \right\} \frac{\omega}{2} \|\bar{U}^0\|_M^2. \quad \blacksquare \quad (2.51)$$

Remarque 2.4 Nous terminons ce paragraphe par une brève interprétation de l'inégalité (2.40). Commençons par remarquer que dans le cas $\beta = 0$ (Euler explicite), on retrouve une condition de stabilité liant le pas d'espace au pas de temps de type Fourier. En effet, dans ce cas (2.40) s'écrit $\tau \leq \frac{2\alpha}{\kappa\omega}$, or κ se comporte en h^{-2} . Le réel intérêt du schéma proposé dans ce travail provient du fait que dans le cas où l'on choisit $\beta \geq \frac{\omega}{2(1-\varepsilon)}$, la condition (2.40) est satisfaite quelque soit le pas de temps τ , indépendamment de la discrétisation en espace. Nous avons donc construit un schéma en temps qui, pour un paramètre β bien choisi ne comporte plus de condition de stabilité. La question de la convergence de ce schéma fait l'objet du paragraphe suivant.

2.2.3 Un résultat de convergence

Dans ce paragraphe, nous donnons un résultat de convergence du schéma en temps utilisé. Ce résultat provient de la comparaison de la solution $\vec{u}, \vec{\phi}$ du problème semi-discrétisé (problème 2.2) et de la solution $\{\vec{U}^i\}, \{\vec{\phi}^i\}, i = 0, 1, \dots, N_{final}$ du problème entièrement discrétisé (problème 2.3). Nous définissons donc les quantités

$$\vec{e}_u(t) = \vec{U}^i - \vec{u}(t), \quad t \in (t_{i-1}, t_i], i = 1, 2, \dots, N_{final} \quad \text{et} \quad (2.52)$$

$$\vec{e}_\phi(t) = \vec{\phi}^i - \vec{\phi}(t), \quad t \in (t_{i-1}, t_i], i = 1, 2, \dots, N_{final}. \quad (2.53)$$

Par convention, on pose $\vec{e}_u(0) = \vec{e}_\phi(0) = \vec{0}$. Le but est alors de montrer que les deux quantités $\max_{0 \leq i \leq N_{final}} \|M\vec{e}_u(t_i)\|_{A^{-1}}$ et $\|M\vec{e}_\phi\|_{L^2_{M^{-1}}(0, T_{final})}$ sont d'ordre τ^ν avec $\nu > 0$. Ce résultat sera énoncé sous forme de théorème. Avant cela, nous rappelons un lemme établi par Boillat dans [Boi98].

Lemme 2.2 *Les quantités \vec{e}_u et \vec{e}_ϕ satisfont l'inégalité*

$$\int_{t_{i-1}}^{t_i} \vec{e}_\phi(s)^T M \vec{e}_u(s) ds \geq \frac{1}{2\gamma_1} \|M\vec{e}_\phi\|_{L^2_{M^{-1}}(t_i)}^2 + \frac{\beta}{2} \tau \left(\|\vec{U}^i\|_M^2 - \|\vec{U}^{i-1}\|_M^2 \right) - \quad (2.54)$$

$$\frac{\beta}{2} \tau^{1/2} \left(\|\vec{u}\|_{L^2_M(t_i)}^2 + \frac{1}{2} \|\vec{U}^i - \vec{U}^{i-1}\|_M^2 \right) - \gamma_2 \tau \|\vec{U}^i - \vec{U}^{i-1}\|_M^2, \quad i = 1, 2, \dots, N_{final},$$

où

$$\gamma_1 = \begin{cases} \beta & \text{si} \\ \omega & \text{sinon,} \end{cases} \quad \beta > \frac{\omega}{2}, \quad \text{et où} \quad \gamma_2 = \begin{cases} 0 & \text{si} \\ \omega - 2\beta & \text{sinon} \end{cases} \quad \beta > \frac{\omega}{2}. \quad (2.55)$$

Nous sommes maintenant à même d'énoncer le résultat de convergence pour le schéma en temps utilisé.

Théorème 2.3 *Il existe une constante c ne dépendant que de $T_{final}, \|\vec{u}_0\|_M, \omega$ et β telle que si la condition de stabilité (2.40) est satisfaite alors on a l'estimation*

$$\max_{0 \leq i \leq N_{final}} \|M\vec{e}_u(t_i)\|_{A^{-1}}^2 + \|M\vec{e}_\phi\|_{L^2_{M^{-1}}(0, T_{final})}^2 \leq c\tau^\nu, \quad (2.56)$$

avec $\nu = 1/2$ si $\beta \neq 0$ et $\nu = 1$ si $\beta = 0$.

Preuve:

La preuve de ce théorème se trouve dans [Boi98]. Nous reproduisons une adaptation de celle-ci dans le cadre de notre problème afin de faciliter le travail du lecteur. Soit $i \geq 1$ fixé, en intégrant l'équation (2.17) sur l'intervalle $[t_{i-1}, t_i]$, on obtient

$$M [\vec{u}(t_i) - \vec{u}(t_{i-1})] + A \int_{t_{i-1}}^{t_i} \vec{\phi}(s) ds = \vec{0}. \quad (2.57)$$

En soustrayant (2.36) de cette dernière équation, il vient

$$M [\vec{e}_u(t_i) - \vec{e}_u(t_{i-1})] + A \int_{t_{i-1}}^{t_i} \vec{e}_\phi(s) ds = \vec{0}. \quad (2.58)$$

On multiplie cette équation par $2\bar{e}_u(t_i)^T M A^{-1}$, ainsi

$$2\|M\bar{e}_u(t_i)\|_{A^{-1}}^2 - 2[M\bar{e}_u(t_i)]^T A^{-1} M \bar{e}_u(t_{i-1}) + 2 \int_{t_{i-1}}^{t_i} \bar{e}_\phi(s)^T M \bar{e}_u(t_i) ds = 0. \quad (2.59)$$

A ce stade, on utilise l'inégalité

$$2\|\bar{x}\|_{A^{-1}}^2 - 2\bar{y}^T A^{-1} \bar{x} \geq \|\bar{x}\|_{A^{-1}}^2 - \|\bar{y}\|_{A^{-1}}^2, \quad \forall \bar{x}, \bar{y} \in \mathbb{R}^{2N}, \quad (2.60)$$

pour minorer les deux premiers termes du membre de gauche de (2.59). On obtient alors

$$\|M\bar{e}_u(t_i)\|_{A^{-1}}^2 - \|M\bar{e}_u(t_{i-1})\|_{A^{-1}}^2 + 2 \int_{t_{i-1}}^{t_i} \bar{e}_\phi(s)^T M \bar{e}_u(t_i) ds \leq 0. \quad (2.61)$$

A partir de cette inégalité, nous allons procéder en deux étapes. La première étape consistera à minorer le dernier terme du membre de gauche en utilisant le lemme 2.2 et la seconde à utiliser les résultats de stabilités pour conclure.

Première étape

On réécrit le terme à minorer de la façon suivante

$$2 \int_{t_{i-1}}^{t_i} \bar{e}_\phi(s)^T M \bar{e}_u(t_i) ds = 2 \int_{t_{i-1}}^{t_i} \bar{e}_\phi(s)^T M \bar{e}_u(s) ds + 2 \int_{t_{i-1}}^{t_i} \bar{e}_\phi(s)^T M (\bar{e}_u(t_i) - \bar{e}_u(s)) ds. \quad (2.62)$$

Le premier terme du membre de droite est exactement celui qui est minoré par le lemme 2.2. Ainsi il ne reste qu'à minorer le second terme du membre de droite. Pour ce faire, commençons par remarquer que $\bar{e}_u(t_i) - \bar{e}_u(s) = \bar{u}(s) - \bar{u}(t_i)$, $\forall s \in (t_{i-1}, t_i]$. Ainsi

$$2 \int_{t_{i-1}}^{t_i} \bar{e}_\phi(s)^T M (\bar{e}_u(t_i) - \bar{e}_u(s)) ds = -2 \int_{t_{i-1}}^{t_i} ds \int_s^{t_i} \bar{e}_\phi(s)^T M \dot{\bar{u}}(s') ds'. \quad (2.63)$$

En utilisant les inégalités de Cauchy-Schwarz et Young, il vient

$$2 \int_{t_{i-1}}^{t_i} \bar{e}_\phi(s)^T M (\bar{e}_u(t_i) - \bar{e}_u(s)) ds \geq - \int_{t_{i-1}}^{t_i} ds \int_s^{t_i} ds' \left[\|\bar{e}_\phi(s)\|_A^2 + \|M\dot{\bar{u}}(s')\|_{A^{-1}}^2 \right] \geq \quad (2.64)$$

$$-\tau \left(\|\bar{e}_\phi\|_{L_A^2(I_i)} + \|M\dot{\bar{u}}\|_{L_{A^{-1}}^2(I_i)} \right),$$

où $I_i = (t_{i-1}, t_i)$ et où la dernière inégalité a été obtenue en étendant les bornes de la seconde intégrale. En combinant le résultat du lemme 2.2 avec (2.62) et (2.64), (2.61) devient

$$\|M\bar{e}_u(t_i)\|_{A^{-1}}^2 + \beta\tau \|\bar{U}^i\|_M^2 + \frac{1}{\gamma_1} \|M\bar{e}_\phi\|_{L_{M^{-1}}^2(I_i)}^2 \leq \|M\bar{e}_u(t_{i-1})\|_{A^{-1}}^2 + \tau \left(\|\bar{e}_\phi\|_{L_A^2(I_i)} + \|M\dot{\bar{u}}\|_{L_{A^{-1}}^2(I_i)} \right) + \beta\tau \|\bar{U}^{i-1}\|_M^2 + \beta\tau^{1/2} \left(\|\bar{u}\|_{L_M^2(I_i)} + \|\bar{U}^i - \bar{U}^{i-1}\|_M^2 \right) + 2\gamma_2\tau \|\bar{U}^i - \bar{U}^{i-1}\|_M^2. \quad (2.65)$$

Seconde étape

Soit $j \geq 1$, en sommant l'inégalité ci-dessus pour $i = 1, \dots, j$, il vient

$$\begin{aligned} \|M\bar{e}_u(t_j)\|_{\mathcal{A}^{j-1}}^2 + \beta\tau\|\bar{U}^j\|_{\mathcal{M}}^2 + \frac{1}{\gamma_1}\sum_{i=1}^j\|M\bar{e}_\phi\|_{L_{\mathcal{M}^{-1}}^2(I_i)}^2 &\leq \beta\tau\|\bar{U}^0\|_{\mathcal{M}}^2 + \tau\sum_{i=1}^j\left(\|\bar{e}_\phi\|_{L_{\mathcal{A}}^2(I_i)} + \|M\bar{u}\|_{L_{\mathcal{A}^{-1}}^2(I_i)}\right) \\ &+ \beta\tau^{1/2}\sum_{i=1}^j\left(\|\bar{u}\|_{L_{\mathcal{M}}^2(I_i)} + \|\bar{U}^i - \bar{U}^{i-1}\|_{\mathcal{M}}^2\right) + 2\gamma_2\tau\sum_{i=1}^j\|\bar{U}^i - \bar{U}^{i-1}\|_{\mathcal{M}}^2. \end{aligned} \quad (2.66)$$

Pour conclure cette preuve, il reste à utiliser les théorèmes de stabilités qui précèdent. En effet, le théorème 2.1 nous permet de majorer

$\|M\bar{u}\|_{L_{\mathcal{A}^{-1}}^2(0,T_j,mat)}$ et $\|\bar{u}\|_{L_{\mathcal{M}}^2(0,T_j,mat)}$ par une constante. Le théorème 2.2, quant à lui nous permet de majorer $\sum_{i=1}^j\|\bar{U}^i - \bar{U}^{i-1}\|_{\mathcal{M}}^2$. Il reste encore à majorer $\|\bar{e}_\phi\|_{L_{\mathcal{A}}^2(0,T_j,mat)}$. Pour ce faire, la définition de \bar{e}_ϕ permet d'écrire

$$\|\bar{e}_\phi(s)\|_{\mathcal{A}}^2 \leq 2\|\bar{\phi}^i\|_{\mathcal{A}}^2 + 2\|\bar{\phi}(s)\|_{\mathcal{A}}^2. \quad (2.67)$$

En intégrant cette équation sur l'intervalle I_i et en sommant pour $i = 1, \dots, j$, il vient

$$\|\bar{e}_\phi\|_{L_{\mathcal{A}}^2(0,t_j)}^2 \leq 2\tau\sum_{i=1}^j\|\bar{\phi}^i\|_{\mathcal{A}}^2 + 2\|\bar{\phi}\|_{L_{\mathcal{A}}^2(0,t_j)}^2. \quad (2.68)$$

Le membre de droite de cette dernière équation peut être facilement majoré par une constante, grâce aux théorèmes 2.1 et 2.2. Ainsi le théorème est établi. ■

3 Expérimentations numériques

Cette section est divisée en trois parties. Dans la première partie, nous définirons un cas test particulier afin de mettre en évidence les propriétés de convergence du schéma en temps pour différentes valeurs du paramètre de stabilisation β . Dans la seconde partie, nous montrerons qu'un des principaux avantages du schéma de Chernoff est de ne plus nécessiter de condition de stabilité lorsque le paramètre β est convenablement choisi. Finalement, dans la dernière partie, nous reviendrons aux considérations physiques développées dans la section 2 du chapitre 1. Nous montrerons que les états d'équilibre calculés numériquement sont liés au diagramme de phase de l'alliage.

Précisons encore que, dans toute cette section, nous allons utiliser une matrice de diffusion L égale à l'identité. Ce choix a l'avantage de faciliter les calculs numériques tout en permettant de présenter des considérations physiques concernant les solutions obtenues.

3.1 Résultats de convergence

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à la convergence du schéma en temps (schéma de type Chernoff) pour différentes valeurs du paramètre β . Pour ce faire,

nous partons du problème de la solidification (problème 1.1) posé dans le carré unité $[0, 1] \times [0, 1]$. La discrétisation spatiale du problème 2.1 utilise un maillage obtenu en divisant le domaine de calcul en 21×21 carrés de même taille et en coupant ces carrés selon une diagonale (la même pour tout les carrés). Nous pouvons ainsi calculer la matrice de masse $M \in M_N(\mathbb{R})$ et la matrice de rigidité $A \in M_N(\mathbb{R})$ où la dimension est $N = 21^2$. Nous nous concentrons enfin sur le problème d'évolution semi-discrétisé jusqu'au temps $T_{final} = 4s$. Il consiste à trouver $\vec{u} \in C^1([0, T_{final}]; \mathbb{R}^N)$ et $\vec{\phi} \in C^0([0, T_{final}]; \mathbb{R}^N)$ telles que

$$M\ddot{\vec{u}}(t) + A\vec{\phi}(t) = \vec{f}(t), \quad t \in [0, T_{final}], \quad (2.69)$$

$$M\vec{\phi}(t) = \vec{F}(\vec{u}(t)), \quad t \in [0, T_{final}], \quad (2.70)$$

$$\vec{u}(0) = \vec{u}_0. \quad (2.71)$$

Les équations ci-dessus ne correspondent pas tout à fait au problème semi-discrétisé obtenu au chapitre 1 dans la section 2.1 (voir problème 2.2). En effet, pour rendre possible le calcul de la solution exacte du système ci-dessus, nous avons ajouté un second membre $\vec{f} \in C^0([0, T_{final}]; \mathbb{R}^N)$ dans la première relation. Ce second membre est construit de la façon suivante. Nous introduisons d'abord

$$g(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } r \geq 0.4 \\ \exp(-\frac{1}{1-(\frac{1}{0.4})^2}r) & \text{sinon.} \end{cases} \quad (2.72)$$

Nous choisissons ensuite une fonction

$$h \in C^1([0, T_{final}], \mathbb{R}) \quad (2.73)$$

et nous définissons l'application $\vec{u}^e \in C^1([0, T_{final}], \mathbb{R}^N)$ par les relations

$$u_{2i-1}^e(t) = \beta_1 h(t)g(r_i) + \alpha_1, \quad u_{2i}^e(t) = \beta_2 h(t)g(r_i) + \alpha_2, \quad i = 1, 2 \dots N, \quad (2.74)$$

où $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2 \in \mathbb{R}$ et où r_i désigne la distance du noeud P_i au centre $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ du carré unité, $i = 1 \dots N$. On pose alors

$$\vec{f}(t) = M\ddot{\vec{u}}^e(t) + AM^{-1}\vec{F}(\vec{u}^e(t)), \quad t \in [0, T_{final}]. \quad (2.75)$$

La solution exacte des équations (2.69), (2.70) et (2.71) est ainsi

$$\vec{u}(t) = \vec{u}^e(t), \quad \vec{\phi}(t) = M^{-1}\vec{F}(\vec{u}^e(t)), \quad t \in [0, T_{final}].$$

Le test de convergence consiste alors à résoudre numériquement ces équations en appliquant le schéma de Chernoff. On obtient ainsi une approximation $\vec{U}^{N, T_{final}}$ de la solution exacte $\vec{u}^e(T_{final})$ au temps final T_{final} et on représente graphiquement (dans un diagramme log-log) la valeur de l'erreur:

$$\text{Erreur} = \|\vec{u}^e(T_{final}) - \vec{U}^{N, T_{final}}\|_M$$

en fonction du pas de temps τ . Nous répéterons ce test en prenant différentes valeurs du paramètre de stabilisation β et en changeant aussi la fonction h (cf. (2.73)).

- Le premier test que nous effectuons correspond au choix d'une fonction h linéaire:

$$h(t) = 1 - at.$$

La mesure de l'erreur, pour différents paramètres β , a donné les résultats suivants

τ	Erreur
$2.5 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{-14}$
$1.25 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-14}$

FIG. 2.1 - Erreur dans le cas linéaire pour $\beta = 0.0$

Notons que pour des pas de temps supérieurs à $4.0 \cdot 10^{-3}$ le schéma n'est plus stable.

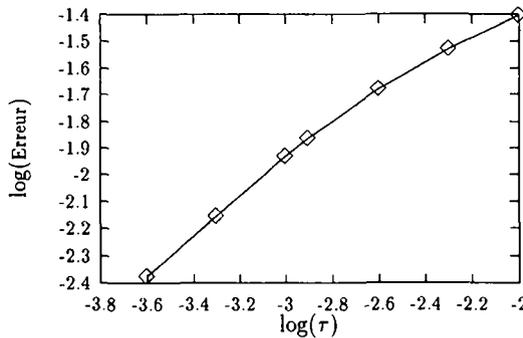


FIG. 2.2 - Convergence dans le cas linéaire pour $\beta = 1.0$

Ce premier test nous permet de constater plusieurs éléments intéressants concernant le schéma de Chernoff. Nous pouvons observer que, dans le cas $\beta = 0$, le schéma intègre exactement les équations (2.69), (2.70) et (2.71) (à la précision machine près) dès que la condition de stabilité,

$$\tau < 4.0 \times 10^{-3}, \quad (2.76)$$

est vérifiée. Cela s'explique par le fait que le schéma de Chernoff se ramène, lorsque $\beta = 0$, au schéma d'Euler explicite dont l'une des propriétés est d'être exact pour les équations différentielles ordinaires dont la solution dépend linéairement du temps. Lorsque le paramètre de stabilisation n'est pas nul, le schéma de Chernoff ne réussit plus à intégrer exactement le système différentiel. Par contre, la figure 2.2 montre qu'avec $\beta = 1.0$, il y a bien convergence de la solution numérique vers la solution

exacte. L'ordre de convergence ν peut être approximé en calculant la pente de la courbe représentant le logarithme de l'erreur en fonction du logarithme du pas de temps. On obtient

$$\nu \simeq 0.735.$$

- Dans le second cas test, nous choisissons une dépendance *exponentielle* en temps,

$$h(t) = 1 - ae^{-t}.$$

Pour le choix $\beta = 0$ (Euler explicite), le test de convergence donne les résultats suivants

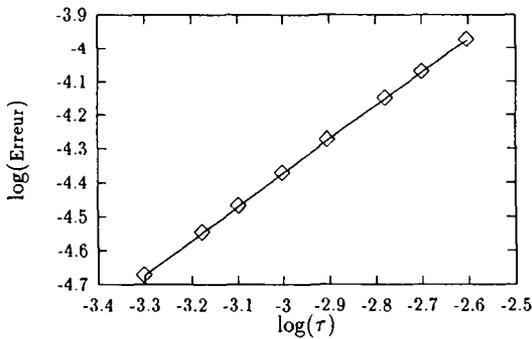


FIG. 2.3 - Convergence dans le cas non-linéaire pour $\beta = 0.0$

Ils indiquent un ordre de convergence $\nu \simeq 1$ pour autant que la condition de stabilité (2.76) soit respectée. Dans le cas où le paramètre de stabilisation β est choisi égal à 1.0, on obtient que

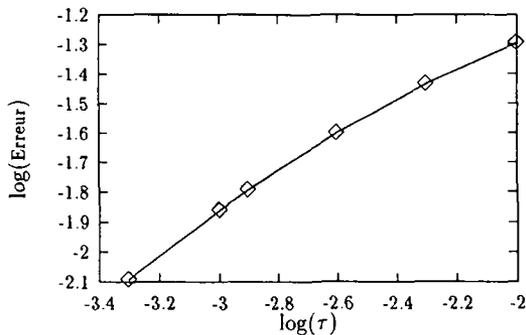


FIG. 2.4 - Convergence dans le cas non-linéaire pour $\beta = 1.0$

L'ordre de convergence approximatif est cette fois de $\nu \simeq 0.75$.

3.2 L'intérêt du schéma de Chernoff par rapport à celui d'Euler explicite

Le but de cette section est de montrer qu'il est possible d'obtenir de bons résultats en employant le schéma de Chernoff stabilisé ($\beta > 0$) avec des pas de temps pour lesquels sa version non stabilisée (i.e la méthode d'Euler explicite) ou certaines méthodes de type Runge-Kutta seraient *instables*.

Pour illustrer ce propos, nous choisissons un problème de solidification dans le carré unité $\Omega = [0, 1] \times [0, 1]$ avec une condition initiale

$$e_0(\vec{x}) = \begin{cases} 0.8 + 1.6e^{-(1-\frac{x^2+y^2}{2})^{-1}} & \text{si } x^2 + y^2 \leq 0.4 \\ 0.8 & \text{sinon} \end{cases} \quad (2.77)$$

$$c_0(\vec{x}) = 0.3,$$

qui est motivée par un intérêt physique discuté dans la section suivante. On discrétise Ω à l'aide d'un maillage construit comme dans la section précédente mais comportant, cette fois-ci, 41×41 carrés de même taille. On appelle \vec{u}^* la solution exacte du problème semi-discrétisé en espace et on cherche une approximation de la valeur de \vec{u}^* au temps $T_{final} = 4s$ en appliquant le schéma de Chernoff avec un pas de temps qui ne respecte pas la condition de stabilité du schéma d'Euler explicite. Dans notre cas, cette condition de stabilité s'écrit

$$\tau < 2.5 \times 10^{-3}s.$$

On choisit donc

$$\tau = 0.02s$$

ce qui conduit à effectuer 200 itérations pour atteindre T_{final} . Il est évidemment impossible de comparer directement $\vec{u}(T_{final})$ à son approximation \vec{U}_{final} . En effet, contrairement à ce qui se passait à la section précédente, \vec{u} est inconnue car nous n'avons pas ajouté de terme source à l'équation d'évolution. On compense cette lacune en comparant \vec{U}_{final} à l'approximation \vec{U}_{final}^* de $\vec{u}(T_{final})$ obtenue en utilisant la méthode d'Euler explicite avec un pas de temps $\tau = 4 \times 10^{-5}$ qui est très petit. Dans le tableau ci-dessous, on reporte l'erreur en norme L^2 discrète,

$$\text{Erreur} = \|\vec{U}_{final}^* - \vec{U}_{final}\|_M,$$

pour différentes valeurs du paramètre $\beta > 0$.

β	Erreur
0.5	$2.118668526 \cdot 10^{-2}$
1.0	$2.371315393 \cdot 10^{-2}$
2.0	$2.611937938 \cdot 10^{-2}$
4.0	$3.560912792 \cdot 10^{-2}$
8.0	$7.160978283 \cdot 10^{-2}$
10.0	$8.816632920 \cdot 10^{-2}$

Comme prévu, le schéma de Chernoff stabilisé garantit une erreur assez faible (de l'ordre de 2%) avec un pas de temps 10 fois supérieur à la limite autorisée pour la méthode explicite.

Notons encore que l'erreur augmente avec la valeur de β . Le choix du paramètre de stabilisation doit donc être optimisée. Il convient de choisir la plus petite valeur qui garantisse la stabilité inconditionnelle du schéma.

Mentionnons finalement que la méthode de Chernoff stabilisée trouverait sa pleine justification dans les situations où on utilise, en espace, une stratégie de maillage adaptatif. Nous n'aurions pas besoin, dans ce cas, de modifier les valeurs du pas de temps en fonction du type des discrétisations spatiales proposées (voir remarque 2.4).

3.3 Discussions physiques sur un résultat numérique

Nous reprenons le problème physique utilisé à la section précédente. Si on laisse évoluer le système très longtemps, on sait que son état va tendre vers un état stationnaire. Cette propriété est conservée par la solution \vec{u} du problème semi-discrétisé en espace. Il existe un vecteur $\vec{u}^\infty \in \mathbb{R}^N$ tel que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \vec{u}(t) = \vec{u}^\infty. \quad (2.78)$$

Si on appelle $\vec{\phi}^\infty$ le potentiel thermodynamique qui correspond à l'état \vec{u}^∞ ,

$$M\vec{\phi}^\infty = \vec{F}(\vec{u}^\infty),$$

on peut déduire de (2.78) et de l'équation d'évolution

$$\begin{aligned} \dot{\vec{u}}(t) + A\vec{\phi}(t) &= 0, \quad t > 0, \\ M\dot{\vec{\phi}}(t) &= \vec{F}(\vec{u}(t)), \quad t > 0, \end{aligned}$$

qu'on a nécessairement

$$A\vec{\phi}^\infty = 0. \quad (2.79)$$

La structure de la matrice de rigidité A (correspondant à la condition de frontières isolées) permet de tirer de (2.79) qu'il existe une valeur $T^\infty > 0$ de la température et une valeur $\mu^\infty \in \mathbb{R}$ du potentiel chimique telles que

$$\phi_{2i-1}^\infty = T^\infty \quad \text{et} \quad \phi_{2i}^\infty = \mu^\infty, \quad i = 1 \dots N.$$

Le but de cette section est de montrer que le phénomène décrit ci-dessus peut être mis en évidence numériquement grâce au schéma de Chernoff stabilisé. On choisit donc un pas de temps τ et on calcule la suite d'approximations $\{\vec{U}^n\}_{n>0}$ des valeurs que la solution exacte du problème semi-discrétisé prend aux temps $\{n\tau\}_{n>0}$. On s'aperçoit qu'il existe effectivement un état stationnaire numérique $\vec{U}^\infty \in \mathbb{R}^N$ tel que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \vec{U}^n = \vec{U}^\infty. \quad (2.80)$$

Dans la figure 2.5, nous avons placé, dans le diagramme de phase en énergie (voir paragraphe 2.2.5 du chapitre 1), les couples densité d'énergie-concentration

$$(\vec{U}_{2i-1}^\infty, \vec{U}_{2i}^\infty)$$

correspondant à chacun des N noeuds P_i du maillage.

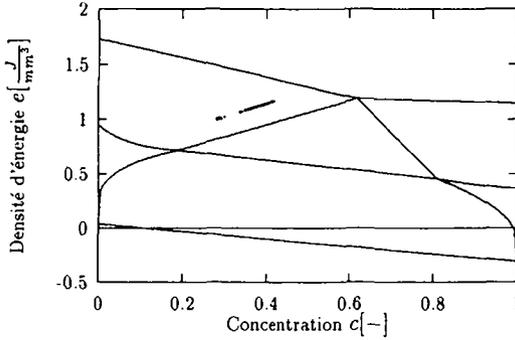


FIG. 2.5 - état d'équilibre et diagramme de phase

Nous remarquons sur ce diagramme que l'état d'équilibre n'est pas homogène. Cependant tous les couples $(\bar{U}_{2i-1}^{N_{final}}, \bar{U}_{2i}^{N_{final}})$ sont alignés sur une droite. Cette droite est à la fois une isoaleur de la température et du potentiel chimique (de telles courbes existent car l'entropie du système n'est pas strictement concave).

Nous terminons par une dernière remarque concernant la conservation de l'énergie et de la masse. Compte tenu de (2.77), la valeur moyenne de l'énergie dans l'état initial est de 1.011952, tandis que la concentration moyenne vaut 0.3. Nous retrouvons des valeurs identiques à la précision de la machine dans l'état final.

Chapitre 3

Résolution numérique du problème en champ de phase

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux méthodes numériques utilisées pour résoudre les problèmes 1.2 et 1.3 énoncés dans le chapitre 1. Dans une première section, nous construirons un problème faible à partir des équations modélisant la solidification dans le cadre d'un modèle de champ de phase et nous expliciterons les méthodes numériques programmées. Ce travail sera présenté dans le cas du modèle isotrope uniquement (voir problème 1.2). En particulier, nous exposerons dans cette première section une stratégie de maillage adaptatif mise au point dans le cadre de ce travail. La seconde section sera consacrée à la validation des méthodes numériques. Nous exposerons plusieurs résultats de convergences et des tests nous permettant de valider la stratégie d'adaptation de maillages. Dans la dernière section, nous présenterons des tests physiques basés sur le modèle anisotrope présenté dans la section 3 du premier chapitre. Ces résultats seront comparés avec des grandeurs physiques connues et permettront ainsi de valider la modélisation et les méthodes numériques utilisées.

1 Problème faible et méthodes numériques

Dans cette section, nous commençons par construire un problème faible à partir du problème 1.2 énoncé dans le paragraphe 3.3.3 du premier chapitre. Nous explicitons ensuite les différentes techniques utilisées pour résoudre numériquement ce problème. Plus précisément, nous exposons la discrétisation en espace (éléments finis \mathbf{F}_1) et la discrétisation en temps (schéma semi-implicite) et nous présentons une stratégie de maillage adaptatif basée sur un estimateur d'erreurs ad-hoc.

1.1 Le problème faible

Supposons que ϕ et c soient des solutions régulières du problème 1.2 et multiplions l'équation (1) de ce problème par une fonction $v \in H^1(\Omega)$ et l'équation (2) de ce problème par une fonction $w \in H^1(\Omega)$. Après intégration des deux équations obtenues et en utilisant le théorème de Green nous obtenons

$$\int_{\Omega} \frac{\partial \phi}{\partial t} v dx + M_{\phi} \varepsilon^2 \int_{\Omega} \nabla \phi \cdot \nabla v dx = \frac{M_{\phi}}{T} \int_{\Omega} (F_1(\phi) + c F_2(\phi)) v dx \quad \text{et} \quad (3.1)$$

$$\int_{\Omega} \frac{\partial c}{\partial t} w dx + \int_{\Omega} \left[D_1(\phi)(\nabla c - \frac{c(1-c)}{RT\rho} F_2(\phi)\nabla\phi) \right] \nabla w dx = 0. \quad (3.2)$$

Remarquons que les termes de bord sont nuls en raison des conditions aux limites (3) et (4) du problème 1.2. Notons également que les grandeurs T et ρ sont des constantes dans ces équations. Nous avons d'ailleurs simplifié les notations en omettant l'argument T dans les fonctions F_1 et F_2 , la température étant homogène et constante. Finalement, il faut également noter que M_ϕ est indépendant de ϕ et de c , en accord avec l'équation (1.114) obtenue dans le paragraphe 3.3.3 du chapitre 1. Les équations ci-dessus nous permettent de formuler le problème faible suivant

Problème 3.1 *Trouver ϕ et c dans $L^2((0, T_{final}); H^1(\Omega)) \cap H^1((0, T_{final}); L^2(\Omega))$ tels que*

$$\int_{\Omega} \frac{\partial \phi}{\partial t} v dx + M_\phi \varepsilon^2 \int_{\Omega} \nabla \phi \cdot \nabla v dx = \frac{M_\phi}{T} \int_{\Omega} (F_1(\phi) + cF_2(\phi)) v dx, \quad \forall v \in H^1(\Omega), \quad (3.3)$$

$$\int_{\Omega} \frac{\partial c}{\partial t} w dx + \int_{\Omega} \left[D_1(\phi)(\nabla c - \frac{c(1-c)}{RT\rho} F_2(\phi)\nabla\phi) \right] \nabla w dx = 0, \quad \forall w \in H^1(\Omega), \quad (3.4)$$

$$\text{avec } \phi(x, 0) = \phi_0(x) \quad \text{et} \quad c(x, 0) = c_0(x). \quad (3.5)$$

Ce problème nous permettra d'expliciter, dans les sections suivantes, les méthodes numériques utilisées dans le cadre de ce travail. Des études théoriques concernant le problème 3.1 ont été effectuées par J. Rappaz et J.F. Scheid dans [RS]. Les auteurs montrent dans leur article que, sous certaines hypothèses sur F_1, F_2, D_1 et D_2 , satisfaites par le modèle isotrope du chapitre 1, et pour des données initiales ϕ_0, c_0 suffisamment régulières, le problème 3.1 a une et une seule solution. De plus, ils établissent un principe du maximum assurant que si $0 \leq \phi_0, c_0 \leq 1$ alors $0 \leq \phi, c \leq 1$ dans $\Omega \times (0, T_{final})$.

Remarque 3.1 *En réalité, les auteurs ont supposé que les fonctions F_1, F_2 et D_2 sont prolongées par zéro en dehors de l'intervalle où ϕ et c sont dans $[0, 1]$. Cette hypothèse est justifiée a posteriori du fait que les deux grandeurs restent dans cet intervalle grâce au principe du maximum.*

1.2 Présentation d'un schéma numérique

Afin de discrétiser le problème faible 3.3-3.5, nous reprenons la triangulation introduite dans la section 2.1.1 du chapitre 2. Rappelons que dans ce cas Ω est supposé être un polygone convexe. Nous introduisons de plus $\phi_h \in C^1((0, T_{final}); V_h)$ comme approximation de ϕ et $c_h \in C^1((0, T_{final}); V_h)$ comme approximation de c , donnés par

$$\phi_h(x, t) = \sum_{j=1}^N \phi_j(t) \varphi_j(x) \quad \text{et} \quad c_h(x, t) = \sum_{j=1}^N c_j(t) \varphi_j(x), \quad (3.6)$$

où les fonctions $\varphi_j, j = 1, \dots, N$ sont les fonctions de bases de V_h décrites dans la section 2.1 du chapitre 2. L'approximation en temps consiste quant à elle, à approcher

$\phi_h(x, t_n)$ par $\phi_h^n(x)$ et $c_h(x, t_n)$ par $c_h^n(x)$, avec $t_n = n\tau, n = 1, \dots, N_{final}$, qui sont donnés par

$$\phi_h^n(x) = \sum_{j=1}^N \phi_j^n \varphi_j(x) \quad \text{et} \quad c_h^n(x) = \sum_{j=1}^N c_j^n \varphi_j(x). \quad (3.7)$$

Nous noterons $\vec{\phi}^n$ et \vec{c}^n les vecteurs de \mathbb{R}^N de composantes ϕ_j^n et $c_j^n, j = 1, \dots, N$ respectivement. Ces notations étant introduites, le problème discrétisé s'écrit :

Problème 3.2 Trouver $\{\vec{\phi}^n\}_{n=1}^{N_{final}}, \{\vec{c}^n\}_{n=1}^{N_{final}}$ tels que

$$M \frac{\vec{\phi}^n - \vec{\phi}^{n-1}}{\tau} + A \vec{\phi}^n = \vec{b}^{n-1}, \quad n = 1, \dots, N_{final}, \quad (3.8)$$

$$M \frac{\vec{c}^n - \vec{c}^{n-1}}{\tau} + B^n \vec{\phi}^n + D^n \vec{c}^n = \vec{0}, \quad n = 1, \dots, N_{final}, \quad (3.9)$$

$$\phi_j^0 = \phi_0(\vec{x}_j), \quad c_j^0 = c_0(\vec{x}_j). \quad (3.10)$$

Rappelons que N_{final} est donné par la relation $T_{final} = N_{final}\tau$. Dans les deux équations ci-dessus $M \in M_N(\mathbb{R})$ est la matrice de masse lumpée, c'est-à-dire que M est diagonale avec

$$M_{jj} = \int_{\Omega} r_h (|\varphi_j(x)|^2) dx, \quad j = 1, \dots, N, \quad (3.11)$$

où r_h est l'interpolant de Lagrange sur l'espace V_h .

La matrice $A \in M_N(\mathbb{R})$ est donnée par

$$A_{ij} = M_{\phi} \varepsilon^2 \int_{\Omega} \nabla \varphi_i \cdot \nabla \varphi_j dx, \quad 1 \leq i, j \leq N. \quad (3.12)$$

Le vecteur $\vec{b}^{n-1} \in \mathbb{R}^N$ vaut quant à lui

$$b_j^{n-1} = \int_{\Omega} r_h (F_1(\phi_h^{n-1}) + c_h^{n-1} F_2(\phi_h^{n-1})) \varphi_j dx, \quad 1 \leq j \leq N. \quad (3.13)$$

Les matrices B^n et D^n , sont données par

$$B_{ij}^n = \int_{\Omega} r_h \left(\frac{c_h^{n-1}(1 - c_h^{n-1})}{RT\rho} F_2(\phi_h^n) D_1(\phi_h^n) \right) \nabla \varphi_i \cdot \nabla \varphi_j dx, \quad 1 \leq i, j \leq N \quad \text{et} \quad (3.14)$$

$$D_{ij}^n = \int_{\Omega} r_h (D_1(\phi_h^n)) \nabla \varphi_i \cdot \nabla \varphi_j dx, \quad 1 \leq i, j \leq N. \quad (3.15)$$

Le schéma étant établi, nous décrivons ci-dessous le procédé de résolution nous permettant de calculer la solution du problème 3.2. Notons dans un premier temps que le

calcul numérique des intégrales sur chaque triangle est effectué en multipliant la surface de celui-ci par la valeur moyenne de l'intégrant en ses sommets. Les expressions des matrices A et M et du vecteur \bar{b}^{n-1} nous permettent alors le calcul de $\bar{\phi}^n$ grâce à l'équation 3.8. Ainsi il est possible d'évaluer les matrices B^n et D^n et, par suite, de déterminer \bar{c}^n en utilisant l'équation 3.9. La résolution des deux systèmes linéaires est basée sur une méthode directe utilisant la décomposition LU des matrices A et D^n .

Le schéma décrit ci-dessus est appelé, comme nous l'avons dit au début de la section 1 de ce chapitre, *semi-implicite en temps*. Nous employons cette terminologie car il possède des aspects explicites et implicites. En effet, nous remarquons, selon 3.13 que \bar{b}^{n-1} est calculé à l'aide de $\bar{\phi}^{n-1}$ et \bar{c}^{n-1} uniquement, c'est à dire que le second membre de 3.8 est traité de manière *explicite*. Nous notons également que les termes $A\bar{\phi}^n$ dans 3.8 et $D^n\bar{c}^n$ dans 3.9 sont des termes donnant un aspect implicite au schéma.

Pour terminer cette section nous citons l'article de D. Kessler et J.F. Scheid [KS] dans lequel les auteurs montrent une convergence d'ordre h en espace et d'ordre τ en temps de la solution numérique du problème 3.2 vers la solution du problème 3.1. Cette convergence est obtenue pour une norme L^2 en espace et L^∞ en temps.

1.3 Une stratégie de maillage adaptatif

Dans cette section, nous présentons un algorithme de maillage adaptatif similaire à celui que l'on peut trouver dans [Pic97]. Nous motivons le choix d'une telle stratégie par une connaissance des solutions aux problèmes 1.2 et 1.3 du chapitre 1.

En effet, des observations physiques ainsi que des simulations numériques bidimensionnelles utilisant des maillages extrêmement fins montrent que les grandeurs ϕ et c ont des gradients importants uniquement dans une zone (front de solidification) d'épaisseur δ très faible (voir chapitre 1 section 3.4.4). Or, les mécanismes physiques en jeu lors du processus de solidification sont fortement dépendants de ces variations. En dehors de ces zones, le champ de phase ϕ prend les valeurs 0 ou 1. Ainsi l'équation (1) du problème 1.2 devient $\frac{\partial \phi}{\partial t} = 0$ en accord avec les expressions (1.109) et (1.110) de F_1 et F_2 . L'équation (2) du problème 1.2, quant à elle est réduite à une simple équation de diffusion. On peut donc s'attendre à ce que la dynamique soit essentiellement gouvernée par le front de solidification. Il est alors naturel d'employer une technique d'adaptation de maillage permettant un raffinement dans cette zone et un déraffinement ailleurs. Notons encore que si l'on désire travailler avec une discrétisation spatiale uniforme, on constate qu'il est nécessaire d'utiliser des maillages comportant un nombre de noeuds de l'ordre de 10^5 . Cette exigence s'avère trop coûteuse en temps de calcul.

Ces arguments heuristiques basés sur la forme de la solution du problème 1.2 ayant été exposés, nous rappelons ci-dessous le principe du maillage adaptatif (pour plus de détails consulter [Pic97]). Supposons que l'on connaisse une grandeur η_K^n ne dépendant que de la solution numérique au temps t_{n-1} et t_n , appelée estimateur local de l'erreur (ou plus simplement estimateur) sur le triangle K , qui soit telle qu'il existe

deux constantes C_1 et C_2 indépendantes de h telles que

$$C_1(\eta^n)^2 \leq \|\phi(t_n) - \phi_h^n\|_{H^1(\Omega)}^2 + \|c(t_n) - c_h^n\|_{H^1(\Omega)}^2 \leq C_2(\eta^n)^2, \quad \text{où} \quad (3.16)$$

$$(\eta^n)^2 = \sum_{K \in \tau_h^n} (\eta_K^n)^2. \quad (3.17)$$

L'idée utilisée ici est alors de choisir une triangulation τ_h^n au temps t_n telle que les valeurs η_K^n des estimateurs locaux satisfassent les deux inégalités

$$(1 - \alpha)^2 \frac{TOL^2}{N^n} (\|\phi_h^m\|_{H^1(\Omega)}^2 + \|c_h^m\|_{H^1(\Omega)}^2) \leq (\eta_K^n)^2 \leq (3.18)$$

$$(1 + \alpha)^2 \frac{TOL^2}{N^n} (\|\phi_h^m\|_{H^1(\Omega)}^2 + \|c_h^m\|_{H^1(\Omega)}^2)$$

où N^n est le nombre de triangles composant τ_h^n , $TOL \in \mathbb{R}$ est une grandeur qui contrôlera l'erreur estimée et $\alpha \in \mathbb{R}$ contrôlera la variance des erreurs commises sur chaque triangle. Autrement dit, cette stratégie revient à équilibrer la variance α près, l'erreur sur chaque triangle. Ainsi, nous tiendrons compte de la particularité de la solution et nous aurons un raffinement dans les régions où cela s'avère nécessaire. Le problème central est donc de *déterminer un estimateur dans le cas de notre problème*. Pour obtenir une telle quantité, il est nécessaire d'effectuer des estimations d'erreurs a posteriori comme on peut trouver dans [Pic97] ou [EJ91], où les auteurs font ce travail dans le cas du problème de la chaleur. Dans cette thèse, nous ne présentons pas une telle construction, mais nous utilisons, comme nous l'avons déjà dit, un estimateur ad-hoc basé sur l'article [Pic97].

Avant de donner une expression pour celui-ci, remarquons deux aspects qui différencient notre approche de celle trouvée dans [Pic97]. Premièrement, *nous gardons, dans ce travail, un pas de temps τ constant*, tandis que dans l'article sus-mentionné cette grandeur est adaptée. Deuxièmement, notons que dans le cas du problème de la chaleur, il n'y a qu'une grandeur physique (le champ de température) à déterminer. Dans notre problème, deux grandeurs interviennent (le champ de phase ϕ et le champ de concentration c). Il est donc naturel de baser l'estimateur sur ces deux quantités. En réalité, nous avons construit deux estimateurs, un basé sur ϕ_h^{n-1} et ϕ_h^n , et l'autre basé sur c_h^{n-1} et c_h^n , et nous avons effectué une combinaison linéaire des deux. L'expérience a alors montré qu'il est avantageux de ne considérer que l'estimateur basé sur c_h^{n-1} et c_h^n . Plus précisément, nous avons choisi comme estimateur local de l'erreur

$$(\eta_K^n)^2 = \frac{1}{2} \sum_{e \in E_K^n} |e| J_e^n, \quad (3.19)$$

où E_K^n désigne l'ensemble des arêtes du triangle $K \in \tau_h^{n-1}$, $|e|$ désigne la longueur de l'arête e et où J_e^n est donné par

$$J_e^n = \begin{cases} (|\nabla c_h^n \cdot \vec{n}|_e)^2 + (|\nabla c_h^{n-1} \cdot \vec{n}|_e)^2 & \text{si } e \notin \partial\Omega, \\ |\nabla c_h^n \cdot \vec{n}|_e|^2 + |\nabla c_h^{n-1} \cdot \vec{n}|_e|^2 & \text{sinon.} \end{cases} \quad (3.20)$$

La notation $[\cdot]_e$ est utilisée pour désigner le saut de la grandeur entre crochet sur l'arrête e . La notation $\nabla c_h^{n-1} \cdot \vec{n}|_e$ signifie que l'on considère la valeur de $\nabla c_h^{n-1} \cdot \vec{n}$ sur l'arrête e . Remarquons que dans le cas du problème de la chaleur on peut montrer (voir par exemple [Pic97]) que l'estimateur contrôle l'erreur $\|\nabla u - \nabla u_h\|_{0,\Omega}^2$, où u représente la solution du problème de la chaleur et u_h sa solution numérique. Notons également que dans la définition de J_e^n (second cas), on a utilisé le fait que nous avons des conditions aux limites de Neumann homogènes.

Ceci étant dit, nous décrivons la stratégie de maillage adaptatif basée sur cet estimateur. Soit $m \in \mathbb{N}$, $m < N_{final}$, τ_h^{m-1} une triangulation régulière donnée (triangulation au temps $t_{m-1} = (m-1)\tau$ et soit ϕ_h^{m-1} et c_h^{m-1} la solution approchée obtenue dans la base des éléments finis \mathbb{P}_1 sur τ_h^{m-1} . La solution ϕ_h^n , c_h^n ainsi que les triangulations τ_h^n pour $n = m, \dots, N_{final}$ sont obtenues à l'aide de l'algorithme suivant

Calculer les matrices M, A, B^m, D^m et le vecteur \vec{b}^{m-1} apparaissant dans (3.8), à partir de la triangulation τ_h^{m-1} et de la solution ϕ_h^{m-1}, c_h^{m-1} et en déduire ϕ_h^m, c_h^m .

Calculer les estimateurs η_n^2 sur chaque triangle, à partir de $\phi_h^{m-1}, c_h^{m-1}, \phi_h^m$ et c_h^m .

Tester si l'erreur totale estimée η^n satisfait les relations $(1 - \alpha)TOL \|c_h^m\|_{H^1(\Omega)} \leq \eta^m \leq (1 + \alpha)TOL \|c_h^m\|_{H^1(\Omega)}$.
Si oui $m = m + 1$ (l'erreur estimée est assez faible pour passer au temps suivant).

Raffiner et déraffiner le maillage selon les valeurs de l'estimateur local.

Calculer $\phi_h^{m-1}, c_h^{m-1}, \phi_h^m$ et c_h^m sur la nouvelle triangulation τ_h^m .

Recommencer jusqu'à ce que $m = N_{final}$.

FIG. 3.1 – Principe de l'algorithme de maillage adaptatif.

Remarquons qu'à chaque pas de temps nous recalculons un nouveau maillage. En effet, même dans le cas où l'erreur totale estimée est comprise entre les deux bornes imposées, l'algorithme effectue les procédures de raffinement et de déraffinement. Pour plus de détails sur le procédé utilisé afin d'effectuer le raffinement et le déraffinement le lecteur pourra consulter [Pic93]. Notons encore que les systèmes linéaires permettant de calculer ϕ_h^m et c_h^m sont résolus, comme dans la section précédente, à l'aide des décompositions LU des matrices A et D^m .

2 Résultats numériques de convergence

Dans cette section, nous exposons des résultats numériques de convergence obtenus à l'aide de programmes éléments finis que nous avons développés dans le cadre de ce travail et qui utilisent les techniques développées dans la section 1 de ce chapitre. Dans toute cette section, nous ne considérons que le modèle isotrope (voir chapitre 1), c'est à dire que ε^2 est une constante. Dans un premier temps, nous montrons qu'il est possible, lorsque $\Omega \subset \mathbb{R}^2$ est un domaine circulaire, de ramener le problème 1.2 à un problème unidimensionnel en tenant compte de la symétrie des solutions. Ceci étant fait, nous exposerons des résultats de convergence en espace et en temps pour une discrétisation éléments finis de ce problème. Dans un second paragraphe, nous étudions la convergence du schéma, dans le cas où nous ne tenons pas compte de la symétrie (cas bidimensionnel). Dans une troisième partie, nous montrons sur le problème isotrope (problème 1.2) l'efficacité de la stratégie de maillage adaptatif exposée dans la section 1.3. Pour terminer cette section, nous étudierons l'influence du maillage sur les solutions du modèle isotrope et nous montrerons l'avantage du maillage adaptatif dans ce cas.

2.1 Etude de convergence dans le cas isotrope symétrique

Nous exposons ici une façon de ramener le problème 1.2 à un problème ne dépendant que d'une variable d'espace, dans le cas où le domaine Ω est un disque de rayon R_d centré à l'origine et où la condition initiale possède la symétrie radiale. Un argument d'invariance du problème par rotation permet de se convaincre que si $\phi(x, t), c(x, t)$ sont les solutions des équations issues du modèle isotrope, alors leur dépendance spatiale peut être ramenée à une dépendance en $\sqrt{x_1^2 + x_2^2}$. En d'autres termes, les solutions ϕ et c du problème 1.2 sont, dans ce cas, à symétrie radiale. Il est donc naturel d'introduire les coordonnées polaires afin de tenir compte de cette propriété. Le changement de variable standard s'écrit $x_1 = r \cos(\theta), x_2 = r \sin(\theta)$. Ainsi nous pouvons écrire ϕ et c comme étant des fonctions de $r \in [0, R_d]$ à valeurs dans $[0, 1]$. Les équations du problème 1.2 deviennent alors

$$r \frac{\partial \phi}{\partial t} - M_\phi \varepsilon^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) = \frac{M_\phi}{T} r (F_1(\phi) + c F_2(\phi)), \quad r \in (0, R_d), \quad (3.21)$$

$$r \frac{\partial c}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial r} \left(r D_1(\phi) \frac{\partial c}{\partial r} + r D_1(\phi) \frac{c(1-c)}{RT\rho} F_2(\phi) \right) = 0, \quad r \in (0, R_d), \quad (3.22)$$

avec comme conditions aux limites $\frac{\partial \phi}{\partial r}(R_d) = \frac{\partial c}{\partial r}(R_d) = 0$. Notons que nous avons multiplié les deux équations issues du changement de coordonnées par r afin de faire disparaître la singularité en $r = 0$. Afin de construire une formulation faible à partir des équations (3.21) et (3.22), nous introduisons les espaces fonctionnels suivant

$$L_r^2(0, R_d) = \left\{ g : \int_0^{R_d} |g(r)|^2 r dr < \infty \right\}, \quad H_r^1(0, R_d) = \left\{ g \in L_r^2 : \int_0^{R_d} |g'(r)|^2 r dr < \infty \right\}, \quad (3.23)$$

puis nous multiplions l'équation (3.21) par une fonction $v \in H_r^1(0, R_d)$ et l'équation (3.22) par une fonction $w \in H_r^1(0, R_d)$ et nous intégrons ces équations sur l'intervalle

$[0, R_d]$. Le problème faible s'écrit alors

Problème 3.3 Trouver ϕ et $c \in L^2((0, T_{final}), H_r^1(0, R_d)) \cap H^1((0, T_{final}), L_r^2(0, R_d))$ tels que

$$\int_0^{R_d} r \frac{\partial \phi}{\partial t} v dr + M_\phi \varepsilon^2 \int_0^{R_d} r \frac{\partial \phi}{\partial r} v' dr = \frac{M_\phi}{T} \int_0^{R_d} r (F_1(\phi) + c F_2(\phi)) dr, \quad \forall v \in H_r^1(0, R_d), \quad (3.24)$$

$$\int_0^{R_d} r \frac{\partial c}{\partial t} w dr + \int_0^{R_d} r D_1(\phi) \left[\frac{\partial c}{\partial r} + \frac{c(1-c)}{RT\rho} F_2(\phi) \right] w' dr = 0, \quad \forall w \in H_r^1(0, R_d), \quad (3.25)$$

$$\phi(r, 0) = \phi_0(r) \quad c(r, 0) = c_0(r), \quad r \in (0, R_d). \quad (3.26)$$

La discrétisation en espace utilisée pour résoudre ce problème est une discrétisation éléments finis \mathbb{P}_1 standard. Le schéma en temps quant à lui est identique à celui que nous avons présenté dans la section 1.2. On fixe le nombre de noeuds $N \in \mathbb{N}$ et on pose $h = \frac{R_d}{N}$ et $r_j = jh, j = 0, \dots, N$. Le problème discrétisé revient donc à chercher $\{\bar{\phi}^n\}$ et $\{\bar{c}^n\}$, $n = 1, \dots, N_{final}$ dans \mathbb{R}^N tels que

$$M \frac{\bar{\phi}^n - \bar{\phi}^{n-1}}{\tau} + A \bar{\phi}^n = \bar{b}^{n-1}, \quad (3.27)$$

$$M \frac{\bar{c}^n - \bar{c}^{n-1}}{\tau} + B^n \bar{\phi}^n + D^n \bar{c}^n = \bar{0}, \quad (3.28)$$

$$\bar{\phi}_j^0 = \phi_0(r_j), \quad \bar{c}_j^0 = c_0(r_j). \quad (3.29)$$

Les matrices M, A, B^n, D^n et le vecteur \bar{b}^n sont calculés de façon standard à l'aide de la formule des trapèzes. Nous avons effectué deux tests de convergence sur ce schéma.

Pour le premier test, nous avons ajouté un second membre aux équations (3.24) et (3.25), ainsi nous avons pu choisir une solution exacte $\phi_\varepsilon(r, t), c_\varepsilon(r, t)$ du problème 3.3. L'expression de cette solution se trouve dans la section suivante où nous effectuons un test bidimensionnel avec une solution possédant la symétrie radiale (voir équations (3.35) et (3.36)). Ensuite, nous avons choisi des pas d'espace et des pas de temps tels que $\tau = Ch^2$, où C est une constante. Les erreurs mesurées sont données par

$$Err_{\phi_\varepsilon}^2 = \int_0^T \int_0^{R_d} (\phi_h - \phi_\varepsilon)^2 dr dt, \quad Err_{c_\varepsilon}^2 = \int_0^T \int_0^{R_d} (c_h - c_\varepsilon)^2 dr dt. \quad (3.30)$$

En reprenant les grandeurs du paragraphe 3.4.4 du chapitre 1 et en choisissant un disque de rayon $R_d = 3.6 \cdot 10^{-6} [m]$, la mesure des erreurs données en (3.30) en fonction du pas d'espace h nous a donné

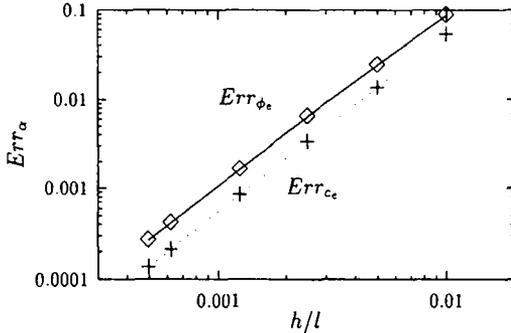


FIG. 3.2 - Convergence en espace et en temps dans une situation test.

Il est intéressant de remarquer que les pentes des droites obtenues sont très proches de 2, en effet un calcul par régression linéaire nous donne une pente de 1.94 pour l'erreur Err_{ϕ_e} et une pente de 2.00 pour l'erreur Err_{c_e} . En d'autres termes, cela veut dire que le schéma proposé converge à l'ordre 2 en espace et à l'ordre 1 en temps.

Pour le second test de cette section, nous ne rajoutons pas de second membre comme nous l'avons fait ci-dessus. Nous nous plaçons alors dans une situation physique sans anisotropie. La solution exacte n'étant pas connue analytiquement, nous calculons une solution numérique en utilisant des pas d'espace et de temps extrêmement petits, c'est-à-dire que nous prenons un nombre de noeuds $N = 1/h_0 = 10'000$ et un pas de temps $\tau_0 = 4 \cdot 10^{-10}$ (500'000 itérations en temps). La solution obtenue, que l'on note ϕ_{h_0}, c_{h_0} est alors considérée comme "exacte" dans le sens où nous mesurons l'erreur non plus par rapport à ϕ_e et c_e mais par rapport à cette solution. On effectue à nouveau un test avec $\tau = Ch^2$ et nous calculons les erreurs $Err_{\phi_{h_0}}$ et $Err_{c_{h_0}}$. Le résultat obtenu est le suivant :

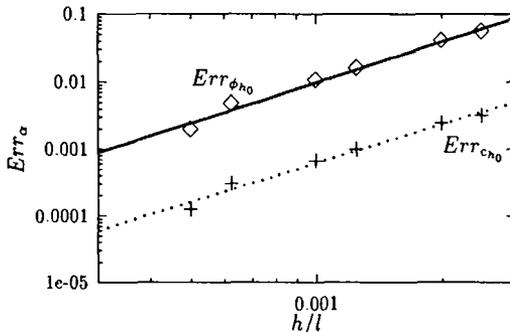


FIG. 3.3 - Convergence en espace et en temps dans une situation physique isotrope.

Encore une fois, nous remarquons qu'il y a convergence en h^2 et en τ . En réalité, les pentes mesurées valent 1.99 pour l'erreur sur ϕ et 1.93 pour l'erreur sur c . Notons encore que des résultats numériques obtenus dans le cadre de cette section (modèle isotrope tenant compte de la symétrie des solutions) permettent de valider le modèle et la simulation numérique de ce type de problème. Par exemple, il est possible d'effectuer une étude du comportement des solutions lorsque l'épaisseur d'interface δ (voir paragraphe 3.3.3 du chapitre 1) devient faible et de comparer les résultats avec l'analyse asymptotique que l'on peut trouver dans [Kes].

2.2 Etude de convergence dans le cas isotrope bidimensionnel

Dans cette section, nous exposons des résultats numériques de convergence de la méthode numérique présentée dans la section 1.2 de ce chapitre. Dans un premier paragraphe, nous exposons le test mis en oeuvre pour obtenir les résultats de convergence cherchés. Dans un second paragraphe, nous montrons, à l'aide de ce test, que le schéma converge à l'ordre 1 en temps. Le dernier paragraphe, quant à lui, concerne une étude de convergence spatiale de la méthode. Dans toute cette section, nous repreneons les données physiques du paragraphe 3.4.4 du chapitre 1 mais nous choisissons un domaine Ω carré de longueur $3.6 \cdot 10^{-6}[m]$. Ce choix, correspond à une cellule dont les côtés sont 10 fois plus petits que ceux choisis dans le chapitre 1. Il facilite l'étude de convergence spatiale et nous permet d'effectuer des tests numériques sur des maillages composés de triangles de tailles suffisamment petites tout en assurant des temps de calculs raisonnables.

2.2.1 Présentation du test de convergence

Nous repreneons ici, le même type d'approche que celle présentée dans la section 3 du chapitre 2, c'est-à-dire que nous ajoutons un second membre dépendant des variables d'espace \vec{x} et de la variable temporelle t aux équations (1) et (2) du problème isotrope 1.2 (voir chapitre 1). Ces équations deviennent alors

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{M_\phi}{T} (\varepsilon^2 T \Delta \phi + F_1(\phi) + c F_2(\phi)) + f_1 \quad \text{et} \quad (3.31)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \left\{ D(\phi) \left[\nabla c - \frac{c(1-c)}{RT\rho} F_2(\phi) \nabla \phi \right] \right\} + f_2, \quad (3.32)$$

où nous rappelons que T et ρ sont des constantes. Les deux fonctions f_1 et f_2 nous permettent alors de choisir la solution exacte ϕ_e, c_e du problème isotrope. Pour ce faire, il suffit en effet de poser

$$f_1(x, t) = \frac{\partial \phi_e}{\partial t}(x, t) - \frac{M_\phi}{T} (\varepsilon^2 T \Delta \phi_e(x, t) + F_1(\phi_e(x, t)) + c_e(x, t) F_2(\phi_e(x, t))) \quad \text{et} \quad (3.33)$$

$$f_2(x, t) = \frac{\partial c_e}{\partial t}(x, t) - \nabla \cdot \left\{ D(\phi_e(x, t)) \left[\nabla c_e(x, t) - \frac{c_e(x, t)(1-c_e(x, t))}{RT\rho} F_2(\phi_e(x, t)) \nabla \phi_e(x, t) \right] \right\} \quad (3.34)$$

Dans le cas particulier de ce travail, nous choisissons comme solution exacte

$$\phi_e(x, t) = \begin{cases} 0.0 & \text{si } (r(x, t) - vt - R_0) \leq -\delta_e \\ \exp\left(1 - \frac{1}{1 - \left(\frac{r(x, t) - vt - R_0}{\delta_e}\right)^2}\right) & \text{si } 0 > (r(x, t) - vt - R_0) > -\delta_e \\ 1.0 & \text{sinon,} \end{cases} \quad (3.35)$$

et

$$c_e(x, t) = \begin{cases} 0.25 & \text{si } (r(x, t) - vt - R_0) \leq -\delta_e \\ 0.25 + 0.5 \exp\left(1 - \frac{1}{1 - \left(\frac{r(x, t) - vt - R_0}{\delta_e}\right)^2}\right) & \text{si } 0 > (r(x, t) - vt - R_0) > -\delta_e \\ 0.75 & \text{sinon,} \end{cases} \quad (3.36)$$

où $r(x, t)$ est la distance entre le centre du domaine Ω et le point x , $v = 0.1[m/s]$, $R_0 = 6.0 \cdot 10^{-7}[m]$ et $\delta_e = 5 \cdot 10^{-7}[m]$. Notons que les courbes donnant les isovaleurs de ϕ et de c sont des cercles. De plus, le temps final est choisi de telle sorte que la courbe de l'isovaleur $\phi = 1.0$ se trouve en $r = 1.6 \cdot 10^{-6}[m]$ à ce temps. C'est à dire que nous choisissons $T_{final} = 1.0 \cdot 10^{-5}$. Le choix d'une telle solution est motivée par le fait que la solution physique du problème isotrope se comportera de façon similaire.

L'ajout des fonctions f_1 et f_2 nous oblige à modifier les équations 3.8 et 3.9 du problème 3.2 de la façon suivante

$$M \frac{\bar{\phi}^n - \bar{\phi}^{n-1}}{\tau} + A \bar{\phi}^n = \bar{b}^{n-1} + \bar{f}_1^{n-1}, \quad n = 1, \dots, N_{final}, \quad (3.37)$$

$$M \frac{\bar{c}^n - \bar{c}^{n-1}}{\tau} + B \bar{\phi}^n + D \bar{c}^n = \bar{f}_2^{n-1} \quad n = 1, \dots, N_{final}, \quad (3.38)$$

où les termes $\bar{f}_1^{n-1}, \bar{f}_2^{n-1} \in \mathbb{R}^N$ sont donnés par

$$(\bar{f}_1^{n-1})_j = \int_{\Omega} r_h(f_1(x, t_{n-1})) \varphi_j dx, \quad 1 \leq j \leq N, \quad (3.39)$$

$$(\bar{f}_2^{n-1})_j = \int_{\Omega} r_h(f_2(x, t_{n-1})) \varphi_j dx, \quad 1 \leq j \leq N. \quad (3.40)$$

Sur chaque triangle, ces intégrales sont calculées numériquement en multipliant la surface de celui-ci par la moyenne de l'intégrand aux sommets du triangle. Les tests de convergences ont alors consisté à comparer la solution numérique du problème 3.2 modifié avec la solution ϕ_e, c_e du problème continu. Plus précisément, nous avons mesuré les erreurs suivantes

$$ErrL2_{\phi}^2 = \tau \sum_{n=0}^{N_{final}} \int_{\Omega} r_h [(\phi_e(x, t_n) - \phi_h^n(x))^2] dx, \quad (3.41)$$

$$ErrL2_c^2 = \tau \sum_{n=0}^{N_{final}} \int_{\Omega} r_h [(c_e(x, t_n) - c_h^n(x))^2] dx, \quad (3.42)$$

$$ErrH1_{\phi}^2 = \tau \sum_{n=0}^{N_{final}} \int_{\Omega} r_h [\nabla(\phi_e(x, t_n) - \phi_h^n(x))^2] dx, \quad (3.43)$$

$$ErrH1_c^2 = \tau \sum_{n=0}^{N_{final}} \int_{\Omega} r_h [\nabla(c_e(x, t_n) - c_h^n(x))^2] dx. \quad (3.44)$$

Ces grandeurs étant définies, nous allons étudier dans les deux sections suivantes la convergence du schéma présenté dans la section 1.2

2.2.2 Convergence en temps

Pour ce test nous choisissons un maillage uniforme du domaine Ω comportant 51 noeuds sur chaque côté du carré et nous faisons varier le pas de temps. Ainsi nous obtenons le comportement des erreurs $ErrL2_\phi$ et $ErrL2_c$ en fonction de τ . Le résultat obtenu est le suivant

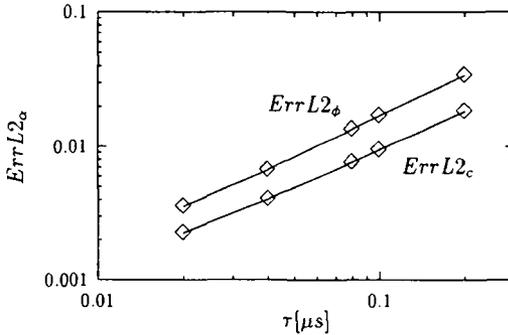


FIG. 3.4 - Convergence en temps du schéma.

Les pentes des deux droites apparaissant sur la figure 3.4 sont égales à 1.005 pour l'erreur sur le champ de phase et de 0.958 pour l'erreur sur la concentration. Ces résultats confirment donc le résultat théorique obtenu dans [KS] qui prévoit une convergence linéaire en temps. Nous ne présentons pas le comportement des erreurs $ErrH1_\phi$ et $ErrH1_c$ en fonction du pas de temps car il est identique à celui obtenu sur la figure ci-dessus.

2.2.3 Convergence en espace

Dans ce paragraphe nous fixons le pas de temps τ et nous étudions le comportement des erreurs définies dans le paragraphe 2.2.1 en fonction du pas d'espace h . Nous choisissons un pas de temps $\tau = 5.0 \cdot 10^{-9}$ (2000 itérations). Les maillages utilisés sont des maillages uniformes. Pour les erreurs $ErrH1_\phi$ et $ErrH1_c$, nous obtenons le résultat suivant

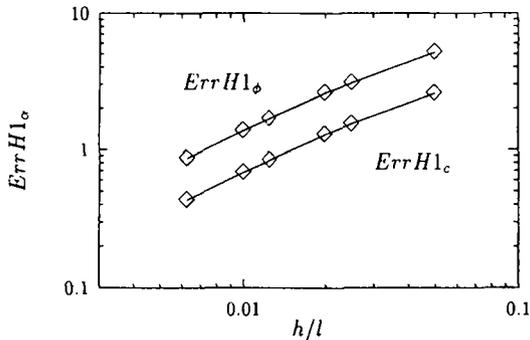


FIG. 3.5 - Convergence spatiale de la méthode des éléments finis mesurée à l'aide des erreurs $ErrH1_\phi$ et $ErrH1_c$.

Les pentes des droites obtenues sont de 0.95 pour l'erreur sur ϕ et de 1.09 pour l'erreur sur c . Ceci prouve que notre schéma a une convergence linéaire en h , en ce qui concerne les erreurs $ErrH1_\phi$ et $ErrH1_c$.

La mesure des quantités $ErrL2_\phi$ et $ErrL2_c$ en fonction de h nous a donné

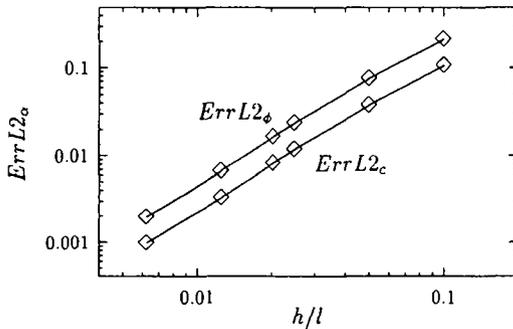


FIG. 3.6 - Convergence spatiale de la méthode des éléments finis mesurée à l'aide des erreurs $ErrL2_\phi$ et $ErrL2_c$.

Les pentes des droites sont de 1.85 pour l'erreur sur ϕ et de 1.84 pour l'erreur sur c . On conclut donc, en accord avec le résultat obtenu dans [KS], que le schéma converge à l'ordre deux en h dans cette norme.

2.3 Justification de la stratégie de maillage adaptatif

Le but de cette section est de montrer l'efficacité de la stratégie de maillage adaptatif présentée dans la section 1.3. Pour ce faire, nous reprenons le cas test présenté lors de l'étude de convergence (voir section 2.2) et nous comparons l'erreur $ErrH1_c$ mesurée en utilisant ou non la stratégie de maillage adaptatif. Cette étude comporte dans un premier temps une mesure de l'erreur $ErrH1_c$ et de l'estimateur η^2 de celle-ci en fonction du nombre de noeuds composant le maillage. L'estimateur de l'erreur étant donnée par

$$\eta^2 = \sum_{n=0}^{N_{final}} (\eta^n)^2, \quad (3.45)$$

où η^n est obtenu par sommation des estimateurs locaux $(\eta_K^n)^2$ sur tous les triangles $K \in \tau_h^n$ (voir équations (3.17) et (3.19)). Dans un second temps, nous nous intéressons à l'aspect local de l'erreur. Plus précisément, nous montrons que la stratégie d'adaptation de maillages permet de réduire l'erreur numérique dans les zones où le champ de concentration possède une variation de gradient importante. Finalement, nous montrons que l'algorithme proposé nous permet de contrôler l'erreur $ErrH1_c$ à l'aide de la tolérance TOL apparaissant dans celui-ci. Notons que dans toute cette section nous avons repris les données physiques du paragraphe 3.4.4 du chapitre 1 à l'exception de la taille du domaine Ω qui est choisie comme dans la section précédente. Nous changeons également le coefficient de diffusion dans le solide. Nous choisissons ici $D_s = D_l = 10^{-9} [m^2/s]$, ce choix est nécessaire pour obtenir des résultats satisfaisant en utilisant la stratégie d'adaptation de maillages. Pour tous ces tests nous choisissons un pas de temps $\tau = 5 \cdot 10^{-9} [s]$ et un temps final $T_{final} = 1 \cdot 10^{-5} [s]$. La première étude consiste à comparer l'erreur $ErrH1_c$ et l'estimateur η obtenus en utilisant ou non la stratégie de maillage adaptatif. Pour ce faire, nous représentons la mesure de ces quantités en fonction du nombre de noeuds composant la triangulation. Notons que dans le cas où nous utilisons une stratégie de maillage adaptatif, le nombre de noeuds N correspond à la moyenne des nombre de noeuds N^n de chaque triangulation τ_h^n pour $n = 0, 1, \dots, N_{final}$. Pour ce test, nous avons choisi $\alpha = 0.5$. Nous obtenons alors le résultat décrit par la figure 3.7

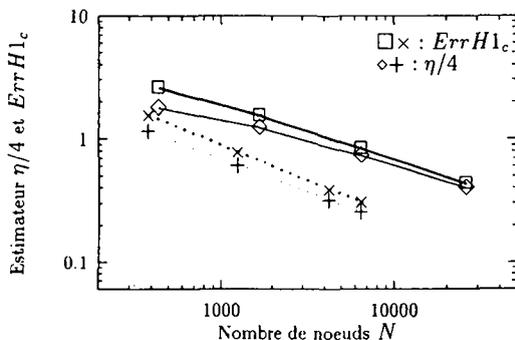


FIG. 3.7 – $ErrH1_c$ et $\eta/4$ en fonction du nombre de noeuds composant le maillage. En traits pleins sur un maillage fixe et en traits pointillés en utilisant l'adaptation de maillage.

Plusieurs éléments intéressants peuvent être observés sur la figure 3.7.

Premièrement, on constate que, dans le cas du maillage adaptatif, l'erreur et l'estimateur sont identiques à un facteur multiplicatif près. Cela nous indique que l'estimateur choisi est proportionnel à l'erreur réelle. Dans le cas d'un maillage fixe et uniforme, les courbes représentant l'erreur et l'estimateur tendent à être parallèle pour un maillage fin. Cela indique que dans ce cas aussi il y a proportionnalité entre $ErrH1_c$ et η .

Deuxièmement, on constate que pour un nombre de noeuds identique l'erreur commise en utilisant l'adaptation de maillage est plus faible que dans le cas où l'on utilise un maillage fixe. Par exemple, en utilisant un maillage fixe et uniforme composé de 6561 noeuds, on commet une erreur $ErrH1_c = 0.85$. En utilisant la stratégie d'adaptation de maillage, l'erreur commise est plus faible pour un maillage composé de 1100 noeuds. Il y a donc un gain considérable en terme du nombre de noeuds (de l'ordre d'un facteur 6). Ce résultat est une première justification de l'emploi de la stratégie proposée dans la section 1.3 de ce chapitre.

La figure 3.7 ne nous renseigne pas sur la mesure locale de l'erreur et de l'estimateur. Nous proposons donc ci-dessous une telle étude. Nous montrons, pour ce faire, une mesure des erreurs

$$ErrH1_{cKfinal} = \int_K r_h \left[(\nabla c_e(x, T_{final}) - \nabla c_h^{N_{final}}(x))^2 \right] dx \quad (3.46)$$

commises au temps T_{final} sur chaque triangle en fonction de la distance r_K séparant le centre du domaine Ω et le centre de gravité du triangle K . En réalité, nous divisons encore r_K par la taille l du domaine. Le résultat obtenu en utilisant un maillage fixe et uniforme de $41^2 = 1681$ noeuds nous a donné le résultat suivant

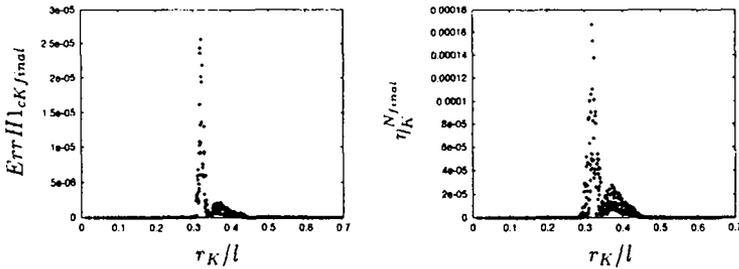


FIG. 3.8 – (a) Mesure de l'erreur $H^1 \text{err}_{cK}^{\text{final}}$ et (b) mesure de l'estimateur $\eta_K^{N_K^{\text{final}}}$ en fonction de r_K/l dans le cas d'un maillage fixe et uniforme.

On remarque sur cette figure que l'estimateur et l'erreur ont le même comportement local. Ainsi la mise en œuvre de la stratégie d'adaptation permettra de réduire l'erreur dans la zone de transition (zone où le rapport entre le centre de gravité du triangle et la taille de la cellule est compris entre 0.3 et 0.4). Pour montrer ce phénomène, nous représentons sur la figure suivante les mêmes grandeurs que dans la figure 3.8 obtenues en utilisant la stratégie d'adaptation de maillage. Notons que le nombre moyen de noeuds dans ce cas est de 1240. Le résultat obtenu est représenté par la figure 3.9

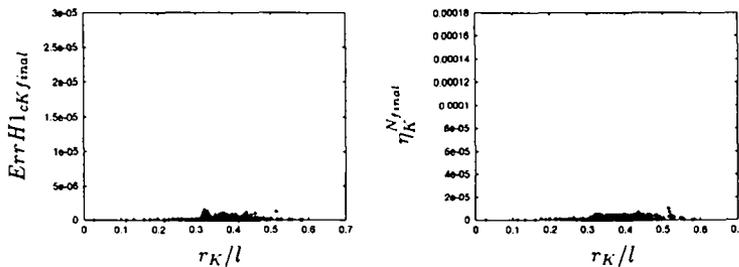


FIG. 3.9 – (a) Mesure de l'erreur $H^1 \text{err}_{cK}^{\text{final}}$ et (b) mesure de l'estimateur $\eta_K^{N_K^{\text{final}}}$ en fonction de r_K/l dans le cas où nous avons utilisé la stratégie d'adaptation de maillage.

Notons que nous avons volontairement utilisé les mêmes échelles sur les figures 3.8((a) et (b)) et 3.9 ((a) et (b)) pour représenter $\text{Err} H^1_{cK}^{\text{final}}$ et $\eta_K^{N_K^{\text{final}}}$. Ceci nous permet de comparer directement les erreurs et les estimateurs locaux. On remarque que l'utilisation du maillage adaptatif permet de réduire considérablement l'erreur commise dans la région de l'interface ($r_k/l \in [0.3, 0.4]$). Le tracé de l'estimateur dans ce dernier cas, nous montre qu'il y a équidistribution de l'erreur au facteur α près. Pour terminer cette section nous montrons encore que le paramètre TOL permet effectivement de contrôler l'erreur $\text{Err} H^1_c$ définie en 3.44. Pour ce faire, nous donnons un tableau dans lequel on place le rapport $\text{Err} H^1_c / TOL$ en fonction de la tolérance. (Dans ce test, nous avons choisi $\alpha = 0.5$.) Le tableau obtenu est le suivant

TOL	$ErrH1_c/TOL$
1.0	1.5672
0.5	1.5636
0.25	1.5466
0.2	1.5425

On remarque dans ce tableau que le rapport $ErrH1_c/TOL$ apparaissant dans la seconde colonne est quasiment constant. Ceci indique que le rapport entre la tolérance et l'erreur réelle ne dépend pas du nombre de noeuds du maillage. Le paramètre TOL permet donc de contrôler de manière efficace l'erreur réelle.

Les trois tests présentés ci-dessus permettent de conclure que l'algorithme et l'estimateur d'erreurs proposés dans la section 1.3 de ce chapitre est efficace dans le cas test considéré. Dans la section 2.4 nous montrerons que dans un cas physique isotrope cette stratégie permet également d'obtenir de bons résultats.

2.4 Etude de l'anisotropie de maillage

Dans cette section, nous présentons une *étude qualitative* de convergence spatiale de la méthode numérique présentée dans la section 1.2. Rappelons que dans le cas du modèle isotrope, les champs ϕ et c , solutions du problème 1.2, ont une symétrie radiale. Nous verrons que pour des maillages grossiers, c'est-à-dire des maillages pour lesquels $h > \delta$, cette symétrie n'est plus observée sur la solution numérique. Nous parlerons alors d'anisotropie de maillage. Une explication de ce phénomène nous permettra de conclure à la nécessité d'utiliser des maillages comportant un grand nombre de noeuds dans l'interface, c'est à dire à respecter la condition $h < \delta$. En pratique, cette exigence ne pourra pas être respectée dans le cas de maillage fixe. Nous montrerons que la stratégie de maillage adaptatif permet de concilier les exigences imposées par la physique et celles imposées par la limitation du nombre de noeuds liée au temps de calcul.

Pour ce test, nous reprenons toutes les grandeurs physiques de l'alliage Ni-Cu (voir paragraphe 3.4.4 du chapitre 1) à l'exception du coefficient de diffusion solide D_s que nous choisissons ici égal à celui du liquide, c'est-à-dire $D_s = D_l = 10^{-9} [m^2/s]$ et de la taille du domaine de calcul l que nous divisons par 10. Dès lors, il ne faudra pas perdre de vue que la simulation dans un cas physique réaliste nécessitera 100 fois plus de noeuds que dans ce cas particulier. La condition initiale est un germe circulaire de rayon $2 \cdot 10^{-7} [m]$ dont le centre coïncide avec le centre du domaine Ω . Plus précisément, à l'intérieur de ce disque nous avons $\phi = 0.0$, $c = 0.3994$ (germe solide) et à l'extérieur de ce disque nous avons $\phi = 1.0$ et $c = 0.40831$ (bain liquide). Notons que la concentration dans le solide correspond à la concentration $c_s(T = 1574[K])$ que l'on peut lire sur le diagramme de phase à l'équilibre (voir figure 1.11). Une première simulation, obtenue à l'aide d'un code utilisant une technique de différences finies est représentée sur la figure 3.10 (a).

Nous avons représenté sur cette figure le champ de concentration c au temps $T_{final} = 10^{-4} [s]$ (2000 itérations). Le maillage utilisé est représenté sur la figure 3.10(b). Il s'agit d'un maillage comportant 2500 noeuds, c'est à dire 50 noeuds sur chaque côté du carré.

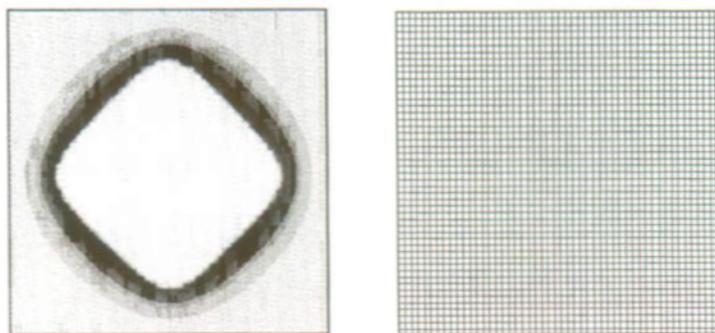


FIG. 3.10 - (a) Champ de concentration au temps $T_{final} = 10^{-4} [s]$ et (b) maillage en différences finies. Dans ce test $h = 7.2 \cdot 10^{-8} [m]$ et $\delta = 5.0 \cdot 10^{-8} [m]$

Nous remarquons qu'avec un tel maillage la solution numérique n'a plus la symétrie radiale de la solution exacte. Il est également intéressant de noter qu'il y a quatre directions privilégiées pour la croissance. Il s'agit des directions parallèles aux axes du maillage. Nous n'avons pas représenté sur cette figure le champ de phase ϕ . Disons simplement que le champ de phase présente les mêmes déformations directionnelles que le champ de concentration.

La seconde figure que nous présentons a été obtenue en utilisant les mêmes grandeurs physiques que dans le cas précédent. Nous utilisons, cette fois-ci le schéma décrit dans la section 1.2 de ce chapitre (éléments finis semi-implicite). La solution numérique pour le champ de concentration obtenue au temps $T_{final} = 10^{-4}$ [s] est représentée sur la figure 3.11(a). Le maillage utilisé est, quant à lui, représenté sur la figure 3.11(b)

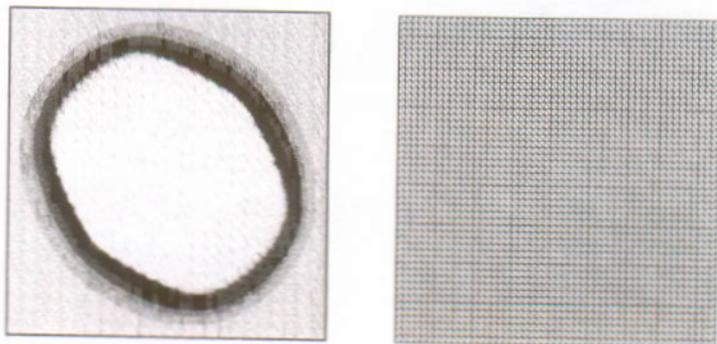


FIG. 3.11 - (a) Champ de concentration au temps $T_{final} = 10^{-4}$ [s] et (b) maillage en éléments finis. Dans ce test $h = 7.2 \cdot 10^{-8}$ [m] et $\delta = 5 \cdot 10^{-8}$ [m]

Cette fois, nous remarquons que la direction privilégiée pour la solidification fait un angle de 45 degrés avec les axes horizontaux et verticaux. De plus, il n'y a qu'une des diagonales qui est concernée par cette observation.

Les deux résultats ci-dessus permettent une première analyse de l'effet du maillage sur la solution. On remarque en effet que dans les deux cas les directions privilégiées sont parallèles aux arêtes des éléments composant le maillage. Ceci étant dit, on s'attend, en raison de la convergence des méthodes utilisées, à une diminution de cet effet pour des maillages plus fins.

Nous présentons ci-dessous un troisième test (fig 3.12 (a)) obtenu en utilisant les mêmes techniques et les mêmes grandeurs physiques que dans le second test, la différence provenant du fait que cette fois-ci nous utilisons un maillage comportant 160 noeuds sur chaque côté de la cellule. La figure 3.12(b), quant à elle, montre le résultat obtenu dans un cas où nous avons repris le second test en multipliant l'épaisseur d'interface δ (voir chapitre 1) par quatre.

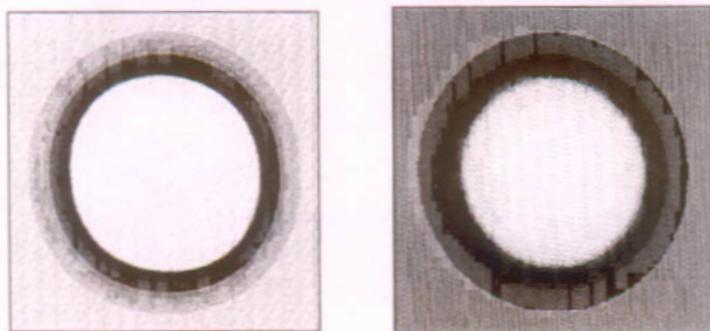


FIG. 3.12 - (a) *Éléments fins* avec $h = 2.25 \cdot 10^{-8}[m]$ et $\delta = 5 \cdot 10^{-8}[m]$ et (b) *éléments fins* avec $h = 7.2 \cdot 10^{-8}[m]$ et $\delta = 2 \cdot 10^{-7}[m]$.

Nous remarquons cette fois ci que les solutions obtenues sont qualitativement proches des solutions circulaires cherchées. Dans le tableau ci-dessous, nous reportons le rapport entre l'épaisseur d'interface δ et le pas d'espace h utilisés dans les quatre tests ci-dessus. Nous obtenons

Figure	$\frac{\delta}{h}$
3.10	0.694
3.11	0.694
3.12(a)	2.22
3.12(b)	2.77

Le rapport $\frac{\delta}{h}$ est proportionnel au nombre de noeuds présents dans l'interface. Nous concluons donc qu'il est important, lors de simulation numérique, de s'assurer qu'il y ait un nombre suffisant de noeuds dans l'interface. En effet, les figures 3.12 (a) et (b) ont un aspect proche des solutions circulaires cherchées (ici $\frac{\delta}{h} > 2.0$). Les solutions numériques représentées sur les figures 3.10 et 3.11, solutions calculées avec un rapport $\frac{\delta}{h} < 1$, sont quant à elles nettement influencées par le maillage utilisé.

Nous présentons un dernier résultat (fig 3.13 (a) et (b)) obtenu dans le même cas physique que les trois premiers tests. Le résultat a été obtenu en utilisant la stratégie de maillage adaptatif présentée dans la section 1.3 de ce chapitre.

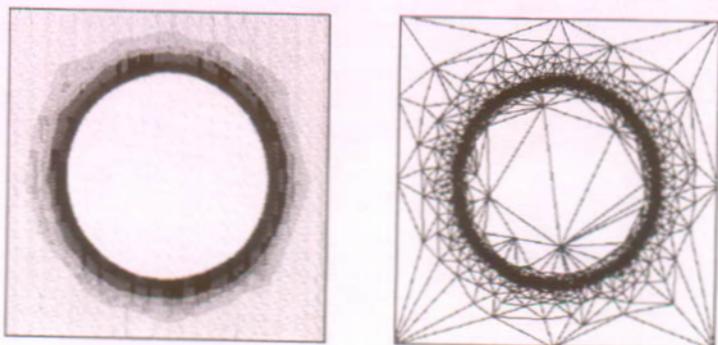


FIG. 3.13 - (a) Champ de concentration au temps $T_{final} = 10^{-4}[s]$ et (b) maillage adapté. Dans ce test, $\delta = 5 \cdot 10^{-8}[m]$ et $h = 1.5 \cdot 10^{-8}$.

Notons que le nombre moyen de noeuds composant la discrétisation spatiale est de 2156, c'est-à-dire du même ordre que pour les maillages des deux premiers tests tout en assurant un rapport $\frac{\delta}{h}$ de 3.333. Cette fois-ci, nous obtenons un résultat qualitativement satisfaisant. Nous avons ainsi diminué le nombre de mailles utilisées d'un facteur 16 par rapport au test présenté sur la figure 3.12(a).

Les tests présentés nous ont permis, dans le cas du modèle isotrope, de valider les méthodes numériques exposées dans la première section. Nous exposons encore, dans une dernière section, des résultats provenant de la simulation numérique du problème 1.3 (modèle anisotrope).

3 Simulation numérique de problèmes physiques

Le but de cette section est de présenter des résultats numériques obtenus en utilisant le modèle anisotrope présenté dans le paragraphe 3.4.4 du chapitre 1 et d'étudier l'influence de l'épaisseur d'interface δ sur le nombre de noeuds du maillage nécessaire à l'obtention d'une solution numérique qualitativement correcte. Ces simulations utilisent la stratégie d'adaptation de maillage présentée dans la section 1.3 de ce chapitre.

Dans toute la section nous reprenons les grandeurs physiques du paragraphe 3.4.4 du chapitre 1 à l'exception du coefficient de diffusion dans le solide D_s que l'on choisit tel que $D_s = D_l$ et de l'épaisseur d'interface δ qui est variable. La condition initiale choisie est, comme dans la section 2.4 de ce chapitre, un germe solide circulaire de rayon $2 \cdot 10^{-7}$ [m] dont le centre est confondu avec celui du domaine Ω . A l'intérieur de ce germe, le champ de phase ϕ prend la valeur 0 (germe solide) et en dehors du disque il prend la valeur 1 (bain liquide). La concentration, quant à elle, prend les valeurs $c_s = 0.3994$ dans le solide et $c_l = 0.40831$ dans le liquide. La concentration dans le solide correspond à la valeur de la concentration solide d'équilibre pour la température $T = 1574$ [K] que l'on peut lire sur le diagramme de phase présenté dans le chapitre 1 (figure 1.11). La concentration dans le liquide c_l est choisie comme dans l'article [WB95], afin d'obtenir un coefficient de sursaturation $\Delta = \frac{c_l - c_s}{c_l - c_s^*}$ de 87%. Notons que le diagramme de phase nous donne $c_l = 0.4668$ pour une température $T = 1574$ [K].

Rappelons que dans le modèle anisotrope on multiplie la quantité ε apparaissant dans l'expression (1.73) de l'entropie par $a(\psi)$ donné par

$$a(\psi) = 1 + \bar{a} \cos(k\psi), \quad (3.47)$$

où k est l'ordre de l'anisotropie, \bar{a} son amplitude (comprise entre 0 et 1) et ψ est l'angle entre $\nabla\phi$ et l'axe horizontal.

Dans l'exemple de l'alliage Ni-Cu (paragraphe 3.4.4 du chapitre 1) nous choisissons $k = 4$ pour traduire le fait que, dans ce cas, les dendrites possèdent quatre branches principales. L'amplitude de l'anisotropie prend la valeur $\bar{a} = 0.05$. Dans le but d'obtenir des résultats proches de la réalité physique, nous rajoutons, conformément aux explications du paragraphe 3.4 du chapitre 1, un bruit thermique d'une amplitude $\alpha = 0.3$ (voir les équations (1.130) et (1.133)).

Nous représentons ci-dessous l'évolution du front de solidification au cours du temps. Notons que le front de solidification est repéré par l'ensemble des points \vec{x} tels que $\phi_h(\vec{x}) = \frac{1}{2}$. Dans le but de réduire le temps de calcul, nous profitons de la symétrie du problème pour ne calculer la solution que sur le quart de la cellule physique Ω . En choisissant $\tau = 10^{-6}$ [s], $TOL = 0.75$, $\alpha = 0.5$ et $\delta = 10^{-7}$ [m], nous obtenons le résultat suivant

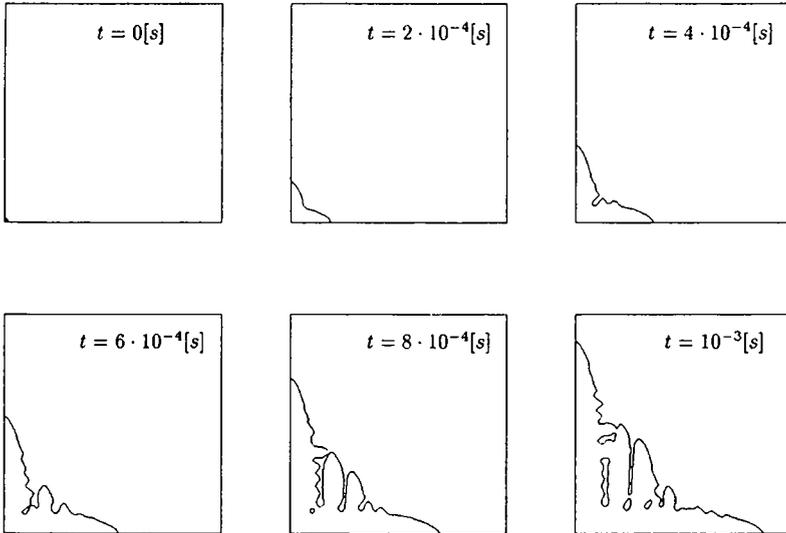


FIG. 3.14 – Evolution de l'interface solide-liquide dans un cas anisotrope avec bruit thermique

Nous remarquons sur ces figures que les directions privilégiées pour la solidification sont parallèles aux axes horizontaux et verticaux. Ce résultat provient du choix de la grandeur k et de la définition de l'angle ψ apparaissant dans (3.47). Nous constatons également une différence dans la croissance selon les directions horizontales et verticales. Ces dissymétries proviennent du fait que nous avons introduit un bruit thermique. La mesure de la vitesse de la pointe de la dendrite donne un résultat du même ordre de grandeur que celui obtenu dans [WB95]. En effet, nous avons ici une vitesse $v = 1.57 \cdot 10^{-2} [m/s]$ et dans [WB95] les auteurs trouvent $v = 1.38 \cdot 10^{-2} [m/s]$. Notons que le nombre de noeuds composant le maillage au temps final est $N = 21796$.

Ci-dessous, nous donnons encore le profil de concentration le long de l'axe horizontal de la dendrite au temps final $T_{final} = 10^{-3}$ [s]

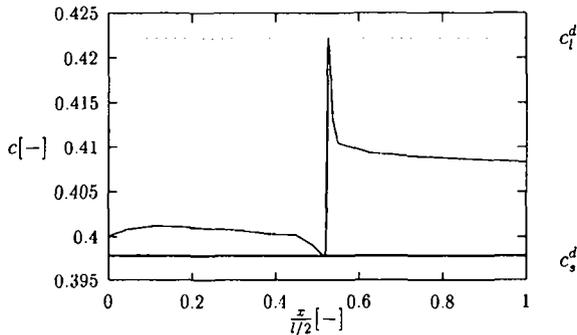


FIG. 3.15 – Profil de concentration le long de l'axe horizontal au temps final.

Nous constatons que le profil de concentration a l'allure typique de ceux que l'on trouve dans la littérature (voir par exemple [KMZ91]). Notons que les concentrations solide et liquide à l'interface, notées respectivement c_s^d et c_l^d , prennent les valeurs $c_s^d = 0.3978$ et $c_l^d = 0.4222$. Ces valeurs sont différentes des concentrations solide et liquide (c_s et c_l) correspondant aux valeurs d'équilibre pour un front plan stationnaire. Cette différence provient du fait que la courbure à la pointe de la dendrite ainsi que la vitesse d'avance de celle-ci ont une influence sur ces concentrations. Une étude du comportement de c_s^d et c_l^d pour $\delta \rightarrow 0$ permettrait de vérifier la validité des limites obtenues dans [Kes].

Ci-dessous nous montrons encore l'aspect des champs de phase et de concentration ainsi que le maillage au temps $T_{final} = 10^{-3}$ [s] obtenus dans le même cas physique qu'auparavant mais sans ajouter de bruit thermique

On remarque, en accord avec les arguments heuristiques nous ayant suggéré la stratégie d'adaptation de maillage, que le raffinement spatial est important uniquement dans la région du front de solidification. On constate également une différence qualitative entre les solutions ϕ représentées sur les figures 3.14 et 3.16. Dans le cas où nous ajoutons un bruit thermique (figure 3.14) nous remarquons en effet que les bras secondaires se sont plus développés que sur la figure 3.16, obtenue sans ajouter de bruit.

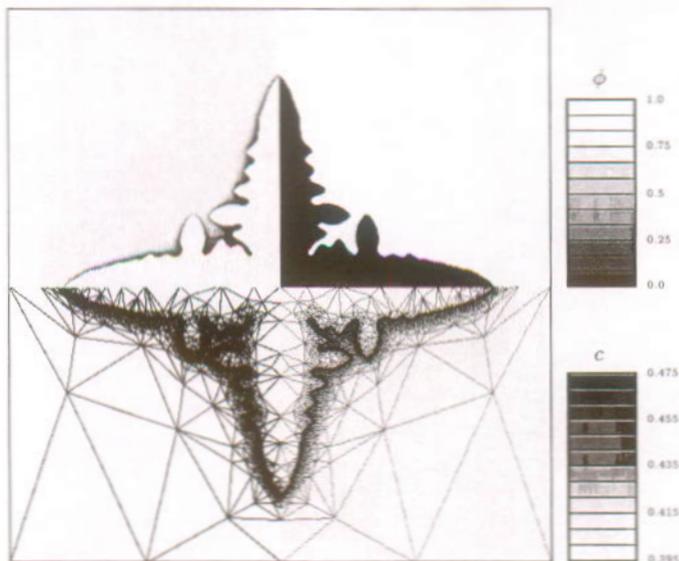


FIG. 3.16 - *Champ de phase, champ de concentration et maillage au temps final obtenus sans ajouter de bruit thermique.*

Ceci étant dit, nous présentons encore une étude de l'influence de l'épaisseur d'interface δ sur le nombre de noeuds N composant la triangulation. Afin de réaliser cette étude, nous avons effectué des simulations dans les mêmes conditions physiques que dans le cas précédent en faisant varier δ . Nous avons alors remarqué que la vitesse de la pointe de la dendrite dépend de ce paramètre. Ainsi, pour que la comparaison du nombre de noeuds ait un sens, nous avons décidé de considérer les maillages obtenus pour des dendrites de même taille. La tolérance a été choisie de sorte à ce que les solutions obtenues soient qualitativement correctes, c'est-à-dire telle que l'aspect de l'interface solide-liquide ne dépende plus de cette tolérance. Le comportement du nombre de noeuds en fonction de $\frac{1}{\delta}$ nous donne ainsi

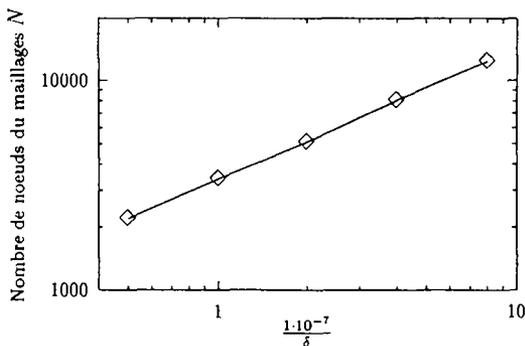


FIG. 3.17 -- Nombre de noeuds du maillage en fonction de $\frac{1}{\delta}$.

La pente de la droite obtenue est de 0.62, c'est-à-dire que le nombre de noeuds N composant la triangulation se comporte en $\delta^{-0.62}$. Dans le cas où nous utilisons des maillages fixes et uniformes, il est nécessaire de quadrupler le nombre de noeuds chaque fois que l'épaisseur d'interface est divisée par deux. Ainsi, dans ce cas, N se comporte en δ^{-2} . Or pour obtenir des résultats physique, il faudrait, comme le font remarquer Wheeler, Boettinger et McFadden dans [WBM92], considérer des épaisseurs d'interface 200 fois plus petites que celles utilisées ici. Il apparaît donc que l'adaptation de maillage permet de réduire considérablement N pour des épaisseurs d'interface faible, et donc de réduire le temps de calcul.

Pour conclure ce chapitre, nous rappelons brièvement les résultats obtenus et nous donnons quelques perspectives à notre travail.

Dans la section 2.2, nous avons exposé des résultats prouvant que le schéma numérique présenté dans la section converge en espace et en temps. Dans les sections 2.3 et 2.4, nous avons comparé le cas où nous utilisons des maillages fixes et uniformes avec le cas où nous utilisons la stratégie d'adaptation de maillage. Dans la section 3, nous avons montré que cette stratégie est applicable aux cas physiques.

Ceci étant dit, des simulations numériques du problème isotrope utilisant les grands physiques de la section 3 montrent que le choix du paramètre TOL doit être modifié. En effet, nous n'observons plus, lors de ces simulations, des solutions circulaires. Ceci indique que la tolérance est trop grande. Nous n'avons pas présenté dans ce travail des simulations utilisant une tolérance plus faible car dans ce cas le temps de calcul est trop important. Le temps nécessaire à la résolution des systèmes linéaires étant responsable de cette limitation, il nous semblerait judicieux de modifier cette résolution en utilisant une méthode itérative. Un tel travail permettrait alors des études du comportement des solutions en fonction de l'épaisseur d'interface δ . Etude nécessaire à la validation du modèle physique.

Annexe A

Considérations théoriques sur l'entropie d'équilibre

Dans cette annexe, nous explicitons quelques propriétés fondamentales des entropies monophasiques s_s et s_l . Sous l'hypothèse que ces propriétés sont satisfaites, nous établirons le résultat de régularité et de convexité de l'entropie d'équilibre s qui a été énoncé dans le paragraphe 2.2.2 (Proposition 1.1).

Pour garder les raisonnements aussi simples que possible, nous supposons d'emblée que la densité d'énergie minimale accessible au système $e_{\min,s}(c)$ lorsqu'il est dans l'état solide et $e_{\min,l}(c)$ lorsqu'il est dans l'état liquide est toujours nulle,

$$e_{\min,s}(c) = e_{\min,l}(c) = 0, \forall c \in [0, 1].$$

Cette restriction a pour effet de simplifier considérablement les ensembles \mathcal{E}_s , \mathcal{E}_l et \mathcal{E} sur lesquels sont définies les entropies monophasiques s_s et s_l et l'entropie d'équilibre s . On a simplement que (cf.(1.19) et (1.21))

$$\mathcal{E}_s = \mathcal{E}_l = \mathcal{E} = (0, \infty) \times [0, 1].$$

Le cas général où les fonctions $e_{\min,s}(c)$ et $e_{\min,l}(c)$ sont quelconques se traiterait de la même manière mais avec des complications d'ordre technique.

Le premier résultat que nous donnons, ne demande aucune hypothèse particulière sur les entropies monophasiques.

Proposition A.1 *L'entropie d'équilibre s définie sur \mathcal{E} par (1.23) est la plus petite fonction concave qui est supérieure aux entropies monophasiques s_s et à s_l .*

Preuve: Il résulte directement de (1.23) que s est supérieure aux fonctions s_s et s_l sur le domaine \mathcal{E} . Montrons que s est concave. Soit (\tilde{e}, \tilde{c}) et (\hat{e}, \hat{c}) deux éléments de \mathcal{E} ainsi que α et β deux nombres positifs dont la somme vaut 1. Il faut montrer que

$$s(\alpha\tilde{e} + \beta\hat{e}, \alpha\tilde{c} + \beta\hat{c}) \geq \alpha s(\tilde{e}, \tilde{c}) + \beta s(\hat{e}, \hat{c}). \quad (\text{A.1})$$

Soit $(\tilde{N}, \tilde{\mathbf{p}}, \tilde{\mathbf{x}}, \tilde{e}, \tilde{c})$ un élément de $R(\tilde{e}, \tilde{c})$ et $(\hat{N}, \hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{x}}, \hat{e}, \hat{c})$ un élément de $R(\hat{e}, \hat{c})$. Il est clair que l'état

$$(N, \mathbf{p}, \mathbf{x}, e, c) = (\tilde{N} + \hat{N}, (\alpha\tilde{\mathbf{p}}, \beta\hat{\mathbf{p}}), (\tilde{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{x}}), (\tilde{e}, \hat{e}), (\tilde{c}, \hat{c}))$$

est élément de $R(\alpha\tilde{e} + \beta\hat{e}, \alpha\tilde{c} + \beta\hat{c})$. En appliquant la définition 1.3 de s , on obtient que

$$s(\alpha\tilde{e} + \beta\hat{e}, \alpha\tilde{c} + \beta\hat{c}) \geq \sum_{j=1}^{j=N} p_j s_{x_j}(e_j, c_j) = \alpha \sum_{j=1}^{j=\tilde{N}} \tilde{p}_j s_{\tilde{x}_j}(\tilde{e}_j, \tilde{c}_j) + \beta \sum_{j=1}^{j=\hat{N}} \hat{p}_j s_{\hat{x}_j}(\hat{e}_j, \hat{c}_j).$$

On prend alors le supremum du membre de droite sur tous les $(\tilde{N}, \tilde{\mathbf{p}}, \tilde{\mathbf{x}}, \tilde{\mathbf{e}}, \tilde{\mathbf{c}}) \in R(\tilde{e}, \tilde{c})$ et tous les $(\hat{N}, \hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{e}}, \hat{\mathbf{c}}) \in R(\hat{e}, \hat{c})$ et on réutilise la définition 1.3 de s , on conclut que (A.1) est vraie.

Il reste à vérifier que toute fonction concave, f , supérieure à s , et à s_l est aussi supérieure à s . Pour ce faire, on prend (e, c) un point dans le domaine $(0, \infty) \times [0, 1]$ et $(N, \mathbf{p}, \mathbf{x}, \mathbf{e}, c)$ un élément de $R(e, c)$. Les relations $\mathbf{p} \in [0, 1]^N$, $\mathbf{p}^T \mathbf{u}_N = 1$, $\mathbf{p}^T \mathbf{e} = e$ et $\mathbf{p}^T \mathbf{c} = c$ signifient que le point (e, c) est une combinaison convexe des points (e_j, c_j) , $j = 1 \dots N$. Puisque f est concave et supérieure à s , et à s_l sur \mathcal{E} , on a $f(e, c) \geq \sum_{j=1}^{j=N} p_j f(e_j, c_j) \geq \sum_{j=1}^{j=N} p_j s_{x_j}(e_j, c_j)$. On prend le supremum du membre de droite sur tous les états $(N, \mathbf{p}, \mathbf{x}, \mathbf{e}, c) \in R(e, c)$ et on utilise la définition 1.3 de s . On conclut que $f(e, c) \geq s(e, c)$, ce qui achève la preuve de la proposition. ■

Pour une donnée $(e, c) \in \mathcal{E}$, il n'existe pas nécessairement un état d'équilibre tel qu'il est défini à la définition 1.3 du paragraphe 2.2.1. En revanche, il résulte directement de la définition 1.3 qu'il existe forcément une suite d'états maximisant l'entropie.

Définition A.1 Si $(e, c) \in \mathcal{E}$, on dit que $\{(N^n, \mathbf{p}^n, \mathbf{x}^n, \mathbf{e}^n, \mathbf{c}^n)\} \subset R(e, c)$, est une suite maximisante pour (e, c) si

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{j=1}^{j=N^n} p_j^n s_{x_j^n}(e_j^n, c_j^n) = s(e, c). \quad (\text{A.2})$$

Dans le paragraphe qui suit, nous nous proposons de montrer que si $(e, c) \in \overset{\circ}{\mathcal{E}}$ alors on peut toujours choisir la suite d'états $(N^n, \mathbf{p}^n, \mathbf{x}^n, \mathbf{e}^n, \mathbf{c}^n)$ maximisant l'entropie de telle façon que les concentrations $\{c_j^n\}$ ne s'approchent pas de 0 ou de 1 et que les énergies spécifiques $\{e_j^n\}$ ne tendent ni vers 0 ni vers l'infini. Ces caractérisations seront très utiles, mais ne sont pas vraies en toute généralité. En effet, elles reposent sur des propriétés particulières des entropies monophasiques s_s et s_l que nous donnons ici. Dans la première, on demande que les entropies monophasiques soient continûment dérivables par rapport à la densité d'énergie e et que les dérivées partielles $\partial s_s / \partial e(e, c)$ et $\partial s_l / \partial e(e, c)$ se comportent de façon uniforme par rapport à la concentration c lors que e s'annule ou tend vers l'infini.

Hypothèse A.1 Les entropies monophasiques s_s et s_l sont des fonctions de \mathcal{E} dans \mathbb{R} qui sont continûment dérivables par rapport à leur première argument e . De plus, il existe deux fonctions B et b qui sont continues, décroissantes et surjective de $(0, \infty)$ dans $(0, \infty)$ et qui sont telles que

$$B(e) > \frac{\partial}{\partial e} s_\kappa(e, c) > b(e), \quad (\text{A.3})$$

pour tout $\kappa \in \{s, l\}$, $e \in (0, \infty)$ et tout $c \in [0, 1]$.

La seconde propriété concerne la dérivabilité des entropies monophasiques par rapport à la concentration et au comportement uniforme des dérivées partielles $\partial s_s/\partial c(e, c)$ et $\partial s_l/\partial c(e, c)$ lorsque la densité d'énergie e varie dans un sous-ensemble compact de $(0, \infty)$.

Hypothèse A.2 Les entropies monophasiques s_s et s_l sont des fonctions de $\hat{\mathcal{E}}$ dans \mathbb{R} qui sont continûment dérivables par rapport à leur second argument c . De plus, pour tout intervalle fermé $I \subset (0, \infty)$, il existe deux fonctions H_I et h_I qui sont continues, décroissantes et surjective de $(0, 1)$ dans \mathbb{R} et qui sont telles que

$$H_I(c) > \frac{\partial}{\partial c} s_\kappa(e, c) > h_I(c), \quad (\text{A.4})$$

pour tout $\kappa \in \{s, l\}$, $c \in (0, 1)$ et tout $e \in I$.

Remarque A.1 Les fonctions b et B que nous avons introduites à la propriété A.1 sont des bijections de $(0, \infty)$ dans $(0, \infty)$. Pour tout $e \in (0, \infty)$, il existe donc deux et deux uniques nombres $e_m(e)$ et $e_M(e)$ qui satisfont

$$b(e_m(e)) = B(e) \text{ et } B(e_M(e)) = b(e). \quad (\text{A.5})$$

On déduit de la Figure A.1 que les fonctions $e \mapsto e_m(e)$ et $e \mapsto e_M(e)$ sont croissantes et qu'elles satisfont

$$0 < e_m(e) < e < e_M(e) < \infty, \forall e \in (0, \infty). \quad (\text{A.6})$$

Remarque A.2 De la même manière, si I est un sous-ensemble compact de $(0, \infty)$, alors les fonctions h_I et H_I que nous avons introduites à la propriété A.2 sont des bijections de $(0, 1)$ dans \mathbb{R} . Pour tout $c \in (0, 1)$, il existe donc deux et deux uniques nombres $c_{m,I}(c)$ et $c_{M,I}(c)$ qui satisfont

$$h_I(c_{m,I}(c)) = H_I(c) \text{ et } H_I(c_{M,I}(c)) = h_I(c). \quad (\text{A.7})$$

On déduit de la Figure A.1 que les fonctions $c \mapsto h_I(c)$ et $c \mapsto H_I(c)$ sont croissantes et qu'elles satisfont

$$0 < c_{m,I}(c) < c < c_{M,I}(c) < 1 \forall c \in (0, 1). \quad (\text{A.8})$$

Nous pouvons maintenant énoncer la

Proposition A.2 On suppose que les propriétés A.1 et A.2 sont satisfaites par les entropies monophasiques. Alors, pour tout sous-ensemble compact $K = [e_1, e_2] \times [c_1, c_2]$ de $\hat{\mathcal{E}}$, il existe un ouvert connexe, W , compactement contenu dans $\hat{\mathcal{E}}$, et un nombre positif δ avec la propriété suivante. Pour tout couple $(e, c) \in K$ on peut trouver une suite maximisante $\{(N^n, \mathbf{p}^n, \mathbf{x}^n, \mathbf{e}^n, \mathbf{c}^n)\}$ pour (e, c) qui satisfait

$$\text{dist}((e_j^n, c_j^n); W^c) \geq \delta, j = 1 \dots N^n, n \in \mathbb{N}. \quad (\text{A.9})$$

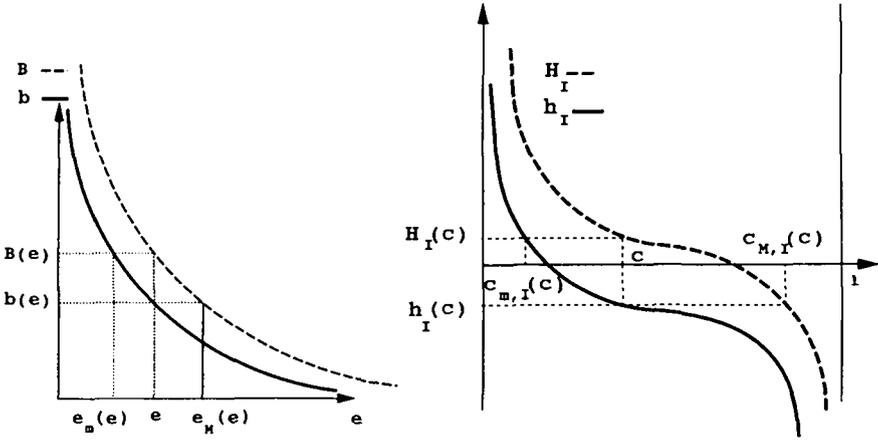


FIG. A.1 - Les fonctions e_m , e_M , $c_{m,I}$ et $c_{M,I}$.

Pour prouver cette proposition, nous aurons besoin de deux résultats intermédiaires.

Lemme A.1 Soit $(e, c) \in \mathcal{E}$ et $(N, \mathbf{p}, \mathbf{x}, e, c)$ un élément quelconque de $R(e, c)$. On fait l'hypothèse que la propriété A.1 est vérifiée par les entropies monophasiques s , et s_I et on considère les nombres $e_m(e) < e$ et $e_M(e) > e$ tels qu'ils sont définis dans la remarque A.1. Alors il existe un vecteur $\tilde{e} \in [e_m(e), e_M(e)]^N$ qui est tel que l'état $(N, \mathbf{p}, \mathbf{x}, \tilde{e}, c)$ appartienne à $R(e, c)$ et présente une entropie supérieure ou égale à celle de l'état $(N, \mathbf{p}, \mathbf{x}, e, c)$.

Preuve: On procède en deux étapes. On commence par établir l'existence d'un vecteur

$$e' \in [e_m(e), \max_{1 \leq j \leq N} e_j]^N \tag{A.10}$$

qui est tel que l'état $(N, \mathbf{p}, \mathbf{x}, e', c)$ appartienne à $R(e, c)$ et présente une entropie S' supérieure ou égale à l'entropie S de l'état $(N, \mathbf{p}, \mathbf{x}, e, c)$.

On décompose l'ensemble d'indice $\{1 \dots N\}$ en trois sous-ensembles disjoints $\{j_1 \dots j_q\}$, $\{l_1 \dots l_s\}$ et $\{i_1 \dots i_t\}$ de sorte que

$$e_{j_1} \leq \dots \leq e_{j_q} < e_m(e) \leq e_{i_1} \leq \dots \leq e_{i_t} \leq e < e_{l_1} \leq \dots \leq e_{l_s} \tag{A.11}$$

et on affirme qu'il existe $\alpha \in [0, 1]$ tel que

$$\sum_{r=1}^{r=q} p_{j_r} e_m(e) + \sum_{r=1}^{r=t} p_{i_r} e_{i_r} + \sum_{r=1}^{r=s} p_{l_r} (\alpha e_{l_r} + (1 - \alpha)e) = e. \tag{A.12}$$

En effet, si $\alpha = 0$, le membre de gauche de (A.12) est une combinaison convexe de nombres tous inférieurs ou égaux à e , il est donc lui-même inférieur ou égal à e . Si $\alpha = 1$ on déduit de la positivité des p_j et du fait que $e_m(e) > e_{j_r}$ pour $r = 1 \dots q$, que le membre de gauche de (A.12) est supérieur ou égal à $\mathbf{p}^T e = e$. On peut donc

conclure qu'il existe un $\alpha \in [0, 1]$ tel que (A.12) soit vrai en appliquant le théorème de la valeur intermédiaire.

On définit alors e' en posant

$$e'_{j_r} = e_m(e), \quad r = 1 \dots q, \quad e'_{i_r} = e_{i_r}, \quad r = 1 \dots t, \quad e'_{i_r} = \alpha e_{i_r} + (1 - \alpha)e, \quad r = 1 \dots s. \quad (\text{A.13})$$

Compte tenu de la définition (A.11) des indices j_r , l_r et i_r , on vérifie facilement que e' satisfait (A.10). Il résulte aussi de (A.13) et de (A.12) que l'état $(N, \mathbf{p}, \mathbf{x}, e', \mathbf{c})$ appartient à $R(e, c)$. Pour montrer que $S' \geq S$, on introduit la fonction

$$f(\eta) = \sum_{j=1}^{j=N} p_j s_{x_j}(e_j + \eta(e'_j - e_j), c_j)$$

dont la valeur en $\eta = 0$ correspond à l'entropie S de l'état $(N, \mathbf{p}, \mathbf{x}, e, \mathbf{c})$ et dont la valeur en $\eta = 1$ correspond à l'entropie S' de l'état $(N, \mathbf{p}, \mathbf{x}, e', \mathbf{c})$. A cause de la régularité des entropies monophasiques (cf. Propriété A.1), la fonction f est dérivable,

$$\frac{d}{d\eta} f(\eta) = \sum_{j=1}^{j=N} p_j (e'_j - e_j) \frac{\partial}{\partial e} s_{x_j}(e_j + \eta(e'_j - e_j), c_j). \quad (\text{A.14})$$

Compte tenu de (A.11) et de (A.13), le facteur $p_j(e'_j - e_j)$ est positif (i.e $e'_j > e_j$) si et seulement si $j = j_r$, pour un $r \in \{1 \dots q\}$. Dans ce cas $e_j + \eta(e'_j - e_j) \leq e_m(e)$ pour tout $\eta \in [0, 1]$ et la dérivée partielle $\partial s_{x_j} / \partial e$ au point $(e_j + \eta(e'_j - e_j), c_j)$ est plus grande que $B(e)$. Toujours à cause de (A.11) et de (A.13), le facteur $p_j(e'_j - e_j)$ est négatif (i.e $e'_j < e_j$) si et seulement si $j = l_r$, $r \in \{1 \dots s\}$. Dans ce cas $e_j + \eta(e'_j - e_j) \geq e$ et la dérivée partielle $\partial s_{x_j} / \partial e$ au point $(e_j + \eta(e'_j - e_j), c_j)$ est plus petite que $B(e)$. Dans tous les autres cas, le facteur $p_j(e'_j - e_j)$ est nul. On déduit de ces remarques et de (A.14) que

$$\frac{d}{d\eta} f(\eta) \geq \sum_{j=1}^{j=N} p_j (e'_j - e_j) B(e) = \mathbf{p}^T (\mathbf{e}' - \mathbf{e}) B(e) = 0, \quad \forall \eta \in [0, 1],$$

la dernière égalité étant due au fait que les deux états $(N, \mathbf{p}, \mathbf{x}, e, \mathbf{c})$ et $(N, \mathbf{p}, \mathbf{x}, e', \mathbf{c})$ appartiennent à $R(e, c)$. On conclut que $f(1) = S' \geq f(0) = S$, ce qui achève la première étape.

Dans la deuxième étape, on observe, par une simple transposition du raisonnement que l'on vient d'effectuer, qu'il existe un vecteur $\tilde{e} \in [\min_{1 \leq j \leq N} e'_j, e_m(e)]^N$ qui est tel que l'état $(N, \mathbf{p}, \mathbf{x}, \tilde{e}, \mathbf{c})$ appartienne à $R(e, c)$ et présente une entropie supérieure ou égale à l'entropie de l'état $(N, \mathbf{p}, \mathbf{x}, e', \mathbf{c})$. Comme $\min_{1 \leq j \leq N} e'_j \geq e_m(e)$ (cf. (A.10)), le Lemme est entièrement démontré. ■

Lemme A.2 Soit $(e, c) \in \mathcal{E}$, I un sous-ensemble compact de $(0, \infty)$ et $(N, \mathbf{p}, \mathbf{x}, e, \mathbf{c})$ un élément de $R(e, c)$ tel que $e_j \in I$ pour tout $j \in \{1 \dots N\}$. On fait l'hypothèse que la propriété A.2 est vérifiée par les entropies monophasiques s_s et s_l et on considère les nombres $c_{m,I}(c) < c$ et $c_{M,I}(c) > c$ tels qu'ils sont définis dans la remarque A.2. Alors il existe un vecteur $\tilde{c} \in [c_{m,I}(c), c_{M,I}(c)]^N$ tel que l'état $(N, \mathbf{p}, \mathbf{x}, e, \tilde{c})$ appartienne à $R(e, c)$ et présente une entropie supérieure ou égale à celle de l'état $(N, \mathbf{p}, \mathbf{x}, e, \mathbf{c})$.

Nous ne prouverons pas ce Lemme. Sa démonstration repose en effet sur les mêmes arguments que ceux utilisés pour établir le Lemme A.1. Nous sommes maintenant à même de donner la

Preuve de la Proposition A.2: On définit l'intervalle $I = [e_m(e_1), e_M(e_2)] \subset (0, \infty)$

ainsi que le compact $C = I \times [c_{m,I}(c_1), c_{M,I}(c_2)] \subset \overset{\circ}{\mathcal{E}}$.

Prenons $(e, c) \in K = [e_1, e_2] \times [c_1, c_2]$ et $\{(N^n, \mathbf{p}^n, \mathbf{x}^n, \mathbf{e}^n, \mathbf{c}^n)\}$ une suite maximisante qui lui correspond. En appliquant à chaque état $(N^n, \mathbf{p}^n, \mathbf{x}^n, \mathbf{e}^n, \mathbf{c}^n)$ la transformation proposée dans le Lemme A.1, on obtient une nouvelle suite maximisante $\{(N^n, \mathbf{p}^n, \mathbf{x}^n, \tilde{\mathbf{e}}^n, \mathbf{c}^n)\}$ pour le couple (e, c) qui satisfait $\tilde{e}_j^n \in [c_m(e), e_M(e)]$ pour tout $j = 1 \dots N^n$ et tout $n \in \mathbb{N}$. Comme $e \in [e_1, e_2]$, les propriétés de monotonie des fonctions e_m et e_M impliquent que $e_m(e_1) \leq e_m(e)$ et que $e_M(e_2) \geq e_M(e)$ et on peut conclure que $\tilde{e}_j^n \in I$. En appliquant alors à chaque état $(N^n, \mathbf{p}^n, \mathbf{x}^n, \tilde{\mathbf{e}}^n, \mathbf{c}^n)$ la transformation proposée dans le Lemme A.2, on obtient une troisième suite maximisante $\{(N^n, \mathbf{p}^n, \mathbf{x}^n, \tilde{\mathbf{e}}^n, \tilde{\mathbf{c}}^n)\}$ pour le couple (e, c) . Elle satisfait $(\tilde{e}_j^n, \tilde{c}_j^n) \in I \times [c_{m,I}(c), c_{M,I}(c)]$ pour tout $j = 1 \dots N^n$ et tout $n \in \mathbb{N}$. Comme $c \in [c_1, c_2]$, il résulte de la monotonie des fonctions $c_{m,I}$ et $c_{M,I}$ que $c_{m,I}(c_1) \leq c_{m,I}(c)$ et que $c_{M,I}(c_2) \geq c_{M,I}(c)$. On a ainsi que

$$(\tilde{e}_j^n, \tilde{c}_j^n) \in C, \forall j = 1 \dots N^n, \forall n \in \mathbb{N}. \quad (\text{A.15})$$

Puisque C est un sous-ensemble compact de $\overset{\circ}{\mathcal{E}}$, il existe un ouvert connexe W , compactement contenu dans $\overset{\circ}{\mathcal{E}}$, et un nombre positif δ tels que $\text{dist}(C; W^c) \geq \delta$. Cette remarque et la relation (A.15) nous permettent de conclure. ■

La Proposition A.2 a un corollaire immédiat. Elle implique en effet que l'entropie d'équilibre $s(e, c)$ introduite en (1.23) a une valeur finie en tout point $(e, c) \in \mathcal{E}$.

Corollaire A.1 *Si les propriétés A.1 et A.2 sont satisfaites par les entropies monophasiques s_s et s_l , alors l'entropie d'équilibre (définie par (1.23)) satisfait la majoration*

$$s(e, c) \leq \max_{(\epsilon, \gamma) \in W(e, c)_{\kappa=s, l}} s_s(\epsilon, \gamma) < \infty, \forall (e, c) \in \overset{\circ}{\mathcal{E}},$$

où $W(e, c)$ dénote l'ouvert W correspondant au compact $K = \{(e, c)\}$ dans la proposition A.2.

Si elle ne contient que des états qui sont constitués par N_0 phases au plus, la suite maximisante, construite dans la Proposition A.2, possède assurément un "point d'accumulation". Compte tenu de (A.2), ce point d'accumulation est un état d'équilibre tel qu'il a été introduit dans la définition 1.4 du paragraphe 2.2.1 et on peut énoncer ce résultat sous la forme d'un corollaire de la Proposition A.2.

Corollaire A.2 *On suppose que les entropies monophasiques s_s et s_l satisfont les propriétés A.1 et A.2. Alors, s'il existe une suite maximisante $\{(N^n, \mathbf{p}^n, \mathbf{x}^n, \mathbf{e}^n, \mathbf{c}^n)\}$ pour le couple $(e, c) \in \overset{\circ}{\mathcal{E}}$ qui satisfait $N^n \leq N_0$ pour tout $n \in \mathbb{N}$ et pour un certain $N_0 \in \mathbb{N}$, il existe un état d'équilibre associé à (e, c) du type $(N_0, \mathbf{p}, \mathbf{x}, \mathbf{e}, \mathbf{c})$. Cet état d'équilibre satisfait la relation $(e_j, c_j) \in W(e, c)$ pour tout $j = 1 \dots N_0$ où $W(e, c)$ dénote l'ouvert W qui correspond au compact $K = \{(e, c)\}$ dans la Proposition A.2.*

On étudie maintenant la dérivabilité de l'entropie d'équilibre s . Les résultats qu'on obtient sont basés sur l'hypothèse que les entropies monophasiques satisfont les Propriétés de dérivabilité A.1 et A.2.

Proposition A.3 *Sous l'hypothèse que les entropies monophasique possèdent les propriétés A.1 et A.2, on a que*

- a) *l'entropie d'équilibre, s , définie en (1.23), est dérivable en tout point $(e, c) \in \overset{\circ}{\mathcal{E}}$,*
b) *si $\{(N^n, \mathbf{p}^n, \mathbf{x}^n, \mathbf{e}^n, \mathbf{c}^n)\}$ est une suite maximisante pour le couple $(e, c) \in \overset{\circ}{\mathcal{E}}$ et s'il existe un ouvert connexe W compactement contenu dans $\overset{\circ}{\mathcal{E}}$ et un nombre positif $\delta > 0$ tels que $\text{dist}((e_j^n, c_j^n); W^c) \geq \delta$ pour tout $j = 1 \dots N^n$ et tout $n \in \mathbb{N}$, alors*

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{j=1}^{j=N^n} p_j^n \nabla_{s_{x_j^n}}(e_j^n, c_j^n) = \nabla s(e, c). \quad (\text{A.16})$$

Pour prouver cette proposition, nous aurons besoin de deux résultats intermédiaires et de la notion de sous-gradients.

Définition A.2 *Soit $n \in \mathbb{N}$, D un sous-ensemble ouvert de \mathbb{R}^N , f une application de D dans \mathbb{R} , \mathbf{x} un élément de D et \mathbf{a} un élément de \mathbb{R}^N . On dit alors que \mathbf{a} est un sous-gradient de f au point \mathbf{x} si, pour toute suite $\{\mathbf{y}_n\} \subset \mathbb{R}^N$ qui converge vers \mathbf{x} , il existe une suite $\{\epsilon_n\} \subset \mathbb{R}$ qui converge vers 0 et qui est telle que*

$$f(\mathbf{y}_n) \geq f(\mathbf{x}) + \mathbf{a}^T(\mathbf{y}_n - \mathbf{x}) + \epsilon_n \|\mathbf{y}_n - \mathbf{x}\|.$$

Le premier résultat qui sera utilisé dans la preuve de la Proposition A.3 concerne la construction de sous-gradients pour la fonction s .

Lemme A.3 *On suppose que les entropies monophasique possèdent les propriétés A.1 et A.2 et que $\{(N^n, \mathbf{p}^n, \mathbf{x}^n, \mathbf{e}^n, \mathbf{c}^n)\}$ est une suite maximisante pour le couple $(e, c) \in \overset{\circ}{\mathcal{E}}$. Alors, s'il existe un ouvert connexe W compactement contenu dans $\overset{\circ}{\mathcal{E}}$ et un nombre positif $\delta > 0$ tels que $\text{dist}((e_j^n, c_j^n); W^c) \geq \delta$ pour tout $j = 1 \dots N^n$ et tout $n \in \mathbb{N}$, tout point d'accumulation (λ, ν) de la suite*

$$\left\{ \sum_{j=1}^{j=N^n} p_j^n \nabla_{s_{x_j^n}}(e_j^n, c_j^n) \right\} \subset \mathbb{R}^2 \quad (\text{A.17})$$

est un sous-gradient de s au point (e, c) .

Preuve: On va prouver qu'il existe une application $K : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}$ satisfaisant

$$\lim_{(n, \xi) \rightarrow (0, 0)} K(\eta, \xi) = 0 \quad (\text{A.18})$$

et telle que la relation

$$s(e', c') \geq s(e, c) + \lambda(e' - e) + \nu(c' - c) + (|e' - e| + |c' - c|)K(e' - e, c' - c) \quad (\text{A.19})$$

soit vraie pour tout couple (e', c') choisi dans la boule ouverte de rayon δ et centrée en (e, c) . Cela signifiera que (λ, ν) est un sous-gradient de s au point (e, c) et le Lemme sera établi.

Soit $(N, \mathbf{p}, \mathbf{x}, \mathbf{e}, \mathbf{c}) \in R(e, c)$ un état qui satisfait la relation

$$\text{dist}((e_j, c_j); W^c) \geq \delta, j = 1 \dots N. \quad (\text{A.20})$$

Si $(e', c') \in B((e, c), \delta)$, on peut déduire de (A.20) que l'état $(N, \mathbf{p}, \mathbf{x}, \mathbf{e}', \mathbf{c}')$, qu'on définit en posant $e'_j = e_j + (e' - e)$ et $c'_j = c_j + (c' - c)$ pour $j = 1 \dots N$ satisfait la relation

$$(e'_j, c'_j) \in W, j = 1 \dots N. \quad (\text{A.21})$$

Comme $W \subset \mathcal{E}$, que $\mathbf{p}^T \mathbf{e}' = \mathbf{p}^T \mathbf{e} + (e' - e) = e'$ et que $\mathbf{p}^T \mathbf{c}' = \mathbf{p}^T \mathbf{c} + (c' - c) = c'$, on a, en particulier, que $(N, \mathbf{p}, \mathbf{x}, \mathbf{e}', \mathbf{c}') \in R(e', c')$ et la définition 1.3 de $s(e', c')$ nous permet d'écrire:

$$s(e', c') \geq \sum_{j=1}^{j=N} p_j s_{x_j}(e'_j, c'_j).$$

Dans le membre de droite de cette inégalité, on évalue, pour tout $j = 1 \dots N$, la fonction s_{x_j} en $(e'_j, c'_j) \in W$ grâce à un développement de Taylor d'ordre 1 autour du point $(e_j, c_j) \in W$. On obtient que

$$\begin{aligned} s(e', c') \geq \sum_{j=1}^{j=N} p_j s_{x_j}(e_j, c_j) + (e' - e) \sum_{j=1}^{j=N} p_j \frac{\partial}{\partial e} s_{x_j}(e_j, c_j) + (c' - c) \sum_{j=1}^{j=N} p_j \frac{\partial}{\partial c} s_{x_j}(e_j, c_j) \\ + (|e' - e| + |c' - c|) \sum_{j=1}^{j=N} p_j k_{x_j}(e_j, c_j; e'_j, c'_j), \quad (\text{A.22}) \end{aligned}$$

où k_s et k_l sont deux fonctions de $W \times W$ dans \mathbb{R} . Elles sont telles que

$$\lim_{(\epsilon', \gamma') \rightarrow (\epsilon, \gamma)} k_\kappa(\epsilon, \gamma, \epsilon', \gamma') = 0, \forall (\epsilon, \gamma) \in W, \kappa = s, l. \quad (\text{A.23})$$

Comme W est compactement contenu dans $\mathring{\mathcal{E}}$, les dérivées partielles des fonctions s_s et s_l sont uniformément continues sur cet ensemble. Il résulte de cette remarque et de la connexité de W que la convergence (A.23) est en réalité uniforme en $(\epsilon, \gamma) \in W$. Cela signifie qu'il existe une certaine fonction $K : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}$ satisfaisant (A.18) et telle que

$$|k_\kappa(\epsilon, \gamma, \epsilon', \gamma')| \leq K(\epsilon' - \epsilon, \gamma' - \gamma), \forall (\epsilon, \gamma, \epsilon', \gamma') \in W \times W, \kappa = s, l. \quad (\text{A.24})$$

La relation (A.22) étant vraie pour tout $(N, \mathbf{p}, \mathbf{x}, \mathbf{e}, \mathbf{c}) \in R(e, c)$ satisfaisant (A.20), on peut l'écrire pour chacun des états $(N^n, \mathbf{p}^n, \mathbf{x}^n, \mathbf{e}^n, \mathbf{c}^n)$ composant la suite maximisante introduite dans l'énoncé. On obtient alors (A.19) en utilisant la majoration (A.24) et le fait que $\sum_{j=1}^{j=N^n} p_j^n = 1$ puis en faisant tendre n vers l'infini. ■

Le second résultat qui sera utilisé dans la preuve de la Proposition A.3 est un critère de dérivabilité qui est propre aux fonctions concaves.

Lemme A.4 Soit $N \in \mathbb{N}$, $W \subset \mathbb{R}^N$ un ouvert, $f : W \rightarrow \mathbb{R}$ une fonction concave, \mathbf{x} un élément de W . Alors si $\mathbf{a} \in \mathbb{R}^2$ est un sous-gradient de f au point \mathbf{x} , f est dérivable au point \mathbf{x} et $\nabla f(\mathbf{x}) = \mathbf{a}$.

Preuve: Soit $\{x_n\} \subset W$ une suite qui converge vers x . On définit x'_n par

$$x = \frac{x_n + x'_n}{2}, n \in \mathbb{N}. \quad (\text{A.25})$$

Comme x_n converge vers $x \in W$ et que W est ouvert, il existe un rang N_0 tel que $n \geq N_0$ entraîne $x'_n \in W$. Appliquant la sous-dérivabilité de f en x et le fait que $x'_n - x = -(x_n - x)$ (cf.(A.25)), on trouve qu'il existe $\epsilon'_n \rightarrow 0$, tel que

$$f(x'_n) \geq f(x) - a^T(x_n - x) + \epsilon'_n \|x_n - x\|, n \geq N_0.$$

Puisque la relation (A.25) et la concavité de f sur W impliquent que $f(x_n) \leq 2f(x) - f(x'_n)$, $n \geq N_0$, on obtient que

$$f(x_n) \leq f(x) + a^T(x_n - x) - \epsilon'_n \|x_n - x\|, n \geq N_0. \quad (\text{A.26})$$

D'un autre côté, en utilisant encore une fois que a est un sous-gradient de f au point x , on a que

$$f(x_n) \geq f(x) + a^T(x_n - x) + \epsilon_n \|x_n - x\|, n \in \mathbb{N}, \quad (\text{A.27})$$

avec $\epsilon_n \rightarrow 0$. Combinant (A.26) et (A.27), on conclut qu'il existe $\eta_n \rightarrow 0$ tel que $f(x_n) = f(x) + a^T(x_n - x) + \eta_n \|x_n - x\|$. Le Lemme est démontré. ■

Nous sommes maintenant à même de donner la

Preuve de la Proposition A.3: Soit $(e, c) \in \mathring{\mathcal{E}}$. On utilise la Proposition A.2 pour construire un ouvert W compactement inclus dans $\mathring{\mathcal{E}}$, un nombre positif δ et une suite maximisante $\{(N^n, p^n, x^n, e^n, c^n)\}$ satisfaisant $\text{dist}((e_j^n, c_j^n); W^c) \geq \delta$ pour tout $j = 1 \dots N^n$ et tout $n \in \mathbb{N}$. Il résulte alors des Propriétés A.1 et A.2 concernant la dérivabilité des entropies monophasiques que la suite

$$\left\{ \sum_{j=1}^{j=N^n} p_j^n \nabla s_{x_j^n}(e_j^n, c_j^n) \right\} \quad (\text{A.28})$$

est bornée dans \mathbb{R}^2 . En conséquence, elle possède un point d'accumulation (λ, ν) . Il résulte du Lemme A.3 que (λ, ν) est un sous-gradient de s au point (e, c) . Puisque s est concave (cf. Proposition A.1), on déduit du Lemme A.4 que s est dérivable au point (e, c) et que $(\lambda, \nu) = \nabla s(e, c)$. Cette remarque établit la première partie de la Proposition. Mais elle indique aussi que $\nabla s(e, c)$ est le seul point d'accumulation possible de la suite (A.28). Cette dernière converge donc nécessairement vers $\nabla s(e, c)$, ce qui démontre la seconde partie de la Proposition. ■

La théorie des multiplicateurs de Lagrange et le résultat de la Proposition A.3 permet d'écrire des équations nécessaires pour les états d'équilibre éventuels.

Proposition A.4 Soit (N, p, x, e, c) un état d'équilibre pour le couple $(e, c) \in \mathring{\mathcal{E}}$. On suppose qu'il est tel que $p_j \neq 0$ et $(e_j, c_j) \in \mathring{\mathcal{E}}$ pour tout $j = 1 \dots N$. Alors,

si les entropies monophasiques possèdent les propriétés A.1 et A.2, on a, pour tout $j = 1 \dots N$, que

$$\nabla_{s_x}(e_j, c_j) = \nabla s(e, c), \quad (\text{A.29})$$

$$s_x(e_j, c_j) = s(e, c) + (e_j - e) \frac{\partial}{\partial e} s(e, c) + (c_j - c) \frac{\partial}{\partial c} s(e, c). \quad (\text{A.30})$$

Preuve : Il résulte de la définition de l'état d'équilibre donnée dans le paragraphe 2.2.1 que le triplet $(\mathbf{p}, \mathbf{e}, \mathbf{c}) \in (0, 1)^N \times (0, \infty)^N \times (0, 1)^N$ réalise le maximum de l'application $(\mathbf{q}, \boldsymbol{\epsilon}, \boldsymbol{\gamma}) \mapsto \sum_{j=1}^N q_j s_x(e_j, \gamma_j)$ parmi tous les triplets $(\mathbf{q}, \boldsymbol{\epsilon}, \boldsymbol{\gamma}) \in (0, 1)^N \times (0, \infty)^N \times (0, 1)^N$ qui satisfont les trois contraintes $\mathbf{q}^T \mathbf{u}^N = 1$, $\mathbf{q}^T \boldsymbol{\epsilon} = e$ et $\mathbf{q}^T \boldsymbol{\gamma} = c$. En utilisant la dérivabilité des entropies monophasiques et le fait que $p_j \neq 0$ pour tout $j = 1 \dots N$, on obtient que \mathbf{e} et \mathbf{c} sont tels que

$$\nabla_{s_x}(e_j, c_j) = (\lambda, \nu) \text{ et } s_x(e_j, c_j) = \kappa + \lambda e_j + \nu c_j, \quad \forall j = 1 \dots N, \quad (\text{A.31})$$

où λ, ν et κ sont les *multiplicateurs de Lagrange* des trois contraintes.

Pour terminer la démonstration, il suffit d'interpréter les quantités λ, ν et κ .

Puisque $(N, \mathbf{p}, \mathbf{x}, \mathbf{e}, \mathbf{c})$ est un état d'équilibre, on peut tirer de la partie **b)** de la Proposition A.3 et de la définition 1.4 que

$$\sum_{j=1}^N p_j \nabla_{s_x}(e_j, c_j) = \nabla s(e, c) \quad \text{et que} \quad \sum_{j=1}^N p_j s_x(e_j, c_j) = s(e, c).$$

On remplace, dans ces deux relations, les quantités $\nabla_{s_x}(e_j, c_j)$ et $s_x(e_j, c_j)$ par leurs expressions données (A.31). Comme $\mathbf{p}^T \mathbf{u}^N = 1$, $\mathbf{p}^T \mathbf{e} = e$ et que $\mathbf{p}^T \mathbf{c} = c$, on obtient ainsi que les multiplicateurs de Lagrange sont liés à l'entropie d'équilibre et à son gradient par les relations

$$(\lambda, \nu) = \nabla s(e, c) \quad \text{et} \quad \kappa = s(e, c) - e \frac{\partial}{\partial e} s(e, c) - c \frac{\partial}{\partial c} s(e, c). \quad (\text{A.32})$$

On achève la démonstration en substituant les expressions (A.32) des multiplicateurs λ, ν et κ dans (A.31). ■

D'un point de vue thermodynamique, le gradient de l'entropie par rapport aux variables e et c est lié de façon biunivoque à la température et au potentiel chimique. Cette constatation permet d'interpréter physiquement l'équation (A.29). Elle signifie qu'à l'équilibre toutes les phases en présence sont à la même température et ont le même potentiel chimique que l'alliage tout entier.

Notons encore que les relations (A.29) et (A.30) ont aussi une interprétation géométrique. Si $(N, \mathbf{p}, \mathbf{x}, \mathbf{e}, \mathbf{c})$ est un état d'équilibre pour le couple (e, c) , elles indiquent que le plan qui est tangent au graphe de la fonction s au point $(e, c, s(e, c))$ est aussi tangent au graphe de la fonction s_x , au point $(e_j, c_j, s_x(e_j, c_j))$ et cela pour tout $j \in \{1 \dots N\}$ tel que $p_j \neq 0$.

Nous allons conclure cette annexe en établissant la

Proposition A.5 *Si les entropies monophasiques possèdent les propriétés A.1 et A.2, alors l'entropie d'équilibre s définie sur \mathcal{E} par (1.23) est continûment dérivable sur le domaine $\mathring{\mathcal{E}}$.*

Preuve: Soit $(e, c) \in \mathring{\mathcal{E}}$ et $\{(e^n, c^n)\}$ une suite d'élément de $\mathring{\mathcal{E}}$ qui converge vers (e, c) . Il s'agit de prouver que

$$\nabla s(e, c) = \lim_{n \rightarrow \infty} \nabla s(e^n, c^n). \quad (\text{A.33})$$

Puisque $(e^n, c^n) \rightarrow (e, c)$, il existe un compact $K = [e_1, e_2] \times [c_1, c_2]$ tel que $(e^n, c^n) \in K$ pour tout $n \in \mathbb{N}$. On peut alors utiliser les résultats des propositions A.2 et A.3. Elles permettent d'exhiber un ouvert connexe W compactement contenu dans $\mathring{\mathcal{E}}$ ainsi qu'un nombre positif δ et de construire, pour tout $n \in \mathbb{N}$, un état noté $(N^n, \mathbf{p}^n, \mathbf{x}^n, e^n, c^n)$ qui appartient à $R(e^n, c^n)$ et qui satisfait

$$|s(e^n, c^n) - \sum_{j=1}^{j=N^n} p_j^n s_{x_j^n}(e_j^n, c_j^n)| \leq \frac{1}{n}, \quad (\text{A.34})$$

$$\|\nabla s(e^n, c^n) - \sum_{j=1}^{j=N^n} p_j^n \nabla s_{x_j^n}(e_j^n, c_j^n)\| \leq \frac{1}{n}, \quad (\text{A.35})$$

ainsi que

$$\text{dist}((e_j^n, c_j^n); W^c) \geq \delta, \quad j = 1 \dots N^n. \quad (\text{A.36})$$

Puisque $(e^n, c^n) \rightarrow (e, c)$ et que la fonction s est continue (cf. Proposition A.3), on peut déduire de (A.34) que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{j=1}^{j=N^n} p_j^n s_{x_j^n}(e_j^n, c_j^n) = s(e, c) \quad (\text{A.37})$$

et tenant compte de (A.35), on observe que la preuve de (A.33) se ramène à celle de

$$\nabla s(e, c) = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{j=1}^{j=N^n} p_j^n \nabla s_{x_j^n}(e_j^n, c_j^n). \quad (\text{A.38})$$

Pour établir (A.38), on procède comme suit. Comme les couples (e^n, c^n) convergent vers (e, c) , il existe N_0 tel que $n \geq N_0$ implique que (e^n, c^n) est dans la boule ouverte de rayon δ et de centre (e, c) . On déduit de cette remarque et de (A.36) que pour tout $n \geq N_0$, l'état $(N^n, \mathbf{p}^n, \mathbf{x}^n, \tilde{e}^n, \tilde{c}^n)$ qu'on définit en posant

$$\tilde{e}_j^n = e_j^n + (e - e^n) \quad \text{et} \quad \tilde{c}_j^n = c_j^n + (c - c^n) \quad (\text{A.39})$$

satisfait

$$(\tilde{e}_j^n, \tilde{c}_j^n) \in W, \quad j = 1 \dots N^n. \quad (\text{A.40})$$

Observons que les entropies monophasiques s_j et s_i et leurs gardients sont uniformément continus dans $W \subset \mathring{\mathcal{E}}$ et que $\sum_{j=1}^{j=N^n} p_j^n = 1$ pour tout n . On peut ainsi déduire de (A.39) et de la convergence de (e^n, c^n) vers (e, c) que le membre de gauche de (A.37)

coïncide avec la limite de $\sum_{j=1}^{j=N^n} p_j^n s_{x_j^n}(\tilde{e}_j^n, \tilde{c}_j^n)$ et le membre de droite de (A.38) avec la limite de $\sum_{j=1}^{j=N^n} p_j^n \nabla s_{x_j^n}(\tilde{e}_j^n, \tilde{c}_j^n)$. Ainsi

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{j=1}^{j=N^n} p_j^n s_{x_j^n}(\tilde{e}_j^n, \tilde{c}_j^n) = s(e, c) \quad (\text{A.41})$$

et il ne nous reste plus qu'à montrer que

$$\nabla s(e, c) = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{j=1}^{j=N^n} p_j^n \nabla s_{x_j^n}(\tilde{e}_j^n, \tilde{c}_j^n) \quad (\text{A.42})$$

pour établir (A.38).

Comme $W \subset \overset{\circ}{\mathcal{E}}$, que $\mathbf{p}^T \tilde{\mathbf{e}}^n = \mathbf{p}^T \mathbf{e}^n + (e - e^n) = c$ et que $\mathbf{p}^T \tilde{\mathbf{c}}^n = \mathbf{p}^T \mathbf{c}^n + (c - c^n) = c$, la relation (A.40) implique que l'état $(N^n, \mathbf{p}^n, \mathbf{x}^n, \tilde{\mathbf{e}}^n, \tilde{\mathbf{c}}^n)$ appartient à $R(e, c)$ pour tout $n \geq N_0$. Combinant cette remarque avec la relation (A.41) on conclut que

$$\{(N^n, \mathbf{p}^n, \mathbf{x}^n, \tilde{\mathbf{e}}^n, \tilde{\mathbf{c}}^n)\}_{n \geq N_0} \text{ est une suite maximisante pour le couple } (e, c). \quad (\text{A.43})$$

A cause de (A.40), remarquons enfin qu'il existe un ouvert connexe \tilde{W} , compactement contenu dans $\overset{\circ}{\mathcal{E}}$, et un nombre positif $\tilde{\delta}$ tel qu'on ait

$$\text{dist}((\tilde{e}_j^n, \tilde{c}_j^n); \tilde{W}^c) \geq \tilde{\delta}, \forall j = 1 \dots N^n, \text{ dès que } n \geq N_0. \quad (\text{A.44})$$

Compte tenu de la partie **b)** de la Proposition A.3, l'égalité (A.42) apparaît comme une conséquence directe des relations (A.43) et de (A.44). ■

Bibliographie

- [Ahm95] N. Ahmad. *Numerical simulation of transport processes in multicomponent systems related to solidification problems*. PhD thesis, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, 1995. no 1349.
- [Ben81] L.H. Bennett. *Bulletin of phase diagrams*, volume Vol. 2 No.1-4. American Society for Metals, 1981.
- [BF91] F. Brezzi and M. Fortin. *Mixed and Hybrid Finite Element methods*. Number 15 in Springer Series in Computational Mathematics. Springer-Verlag, 1991.
- [BI87] W.D. Bennon and F.P. Incropera. A continuum model for momentum, heat and species transport in binary solid-liquid phase change systems. 2. application in a rectangular cavity. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 30:2161-2170, 1987.
- [BK97] E. Boillat and O. Krüger. Entropie d'un alliage binaire. Technical report, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, 1997.
- [Boi98] E. Boillat. An implicit scheme to solve a non-linear parabolic system. Technical report, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, 1998.
- [Cag86] C. Caginalp. An analysis of a phase-field model for free boundary. *Arch. Rational MEch. Anal.*, 92:205-245, 1986.
- [CH58] J.W. Cahn and J.H. Hilliard. Free energy of a nonuniform system i. interfacial free energy. *The Journal of Chemical Physics*, 28(2):258-267, 1958.
- [Cia90] P.G. Ciarlet. *The Finite Element method for elliptic problems*. Academic Press, London, 1990.
- [CM92] M. Crouzeix and A.L. Mignot. *Analyse numérique des équations différentielles*. Masson, 1992.
- [dGM84] S.R. de Groot and P. Mazur. *Non-equilibrium thermodynamics*. Dover publications, inc., New-York, 1984.
- [DJR96] X. Doré, A. Jacot, and M. Rappaz. Modelling of microsegregation for ternary systems: applications to homogenisation of al-mg-si alloys. In *M. Rappaz and M. Kedro, editors, General Workshop MMSP '96*, pages 238-245, 1996.
- [EJ91] K. Eriksson and C. Johnson. Adaptive finite element methods for parabolic problems. *SIAM J. Numer. Anal.*, 28(1):43-77, 1991.
- [GP91] S. Ganesan and D.R. Poirier. The energy and solute conservation equations for dendritic solidification. *Metall. Trans. B*, 22B:889-900, 1991.

- [JT96] D. Juric and G. Tryggvason. A front-tracking method for dendritic solidification. *J. Comp. Phys.*, 123:127–148, 1996.
- [Kes] D. Kessler. Sharp interface limits to thermodynamically consistent solutal phase field model. in preparation.
- [KF92] W. Kurz and D.J. Fisher. *Fundamentals of solidification*. Trans Tech Publications Ltd., third edition, 1992.
- [KKS98] D. Kessler, O. Krüger, and J.F. Scheid. Construction d'un modèle de champ de phase à température homogène pour la solidification d'un alliage binaire. Technical report, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, 1998.
- [KMZ91] W. Kurz, J.P. Mercier, and G. Zambelli. *Introduction à la science de matériaux*. PPUR, 1991.
- [KS] D. Kessler and J.F. Scheid. An error estimate of a finite element scheme for a phase-field model for isothermal solidification of binary alloys. in preparation.
- [Kui95] G.D.C. Kuiken. *Thermodynamics of irreversible processes*. John Wiley & sons, 1995.
- [Mas87] T.B. Massalski. *Binary alloys phase diagrams*, volume Vol. 1. American Society for Metals, 1987.
- [Mei92] A.M. Meirmanov. *The Stefan problem*. De Gruyter, Berlin, 1992.
- [NV88] R.H. Nochetto and C. Verdi. Approximation of degenerate parabolic problems using numerical integration. *SIAM J. Numer. Anal.*, 25:784–814, 1988.
- [Ons31a] L. Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. i. *Phys. Rev.*, 37:405–426, 1931.
- [Ons31b] L. Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. ii. *Phys. Rev.*, 38:2265–2279, 1931.
- [PF90] O. Penrose and P.C. Fife. Thermodynamically consistent models of phase-field type for the kinetics of phase transitions. *Physica D*, 43:44–62, 1990.
- [PGD98a] N. Provatas, N. Goldenfeld, and J. Dantzig. Adaptive grid methods in solidification microstructure modeling. *The Minerals, Metals and Materials society*, pages 533–540, 1998.
- [PGD98b] N. Provatas, N. Goldenfeld, and J. Dantzig. Adaptive mesh refinement computation of solidification microstructures using dynamic data structures. *J. Comp. Phys.*, 148:265. 1998.
- [Pic93] M. Picasso. An adaptive finite element algorithm for a two-dimensional stationary stefan-like problem. *Comput. Methods. Appl. Mech. Engrg.*, 124:213–230, 1993.
- [Pic97] M. Picasso. Adaptive finite element for a linear parabolic problem. *Comput. Methods. Appl. Mech. Engrg.*, 167:223–237, 1997.
- [Pri68] I. Prigogine. *Introduction à la thermodynamique des processus irréversibles*. Dunod, Paris, 1968.
- [RS] J. Rappaz and J.F. Scheid. Existence of solutions to a phase-field model for the isothermal solidification process of binary alloy. *soumis à Math. Methods Appl. Sci.*

- [SJA85] B. Sundman, B. Jansson, and J. O. Andersson. *CALPHAD*, 9:153, 1985.
- [Vis96] A. Visintin. *Models of Phase Transitions*. PNLDE 28, Birkhäuser, 1996.
- [WB95] J.A. Warren and W.J. Boettinger. Prediction of dendritic growth and microsegregation patterns in a binary alloy using the phase-field model. *Acta metall. mater.*, 43(2):689-703, 1995.
- [WBM92] A.A. Wheeler, W.J. Boettinger, and G.B. McFadden. Phase-field model for isothermal phase transitions in binary alloys. *Phys. Rev. A*, 45(10):189-200, 1992.
- [Wen94] M. Sc. Huo Wen. *Thermodynamische Berechnungen der Konstitution des Systemes Al-B-C-N-Si-Ti*. PhD thesis, Stuttgart, 1994.
- [WMB96] A.A. Wheeler, G.B. McFadden, and W.J. Boettinger. Phase-field model for solidification of a eutectic alloy. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 452:495-525, 1996.
- [WSa93] S.L. Wang, R.F. Sekerka, and al. Thermodynamically-consistent phase-field models for solidification. *Physica D*, 69:189-200, 1993.

Curriculum Vitae

Originaire de Mühlethurnen (BE), je suis né le 6 juin 1971 à Genève. J'ai effectué toute ma scolarité primaire à Perly dans le canton de Genève, puis mes études secondaires au Cycle d'Orientation du Vuillonex. Ayant obtenu mon diplôme d'ingénieur électricien avec orientation en télécommunications à l'Ecole d'ingénieurs de Genève en 1991, j'ai poursuivi mes études à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne pour obtenir le diplôme d'ingénieur physicien EPFL en 1995. Depuis cette date, je suis assistant du Professeur J.Rappaz au Département de Mathématiques de l'EPFL.