

# Métamorphoses de la neige

Jean-Bruno Brzoska

Oct. 2006

**METEO-FRANCE**

**Centre d'Etudes de la Neige**

*Courriel* : [jean-bruno.brzoska@meteo.fr](mailto:jean-bruno.brzoska@meteo.fr)



# 1 Introduction

Parmi les diverses propriétés physiques de la neige, son aptitude à changer spontanément de structure, c'est à dire à **se métamorphoser**, est peut-être la plus spécifique. Ces transformations font largement appel à la thermodynamique, et rappellent les phénomènes qui interviennent lors de la cuisson des céramiques. Sauf que l'on est proche de  $0^{\circ}\text{C}$  et que les grains sont visibles à l'oeil nu au lieu d'être microscopiques. Il est donc intéressant de s'appuyer sur des résultats connus en science des céramiques pour aborder les métamorphoses de la neige sèche ( $T < 0^{\circ}\text{C}$ ). La métamorphose d'isothermie ou faible gradient, qui arrondit les formes, s'apparente ainsi au recuit des céramiques ou des poudres métalliques. La neige est cependant susceptible de se transformer de manière très différente lorsqu'elle est soumise à des excès d'humidité (appelés sursaturation) plus grands. Lorsque la neige est au sol, ces plus grands écarts à la saturation produiront des formes anguleuses de faible cohésion (faces planes), voire des structures pyramidales creuses (gobelets) de cohésion encore plus faible, avec des conséquences directes sur la stabilité du manteau neigeux. Avant que la neige ne tombe, elle peut subir dans le nuage des écarts encore plus grands qui feront croître les cristaux sous des formes extrêmement variées (Voir Fig 1), dont la plus typique est l'étoile de neige, dont la forme peut elle aussi varier en fonction des changements d'humidité que le cristal a parcouru au cours de son séjour dans le nuage. Les principales métamorphoses de la neige sèche seront justement présentées par ordre croissant, qu'il s'agisse de neige dans le nuage ou au sol, afin de mettre en évidence les phénomènes physiques en jeu. Cette présentation est précédée de rappels de thermodynamique et d'une présentation pratique du concept de courbure qui est le descripteur privilégié de la forme des grains pour étudier leurs transformations.

## 2 Rappels de thermodynamique [1]

La neige sèche est un système constitué de deux phases, un solide qui est de la glace, et un gaz qui est constitué d'air et (d'un peu) de vapeur d'eau. La neige humide contient une troisième phase, de l'eau liquide; en l'absence d'impuretés en quantité notable, sa température est fixée à  $0^{\circ}\text{C}$ . Les métamorphoses de la neige vont être le résultat de changements d'état (principalement fonte / regel pour la neige humide, évaporation / condensation) qui vont apporter ou enlever de la matière solide aux grains.

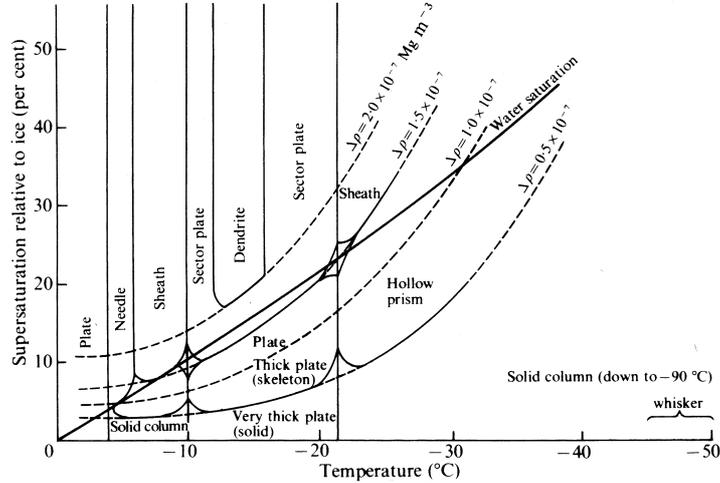


FIG. 8.12. Summary diagram showing the growth habits of ice crystals as a function of temperature and supersaturation. From Kobayashi (1961) with additions.

FIG. 1 -

## 2.1 Energie interne

Le système thermodynamique que constitue la neige va chercher à minimiser son énergie interne  $U$  par ces changements d'état localisés. Cette énergie se définit comme la somme des énergies *d'agitation thermique* (énergie cinétique de translation, rotation, vibration) et *d'interaction*.<sup>1</sup>

Avec les notations habituelles, la variation de  $U$  s'écrit d'après le 1<sup>er</sup> principe :

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (1)$$

En régime quasistatique, on a :

$$dU = dW + TdS \quad (2)$$

$$= -pdV + dW' + TdS \quad (3)$$

$U$  peut varier de différentes façons :

<sup>1</sup>L'énergie d'interaction dépend des interactions que l'on désire prendre en compte ; si on les prenait absolument toutes (nucléaires comprises), on trouverait  $mc^2$ , ce qui n'a pas d'intérêt. Aux conditions ambiantes, seules les interactions interfaciales (et éventuellement chimiques) sont à prendre en compte. Comme on écrit toujours des variations de cette énergie, ces interactions sont les seules à apparaître.

$$dU = \underbrace{\frac{\partial U}{\partial S} \Big|_{N_i, x_k}}_{\text{effets thermiques}} dS + \underbrace{\sum_i \frac{\partial U}{\partial N_i} \Big|_{S, N_{j \neq i}, x_k}}_{\text{ch. d'états, réac. chimiques}} dN_i + \underbrace{\sum_k \frac{\partial U}{\partial x_k} \Big|_{S, N_i, x_{l \neq k}}}_{\text{extension d'espace}} dx_k \quad (4)$$

Cette expression de  $dU$  permet de *définir* la température  $T$  et le potentiel chimique  $\mu_i^k$  de l'espèce  $i$  dans la phase  $k$  :

$$\frac{\partial U}{\partial S} \Big|_{N_i, x_k} \equiv T \quad (5)$$

$$\frac{\partial U}{\partial N_i} \Big|_{S, N_{j \neq i}, x_k} \equiv \mu_i \quad (6)$$

Le troisième terme, dit d'extension d'espace, désigne le « prix énergétique » (appelé force généralisée  $X_k$ ) à payer pour qu'une phase  $k$  puisse s'étendre.

$$\frac{\partial U}{\partial x_k} \Big|_{S, N_i, x_{l \neq k}} \equiv X_k$$

Pour une phase 3D,  $X_k \equiv -p$  et  $x_k \equiv V$ .

Pour une phase 2D,  $X_k \equiv \gamma$  (tension de surface) et  $x_k \equiv \mathcal{A}$  (surface).

Pour une phase 1D,  $X_k \equiv \lambda$  (tension de ligne) et  $x_k \equiv \ell$  (périmètre).

La variation de l'énergie interne s'écrit, en utilisant les définitions ci-dessus :

$$dU = \underbrace{TdS}_{dQ} - \underbrace{pdV}_{dW_{vol}} + \underbrace{\sum_i \mu_i dN_i + \sum_k \gamma_k d\mathcal{A}_k}_{dW'} + \underbrace{\sum_n \lambda_n d\ell_n}_{\text{négligeable}}$$

Le troisième terme  $dW'$  représente le terme « hors volume », c'est à dire tout ce qui nous intéresse dans un milieu où seules pression et température peuvent être fixées. On peut noter que dans cette équation, la variation de  $U$  est égale à  $dW'$  pour une transformation à  $S$  et  $V$  constants (adiabatique et isochore). Dans la quasi-totalité des situations de métamorphose de la neige, les réactions chimiques sont absentes : elles ne seront pas prises en compte dans ce qui suit.

## 2.2 Potentiels thermodynamiques

Comme indiqué plus haut, les transformations en milieu atmosphérique ont lieu la plupart du temps à  $P$  et  $T$  contrôlées (ou contrôlables). Il s'agit donc de décrire l'évolution du système à l'aide d'une autre fonction d'état que  $U$  et dont la variation dépende de  $P$  et  $T$ . Comme toute fonction d'état est par définition capable de décrire un système thermodynamique, on a le choix de sa construction. Par changement de variables, on construit ainsi le potentiel de Gibbs  $G$  (appelé aussi enthalpie libre) à partir de l'énergie interne :

$$G = U + PV - TS$$

Sa variation s'écrit :

$$dG = -SdT + Vdp + \underbrace{\sum_i \mu_i dN_i + \sum_k \gamma_k d\mathcal{A}_k}_{dW'}$$

La variation de  $G$  représente bien le travail "hors volume" à  $P$  et  $T$  constants :

$$dG|_{T,p} = dW' \quad (11)$$

Des variables comme  $\mu$  ou  $\gamma$ , définies à partir de  $U$ , peuvent aussi s'exprimer en fonction de  $G$  (ou d'autres potentiels comme  $F = U - TS$ ), en écrivant la différentielle du potentiel concerné, exactement comme pour  $U$ . On obtient donc ici :

$$\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial N_i} \right|_{S, N_{j \neq i}, \mathcal{A}_k} \quad (7)$$

$$\gamma_k = \left. \frac{\partial G}{\partial \mathcal{A}_k} \right|_{S, N_i, V, \mathcal{A}_{l \neq k}} \quad (8)$$

Pour étudier des systèmes comme la neige, où l'eau est présente sous plusieurs états, il est aussi nécessaire de disposer d'une expression de la variation du potentiel chimique  $\mu_i^j$  qui, rappelons-le, est défini comme le changement d'énergie (interne) du système lorsqu'une molécule de corps  $i$  change d'état (passe de la phase  $j$  à une phase  $l \neq j$ ). La variation de  $G$  (qui exprime l'état du système en fonction de  $P$  et  $T$ ) permet d'y parvenir.  $G$  est une fonction d'état ; elle est donc homogène vis-à-vis de ses variables additives ( $V, S, N_i, \mathcal{A}_k$ ), ce qui permet d'écrire <sup>2</sup> :

<sup>2</sup>par exemple, dire que  $U(V, S, N_i, \mathcal{A}_k)$  est homogène par rapport à ses variables additives  $V, S, N_i^j, \mathcal{A}_k$  veut dire que :  $U(\lambda V, \lambda S, \lambda N_i, \lambda \mathcal{A}_k) = \lambda U(V, S, N_i, \mathcal{A}_k)$  Alors, on a (théorème d'Euler) :  $U(V, S, N_i, \mathcal{A}_k) = \frac{\partial U}{\partial V} V + \frac{\partial U}{\partial S} S + \frac{\partial U}{\partial N_i} N_i + \frac{\partial U}{\partial \mathcal{A}_k} \mathcal{A}_k$

$$G(V, S, N_i, \mathcal{A}_k) = \sum_i \underbrace{\frac{\partial G}{\partial N_i} \Big|_{S, N_{j \neq i}, x_k}}_{\mu_i} N_i + \sum_k \underbrace{\frac{\partial G}{\partial \mathcal{A}_k} \Big|_{S, N_i, V, \mathcal{A}_{l \neq k}}}_{\gamma_k} \mathcal{A}_k \quad (9)$$

$$= \sum_i \mu_i N_i + \sum_k \gamma_k \mathcal{A}_k \quad (10)$$

Dans cette équation et dans les suivantes, on n'indique que l'indice bas d'espèce  $i$  et pas l'indice haut de phase  $j$  pour alléger les expressions. En écrivant la différentielle de  $G$  pour une seule espèce  $i$  et en la soustrayant à son expression initiale, on obtient la variation de  $\mu$  :

$$Nd\mu = -SdT + Vdp \quad (11)$$

En posant  $s \equiv \frac{S}{N}$  et  $v \equiv \frac{V}{N}$ , on obtient la formule de Gibbs-Duhem pour une molécule :

$$d\mu = -sdT + vdp \quad (12)$$

Par intégration, cette formule va permettre par la suite d'exprimer l'influence de la forme de l'interface dans les changements d'état. L'indice 0 représentant des conditions de référence, on a l'expression de  $\mu$  pour un constituant dans une phase :

$$\mu = \mu_0 - \int_{T_0}^T sdT + \int_{p_0}^p vdp \quad (13)$$

## 2.3 Capillarité - Formule de Laplace

Microscopiquement, l'existence de la tension de surface  $\gamma$  vient du fait que d'une phase à l'autre, les interactions entre molécules sont différentes. Lorsqu'une molécule est prise dans une phase à fortes interactions (par exemple le liquide) est approchée de l'interface avec une phase à interactions plus faibles (gaz par exemple), elle subit une force de rappel ; il est donc nécessaire de lui fournir de l'énergie (du travail mécanique) pour l'amener à l'interface, où elle occupe de la place qui augmente d'autant la surface de l'interface. Ce travail à fournir par unité de surface s'appelle tension de surface  $\gamma$  (et s'exprime donc en  $\text{J.m}^{-2}$ ). De ce raisonnement discret simpliste, il apparaît que le rapport entre la surface (où l'on apporte la molécule et où elle prend de la place) et le volume (d'où on l'extrait) aura son importance dans la description thermodynamique des interfaces.

A l'échelle macroscopique, cette relation sera donc cherchée dans un système (liquide noté 1, gaz noté 2) de volume total fixe, mais dont l'interface peut

librement se déplacer et se déformer. Par ailleurs, on suppose qu'il n'y a pas de changement d'état (liquide non volatil), donc pas de transfert de masse. Le système est donc à  $T, V, N$  fixés, et son énergie est décrite de manière privilégiée par le potentiel  $F = U - TS$  (énergie libre de Helmholtz). Pour un petit déplacement de l'interface, la variation de  $F$  s'écrit :

$$dF = -p_1 dV_1 - p_2 dV_2 + \gamma d\mathcal{A} \quad (14)$$

Comme le volume total du système est fixé, on a  $dV_1 = -dV_2$ . Donc :

$$dF = (p_2 - p_1) dV_1 + \gamma d\mathcal{A} \quad (15)$$

A l'équilibre thermodynamique,  $dF = 0$ . Donc :

$$p_2 - p_1 = -\gamma \frac{d\mathcal{A}}{dV_1} \quad (16)$$

Dans les conditions de cette transformation (voir plus loin au paragraphe « courbure »), la quantité  $1/2 (d\mathcal{A}/dV_1)$  s'identifie mathématiquement à la courbure moyenne  $\mathcal{C}$ . D'où la **formule de Laplace** :

$$p_2 - p_1 = -2\gamma\mathcal{C} \quad (17)$$

La quantité  $p_2 - p_1$  s'appelle pression capillaire. On la notera  $\delta p_c$  dans la suite.

## 2.4 Neige sèche - Equation de Kelvin

Lorsque des grains de neige sèche sont laissés à l'air, leur forme s'arrondit et se simplifie progressivement [2]. Il s'agit de la *métamorphose d'isothermie*, dont les aspects dynamiques seront abordés par la suite. De la même façon, les matériaux poreux comme la brique crue sont connus depuis longtemps pour emmagasiner l'humidité nocturne : il s'agit du phénomène classique *d'adsorption physique*. Ces deux effets sont l'illustration du fait que la saturation hygrométrique s'obtient à des pressions de vapeur qui dépendent de la forme de l'interface. En d'autres termes, une interface plane (par exemple une plaque de glace) et une interface courbe (par exemple un grain de neige) ne peuvent cohabiter indéfiniment dans une même atmosphère, car elles ne sont pas à l'équilibre thermodynamique. On va considérer le système *à l'équilibre* (grain isolé convexe + vapeur + air) et utiliser les notations suivantes :

- $p^s$  : pression à l'intérieur du grain
- $p^g$  : pression de vapeur en équilibre avec le grain

L'indice 0, lorsqu'il est utilisé, désigne les conditions de référence des potentiels chimiques.

On cherche ici l'expression de  $p^g(T)$  : c'est la pression de vapeur saturante *vis-à-vis du grain*. On va exprimer les potentiels chimiques des deux phases<sup>3</sup> par rapport aux conditions de référence suivantes : un système constitué d'une surface plane infinie de glace à la température  $T$  en équilibre avec sa vapeur.

$$\begin{aligned}\mu^g(p^g, T) &= \mu_0^g(p_0^g, T) + \int_{p_0^g}^{p^g} v dp \\ &= \mu_0^g(p_0^g, T) + kT \ln \frac{p^g}{p_0^g}\end{aligned}$$

$$\mu^s(p^s, T) = \mu_0^s(p_0^s, T) + \int_{p_0^s}^{p^s} v^s dp \quad (18)$$

Dans le système (plat) de référence,  $\delta p_{c0} = p_0^s(T) - p_0^g(T) = 0$ . Le potentiel  $\mu^s$  peut s'exprimer en fonction de  $p_0^g$  :

$$\mu^s(p^s, T) = \mu_0^s(p_0^g, T) + v^s[p^s(T) - p_0^g(T)] \quad (19)$$

Comme les deux systèmes sont à l'équilibre thermodynamique (grain - vapeur à l'équilibre et référence plan - vapeur à l'équilibre), on a :

$$\mu^s(p^s, T) = \mu^g(p^g, T) \quad (20)$$

$$\mu_0^s(p_0^s, T) = \mu_0^g(p_0^g, T) \quad (21)$$

Par égalisation des expressions de  $\mu^s$  et  $\mu^g$ , on obtient :

$$\begin{aligned}kT \ln \frac{p^g}{p_0^g} &= v^s[p^s(T) - p_0^g(T)] \\ &= v^s[p^s(T) - p^g(T)] + v^s[p^g(T) - p_0^g(T)]\end{aligned}$$

Par définition,  $p^s(T) - p^g(T)$  vaut  $\delta p_c$ . Par définition du point de rosée,<sup>4</sup>  $p^g(T) = p_0^g(T_d)$ . Si l'on définit la *sursaturation hygrométrique* par  $\sigma \equiv p_0^g(T_d) -$

<sup>3</sup>Il semble abusif de parler de pression à l'intérieur d'un solide qui peut présenter diverses contraintes internes anisotropes. En fait, on peut considérer cette pression comme celle subie par la matière qui vient de s'incorporer sous l'interface.

<sup>4</sup>Il s'agit du point de rosée par rapport à la glace, parfois noté  $T_i$ . Ici,  $T_d > T$ , ce qui illustre qu'équilibre sur une surface convexe signifie *sursaturation* vis-à-vis d'une surface plane. De cette manière l'air nuageux, sursaturé en terme d'humidité ( $T_d > T$ ) est en fait à la saturation vis-à-vis de la moyenne des gouttelettes du nuage.

$p_0^g(T)$ , l'équation précédente s'écrit :

$$kT \ln \frac{p^g}{p_0^g} = v^s(\delta p_c + \sigma) \quad (22)$$

Comme  $\sigma \ll \delta p_c$ , on obtient l'équation de Kelvin pour une molécule :

$$kT \ln \frac{p^g}{p_0^g} = 2v^s\gamma\mathcal{C} \quad (23)$$

Pour une unité de masse,  $R$ ,  $M$ ,  $v_m^s$  étant respectivement la constante des gaz parfaits, la masse molaire et le volume spécifique massique, on a la forme habituelle de l'**équation de Kelvin** :

$$\frac{R}{M}T \ln \frac{p^g}{p_0^g} = 2v_m^s\gamma\mathcal{C} \quad (24)$$

## 2.5 Formule de Clausius-Clapeyron

La pression de vapeur saturante au dessus d'une surface solide (ou liquide) à l'équilibre dépend donc de la courbure, mais aussi de la température à laquelle l'équilibre vapeur / phase condensée. On traitera ici le cas solide / vapeur pour une surface plane (le cas liquide / vapeur se traite de manière identique). Avec les notations précédentes, on cherche la variation de  $p^g$  avec la température.  $T$  est donc la variable indépendante, et  $p^g$  est une fonction implicite de  $T$  seulement [3] (sa dépendance est donnée par exemple par le diagramme  $p, T$  de changement d'état). A l'équilibre thermodynamique, on a :

$$\mu^s[p^g(T), T] = \mu^v[p^g(T), T]$$

En dérivant cette équation par rapport à  $T$  selon la règle de dérivation des fonctions composées, on obtient :

$$\frac{\partial \mu^s}{\partial T} + \frac{\partial \mu^s}{\partial p^g} \frac{dp^g}{dT} = \frac{\partial \mu^v}{\partial T} + \frac{\partial \mu^v}{\partial p^g} \frac{dp^g}{dT} \quad (25)$$

(symboles «  $d$  droits » pour  $dp^g/dT$  car  $p^g$  n'est fonction que d'une variable  $T$ ). Pour exprimer les dérivées de  $\mu$ , on écrit la différentielle de  $\mu$  :

$$\begin{aligned} d\mu &= \frac{\partial \mu}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu}{\partial p} dp \\ &= -s dT + v dp \quad (\text{Gibbs - Duhem}) \end{aligned}$$

Par égalisation des termes en  $p$  et en  $T$ , on obtient pour chaque phase :

$$\begin{aligned}(\partial\mu/\partial T)_p &= -s \\ (\partial\mu/\partial p)_T &= v\end{aligned}$$

En remplaçant ces valeurs dans (25), il vient :

$$\frac{dp^g}{dT} = \frac{s^s - s^g}{v^s - v^g} \quad (26)$$

Comme la chaleur latente de sublimation (par molécule)  $l_s$  est définie par :

$$\frac{l_s}{T} \equiv s^g - s^s$$

l'équation (26) s'écrit :

$$\begin{aligned}\frac{dp^g}{dT} &= \frac{\overbrace{l_s}^{\text{☺}}}{v^g - v^s} \frac{l_s}{T} \\ &\sim \frac{1}{v^g} \frac{l_s}{T} \quad (\text{car } v^s \ll v^g)\end{aligned}$$

D'après la loi des gaz parfaits,  $pv = kT$  et (26) peut donc s'écrire

$$\frac{dp^g}{p^g} = \frac{l_s}{k} \frac{dT}{T^2} \quad (27)$$

Par intégration, on a :

$$\begin{aligned}\ln \frac{p^g}{p_0^g} &= -\frac{l_s}{k} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \\ &= -\frac{l_s}{k} \left( \frac{T_0 - T}{TT_0} \right) \\ &= \frac{l_s}{kT} \left( \frac{T}{T_0} - 1 \right)\end{aligned}$$

La chaleur latente massique  $L_s$  est reliée à la valeur par molécule  $l_s$  par

$$L_s = \frac{\mathcal{N}l_s}{M}$$

D'où la **formule de Clausius-Clapeyron** :

$$p^g = p_0^g \exp \left[ \frac{L_s M}{RT} \left( \frac{T}{T_0} - 1 \right) \right] \quad (28)$$

## 2.6 Neige humide - Equation de Gibbs-Thomson

L'humidification de la neige produit aussi un arrondissement des formes de grain, beaucoup plus rapide d'ailleurs que celui produit par sublimation à l'air [4]. Comme la pression de vapeur saturante, le point de fusion change aussi avec la courbure de l'interface. La relation s'obtient elle aussi en exprimant la variation de potentiel chimique de chaque phase.

Pour le solide, on obtient :

$$\mu^s = \mu_\infty^s - \int_{T_\infty}^T s^s dT + \int_{p_\infty^s}^{p^s} v^s dp \quad (29)$$

Et pour le liquide :

$$\mu^l = \mu_\infty^l - \int_{T_\infty}^T s^l dT + \int_{p_\infty^l}^{p^l} v^l dp \quad (30)$$

Par égalisation, on obtient :

$$\int_{T_\infty}^T (s^l - s^s) dT = \int_{p_\infty^l}^{p^l} v^l dp - \int_{p_\infty^s}^{p^s} v^s dp \quad (31)$$

On est à l'équilibre, que ce soit près de l'interface ou loin ; donc :

$$\begin{aligned} p_\infty^l &= p_\infty^s \\ p^s &= p^l + \delta p_c \end{aligned}$$

L'équation (27) peut s'écrire :

$$\int_{T_\infty}^T (s^l - s^s) dT = \int_{p_\infty^l}^{p^l} (v^l - v^s) dp - \int_{p_\infty^l}^{p^l + \delta p_c} v^s dp \quad (32)$$

Par définition, la chaleur latente de fusion par molécule vaut  $\frac{l_f}{T} \equiv s^l - s^s$  et le premier terme du second membre est nul, d'où :

$$\begin{aligned} -v^s \delta p_c &= l_f \ln \frac{T}{T_\infty} \\ &= l_f \ln \left( \frac{T - T_\infty}{T_\infty} + 1 \right) \end{aligned}$$

Comme  $T_\infty - T \ll T$ , on peut faire un développement limité au 1<sup>er</sup> ordre du logarithme ; en remplaçant  $\delta p_c$  par sa valeur et en posant  $\delta T_f \equiv T_\infty - T$ , on trouve l'équation de Gibbs-Thomson pour une molécule :

$$l_f \frac{\delta T_f}{T_\infty} = 2v^s \gamma \mathcal{C} \quad (33)$$

Ramené à l'unité de masse, on a la forme habituelle de l'**équation de Gibbs-Thomson** :

$$L_f \frac{\delta T_f}{T_\infty} = 2v_m^s \gamma \mathcal{C} \quad (34)$$

### 3 Courbure en 2D et en 3D [5]

La notion de courbure des interfaces, bien qu'assez complexe à appréhender en trois dimensions, est pourtant cruciale pour la description des métamorphoses de la neige. Dans le cas de la neige humide, il s'agit même du seul moteur de la métamorphose.

#### 3.1 Définition en 2D

En deux dimensions, la courbure se définit localement (en un point  $p$ ) pour une courbe comme :

$$\mathcal{C}(p) = \frac{d\alpha}{ds} \quad (35)$$

$s$  représentant l'abscisse curviligne et  $\alpha$  l'angle à l'origine de la tangente locale. D'un point de vue géométrique, c'est l'inverse du rayon du cercle tangent à la courbe en  $p$  ; ce cercle est appelé cercle de courbure et son rayon  $R$  rayon de courbure. Si la courbe est sous forme  $y(x)$  et si on note les dérivées avec la convention  $y_{xx} \equiv d^2y/dx^2$ , il a pour valeur :

$$R = \frac{(1 + y_x^2)^{3/2}}{y_{xx}} \quad (36)$$

*calcul numérique*

Son calcul ne présente pas de difficulté particulière. Sur des images numériques (expérimentales), on l'obtient par exemple en ajustant la courbe discrète de

manière implicite par une parabole. Le grand axe est déterminé par le vecteur normal que l'on a calculé sur l'arc discret. Si la parabole est sous forme  $y^2 = 2ax$ , le rayon de courbure en  $p[x(p), y(p)]$  est donné par :

$$R = \frac{(a + 2x_p)^{3/2}}{\sqrt{a}} \quad (37)$$

## 3.2 Courbures d'une surface - Définitions en 3D

Les choses sont moins simples dans l'espace à trois dimensions : il n'y a pas qu'une seule courbure, ni une seule façon de les définir. Cependant, il s'agit dans tous les cas d'analyser **localement** une surface courbe en un point  $p[x(p), y(p), z(p)]$  auquel on dispose d'une estimation du vecteur normal  $\mathbf{n}(p)$ . Sauf mention contraire, on suppose que la surface est continue (pas discrète) et lisse (différentiable).

### 3.2.1 cercles et rayons de courbure principaux

Une surface lisse  $\mathcal{S}$  peut toujours être approximée localement par une surface du second degré, qui peut être un tore de rayons  $R_1$  et  $R_2$ . Par variation des proportions de  $R_1$  et  $R_2$ , ce tore couvre toutes les situations, de la sphère ( $R_1 = R_2$ ) à la « selle de cheval » ( $R_1 > 2R_2$ , intérieur du tore) en passant par l'ovoïde. Les cercles  $C_1$  et  $C_2$  qui portent ces rayons s'appellent les *cercles de courbure principaux*,  $R_1$  et  $R_2$  sont les *rayons de courbure principaux* (Voir Fig 2).  $C_1$  et  $C_2$  sont le plus petit et le plus grand cercle tangents que l'on puisse obtenir par section en  $p$  par un plan du tore qui approxime  $\mathcal{S}$ .

On voit ici qu'il est nécessaire d'orienter la surface, ce qui est fait par  $\mathbf{n}(p)$ . Ainsi, pour la configuration « selle de cheval » de la Fig 2, le centre de  $C_1$  pointe vers l'intérieur tandis que celui de  $C_2$  pointe vers l'extérieur. Par convention, la normale  $\mathbf{n}(p)$  pointe vers l'extérieur. On va donc dans ce cas compter  $R_1$  *négativement* et  $R_2$  *positivement*.

### 3.2.2 courbure gaussienne

La courbure gaussienne  $G$  d'une surface en un point est définie par :

$$G = \frac{1}{R_1 R_2} \quad (38)$$

Cette quantité a la particularité de n'être négative que si les courbures principales 2D sont de signe opposé, ce qui la prédispose à la détection de plis, resserrements et étranglements sur une surface. Bien qu'elle ne présente

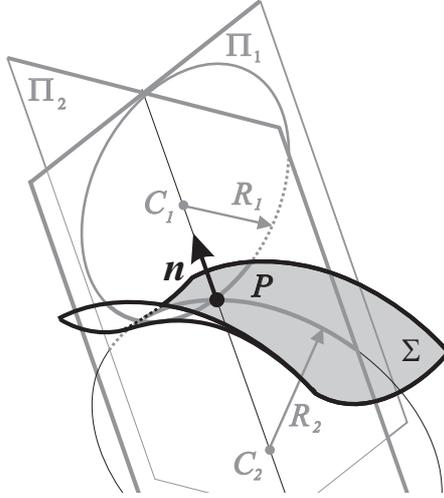


FIG. 2 – *Rayons de courbure principaux.*

pas de lien direct avec les énergies d'interface, il s'agit vraisemblablement d'un très bon descripteur des ponts de glace et autres formes mécaniquement fragiles dans la neige. Lorsque le repère  $(x, y, z)$  d'une surface numérique est orienté de manière à ce que la surface puisse s'exprimer sous forme  $z = f(x, y)$ , si  $\mathbf{n}$  représente son champ de vecteurs normaux, on a [6], en écrivant  $n_z$  la composante en  $z$  du vecteur  $\mathbf{n}$  :

$$G = \mathbf{n} \cdot \left( \frac{\partial \mathbf{n}}{\partial x} \times \frac{\partial \mathbf{n}}{\partial y} \right) |n_z|$$

On peut ainsi calculer une carte numérique de courbure gaussienne (Voir Fig. 3) qui permet par exemple de segmenter les grains à partir d'une image 3D.

### 3.2.3 courbure moyenne - définition géométrique

La courbure moyenne  $\mathcal{C}$  d'une surface  $\mathcal{S}$  en un point est définie par :

$$\mathcal{C} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (39)$$

La surface est dite *convexe* si  $\mathcal{C}$  est positif, et *concave* si  $\mathcal{C}$  est négatif.

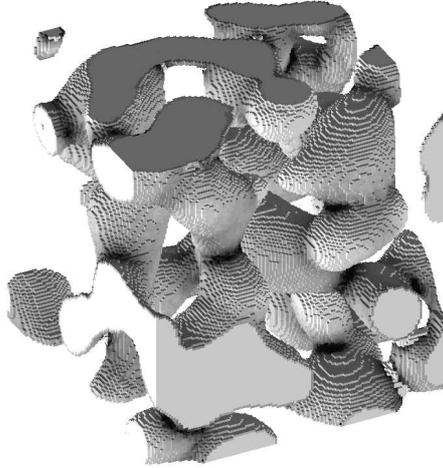


FIG. 3 – Carte de courbure gaussienne : les régions sombres ( $G < 0$ ) repèrent les liaisons entre grains.

*Quelques exemples :*

Sur une sphère de rayon  $r$ ,  $\mathcal{C} = 1/r$  (les deux rayons principaux sont égaux).

Sur un cylindre de rayon  $r$ ,  $\mathcal{C} = 1/2r$  (un rayon vaut  $r$ , l'autre est infini).

Sur un plan,  $\mathcal{C} = 0$ .

*Surfaces à courbure nulle*

Ces surfaces sont aussi appelées « surfaces minimales » car, tendues sur des « supports » (une ou des courbes de l'espace), elles présentent l'aire la plus petite possible sans avoir de « trous » (elles sont dites simplement connexes) ; elles jouent donc un rôle important dans les problèmes de capillarité où il s'agit de minimiser le terme  $\gamma\mathcal{A}$ . Le plan est l'une d'elles (les supports étant deux droites... coplanaires). Un autre exemple analytique est intéressant. Il s'agit de la caténoïde ; c'est la forme adoptée par un film de savon tendu entre deux anneaux (Fig 4). En coordonnées cylindriques  $r, \theta, z$ , elle a pour équation :

$$r = a \cosh \frac{z}{a} \quad (40)$$

C'est aussi la forme « en diabolo » d'un ménisque d'eau entre deux grains sphériques de neige humide, d'où son intérêt en modélisation.

Pour une surface décrite sous la forme  $z(x, y)$ , la courbure a pour expression [7] :

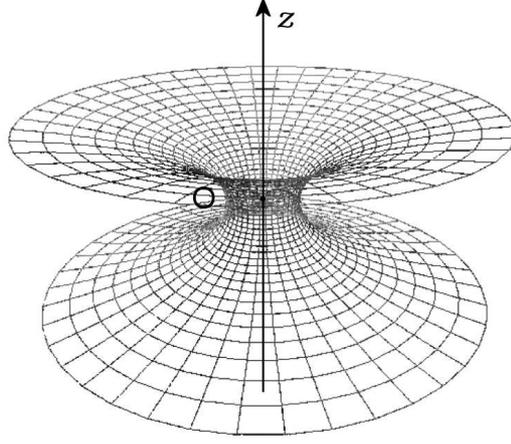


FIG. 4 – *Caténoïde*

$$\mathcal{C} = \frac{-z_{xx}(1+z_y)^2 + 2z_xz_yz_{xy} - z_{yy}(1+z_x)^2}{2(1+z_x^2+z_y^2)^{3/2}} \quad (41)$$

Cette expression est peu utilisée telle quelle, car il est particulièrement difficile de réaliser un ajustement de surfaces réelles (issues de données expérimentales) par des surfaces d'équation analytique. Le calcul de la courbure moyenne définie géométriquement se fait plutôt par recherche des rayons principaux. En fait, il n'est pas nécessaire d'avoir les rayons principaux pour calculer  $\mathcal{C}$  : on montre qu'il suffit de trouver un couple de plans perpendiculaires entre eux et contenant  $\mathbf{n}(p)$ . L'intersection de chacun de ces plans  $\Pi_1$  et  $\Pi_2$  avec  $\mathcal{S}$  donne deux courbes planes qui ont respectivement pour courbure 2D  $1/r_1$  et  $1/r_2$ . La courbure moyenne de la surface en  $p$  vaut simplement :

$$\mathcal{C} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (42)$$

### 3.2.4 courbure moyenne - définition analytique

La courbure moyenne est définie à partir du champ de normales unitaires (de norme égale à 1)  $\mathbf{n}$  d'une surface par :

$$\mathcal{C} = \frac{1}{2} \operatorname{div} \mathbf{n} \quad (43)$$

Un résultat de géométrie différentielle permet de définir la courbure moyenne d'une surface en un point  $p$  à partir du déplacement infinitésimal d'un élément de surface  $S$  perpendiculairement à lui-même (Voir Fig 5) :  $dS$  et  $dV$  représentant respectivement l'accroissement de surface et le volume balayé au cours du déplacement, la courbure moyenne se définit par :

$$C \equiv \frac{1}{2} \left. \frac{dS}{dV} \right|_{\perp} \quad (44)$$

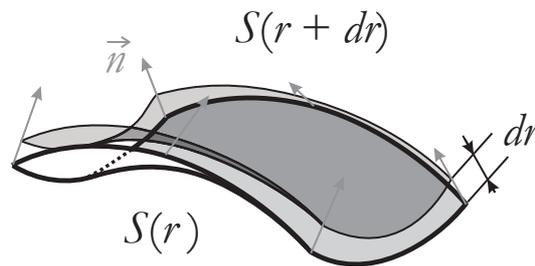


FIG. 5 – *Accroissement d'une surface perpendiculairement à elle-même*

C'est pour cette raison que la notion de courbure moyenne est si importante en thermodynamique des interfaces. Dans ce qui suit, on omettra le terme « moyenne ».

#### *Calcul numérique*

La définition de la courbure à partir du champ de normales (eqn.43) fournit un moyen efficace de la calculer numériquement à partir d'images 3D. En effet, toute analyse d'une image 3D (qu'elle soit en voxels - analogues tridimensionnels des pixels, ou triangulée) commence par le calcul, même approximatif, du champ de normales. Ce dernier décrit les orientations de la surface ; il est par exemple nécessaire pour pouvoir calculer un éclairage et permettre un rendu correct de l'image (Fig 6).

## 4 Sursaturations faibles - Isothermie

Le régime des faibles sursaturations correspond soit à l'équilibre macroscopique, soit à un très petit déséquilibre. Il conduit à des évolutions de la neige vers des formes majoritairement arrondies. La limite est donnée par l'expérience : ce régime s'arrête lorsque les grains n'évoluent plus vers

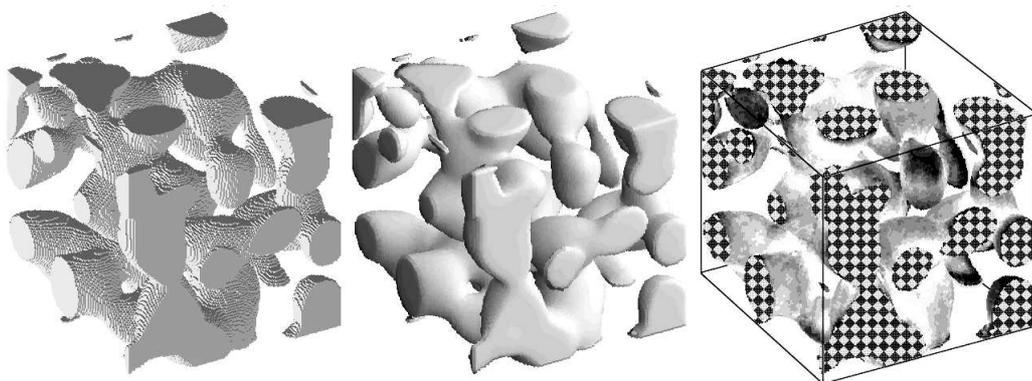


FIG. 6 – De gauche à droite : image brute  $N/B$ , normales  $\mathbf{n}$ , courbure  $\frac{1}{2}\text{div}\mathbf{n}$

des formes arrondies, mais anguleuses. Ceci correspond à des sursaturations inférieures au Pascal que l'on obtient en plaçant une neige à grains d'un millimètre dans un gradient de température d'environ  $5^\circ\text{C}\cdot\text{m}^{-1}$ . D'où l'usage courant de parler de **métamorphose de faible gradient**, ou de *frittage de la neige*. On parlera de *métamorphose d'isothermie* lorsque la neige est rigoureusement isotherme à l'échelle macroscopique ; ce cas se prête bien à la simulation en chambre froide et à la modélisation. Cette situation étant la plus proche du frittage des céramiques, on présentera d'abord ce point de vue. Les spécificités liées à la neige seront présentées ensuite.

## 4.1 Le point de vue des céramistes : le frittage [8, 9]

### 4.1.1 Définition

On peut définir le frittage comme la consolidation, sous l'action de la chaleur, d'un matériau dispersé, sans fusion totale de celui-ci voire sans fusion du tout. Cette consolidation est souvent accompagnée d'une diminution de porosité, qui se manifeste macroscopiquement par un *retrait* volumique. D'un point de vue thermodynamique, la consolidation a lieu par transport de matière au moyen de divers *mécanismes*, de manière à minimiser l'énergie de surface du milieu divisé. Si l'un des constituants atteint son point de fusion lors de la phase de consolidation, on parle de *frittage en phase liquide*. Dans le cas contraire, il s'agit de *frittage en phase solide*. Les différentes métamorphoses de neige (sèche ou humide) peuvent au moins à faible sursaturation être considérées comme des phénomènes de frittage. Sauf mention contraire, nous considérerons uniquement par la suite le frittage en phase solide.

#### 4.1.2 Différents mécanismes de frittage en phase solide

Le transport de matière peut s'effectuer suivant différents « chemins de diffusion » (Voir Fig 7). Généralement, on classe ces mécanismes en deux catégories distinctes : les mécanismes de *consolidation sans retrait*, ou mécanismes de *coalescence* et les mécanismes de *consolidation avec retrait*. Une troisième catégorie, qui concerne principalement les matériaux métalliques, met en jeu la plasticité du matériau (la matière diffuse alors depuis les dislocations contenues dans les grains vers la surface des ponts).

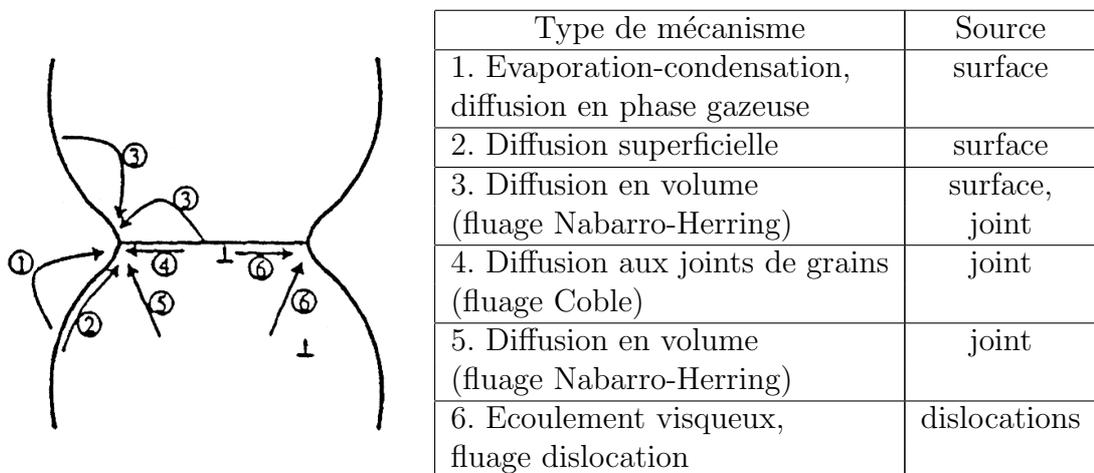


FIG. 7 – Différents mécanismes de transport de matière pouvant intervenir dans le frittage des matériaux.

##### *Consolidation sans retrait :*

Pour ces mécanismes, la surface des grains agit comme une source ou un puits de matière. Le matériau se consolide, sans affecter la distance entre les centres des grains.

- Si la matière diffuse par voie gazeuse, on parle alors de processus d'*évaporation-condensation* ou de *diffusion gazeuse*, suivant si l'étape limitante est le changement d'état en surface, ou la diffusion du gaz à travers les pores du matériau.
- La matière peut également circuler par la couche superficielle du matériau : on parle alors de *diffusion superficielle*.
- Enfin, lorsque le transport de matière s'effectue par l'intérieur des grains, on parle alors de *diffusion en volume*.

##### *Consolidation avec retrait :*

Ces mécanismes de consolidation reposent principalement sur des échanges de matière au niveau des joints de grains. A mesure que le pont s'édifie, de

la matière est peu à peu transférée du joint de grain vers la surface du pont. La cohésion du matériau est assurée par le rapprochement des centres des grains. On peut distinguer divers mécanismes :

- Si la matière transite par le joint de grain, on peut parler de *diffusion aux joints de grain* ou *diffusion de type Coble*.
- Lorsqu'elle se déplace, non-pas dans le joint de grain mais dans le volume du grain, il s'agit d'une *diffusion en volume* appelée encore *diffusion de type Nabarro-Herring*.
- Enfin, lorsque le matériau considéré est amorphe (le verre par exemple), on ne peut plus parler de diffusion au niveau des joints de grains. Le frittage s'effectue en fait par fluage visqueux des zones en compression (surfaces de contact entre les grains), vers les zones en tension (surface libre au niveau des ponts).

#### 4.1.3 Modèle analytique des « deux sphères »

Tous les mécanismes précédemment mentionnés ont généralement un impact très différent sur les évolutions de la microstructure d'un échantillon. La mise en évidence expérimentale de ces transformations repose principalement sur l'étude des lois de croissance des ponts et de retrait pour un échantillon donné. Ces lois sont généralement obtenues analytiquement en considérant les différents mécanismes sur une géométrie très simplifiée (Fig 8) : un pont de forme torique, constitué d'un empilement de deux sphères identiques <sup>5</sup>

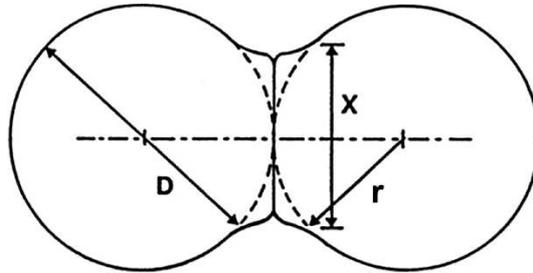


FIG. 8 – Un modèle analytique très utilisé pour l'étude des mécanismes de frittage : le modèle des deux sphères.

Pour les mécanismes de coalescence pure, les sphères restent tangentes au cours du frittage tandis qu'en présence de retrait, les sphères peuvent s'interpénétrer au cours de l'évolution. Moyennant ces hypothèses très fortes sur

<sup>5</sup>On a vu au sujet de la courbure que la surface minimale entre deux cercles était une caténoïde. Le modèle des deux sphères la remplace par un tore pour simplifier les calculs.

la géométrie du matériau ainsi que certaines autres approximations, notamment sur la nature des chemins de diffusion, on peut obtenir, pour chaque mécanisme considéré, des lois d'évolution en fonction du temps  $t$  sous la forme suivante :

$$y^n = \frac{k}{r^m} t \quad (45)$$

où  $k$  est une constante multiplicative et  $r$  le rayon des sphères. Les exposants  $m$  et  $n$  dépendent du mécanisme considéré.

- Si l'on considère la croissance des ponts, la variable  $y$  représente l'*avancement relatif* et vaut alors  $x/r$ .
- Si l'on considère le taux de retrait,  $y$  représente alors  $l/r$ ,  $l$  désignant le *retrait linéaire*.

Du fait des nombreuses hypothèses faites sur la géométrie des grains et sur certains processus physiques, les valeurs données dans la littérature diffèrent sensiblement d'un auteur à l'autre. De plus, l'exploitation de ces lois pour remonter aux mécanismes de frittage est également délicate du fait de l'incertitude sur la connaissance de l'instant initial  $t_0 = 0$ . On peut notamment montrer qu'une erreur expérimentale sur  $t_0$  se traduit par d'importantes variations sur la détermination expérimentale du coefficient  $n$ . Enfin, les lois de retrait supposent généralement que les grains ne grossissent pas en cours de frittage, ce qui est rarement le cas.

Pour les céramiques, ces différents phénomènes présentés plus haut peuvent intervenir pratiquement à part égales. Il est en revanche peu probable que ce soit le cas pour la neige. En effet, la glace près de  $0^\circ\text{C}$  présente une pression de vapeur de plusieurs hPa, bien supérieure à celle de la majorité des matériaux céramiques près de leur point de fusion. Les phénomènes liés au transport de vapeur jouent donc un rôle prédominant pour la neige tant qu'elle n'est pas trop froide (typiquement  $T > -20^\circ\text{C}$ ). Notons au passage que l'étude des neiges très froides est rendue délicate par le fait que les transferts de matière sont très lents (souvent plusieurs mois) et qu'expérimentalement les problèmes de stabilité thermique deviennent préoccupants. Les principaux phénomènes plausibles dans le cas de neiges tempérées sont la diffusion de vapeur, l'évaporation / condensation, la diffusion de vapeur aux joints de grain et la diffusion de surface. Ce dernier point est mal connu et ne sera pas abordé ici. Pour avoir quelques pistes, voir par exemple Mutaftschiev (*The atomistic nature of crystal growth*, Springer, Chap 15).

## 4.2 diffusion de vapeur

Le phénomène de diffusion intervient dès qu'une quantité conservative (espèce chimique, énergie totale) se répartit dans un fluide. Dans le cas qui nous concerne, le fluide est l'air, et la quantité transportée est l'espèce chimique « vapeur d'eau », repérée par l'indice  $v$  dans la suite. Dans un fluide non réactif, le moteur de la diffusion est l'agitation thermique, qui statistiquement éloigne progressivement des molécules qui étaient proches à un moment donné.

$c$  représentant la concentration (en masse ou en nombre) en vapeur, l'évolution de la concentration est donnée par la loi de Fick [10] :

$$J_v = -D \nabla c \quad (46)$$

Dans les conditions qui nous intéressent,  $p$  est constant et  $\delta T/T \sim 0$ . On peut donc remplacer  $c$  par la pression de vapeur  $p_v$  dans la loi de Fick. En écrivant le bilan des flux de vapeur dans un élément de volume orienté selon  $\nabla p_v$ , on obtient l'équation de diffusion ( $\Delta$  représente le laplacien  $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ ) :

$$\frac{\partial p_v}{\partial t} = -D \Delta p_v \quad (47)$$

Dans la métamorphose d'isothermie, on s'intéresse à des déplacements de l'interface très lents devant la diffusion de chaleur et de vapeur et on peut considérer que l'on est en régime stationnaire. L'équation de diffusion se réduit dans ce cas à l'équation de Laplace :

$$\Delta p_v = 0 \quad (48)$$

Les conditions aux limites sont qu'à l'interface des grains, la pression de vapeur obéit à l'équation de Kelvin (valeur d'équilibre). Le seul problème est que les interfaces se déforment. Dire que la diffusion est dominante signifie que l'on considère que le transfert de vapeur d'un grain à l'autre est le phénomène le plus lent, c'est-à-dire celui que l'on voit ; cela signifie aussi implicitement que l'on considère que les interfaces sont immobiles durant le calcul.

### *résolution numérique*

Il faudra donc résoudre l'équation de Laplace sur toutes les données et à chaque pas de temps. Comme il n'existe pas de relation stéréométrique (qui exprime le passage d'un comportement 2D à un comportement 3D) utilisable pour les problèmes de diffusion, le calcul devrait être fait directement en 3D,

ce qui nécessite à la fois de grandes capacités de calcul et un fort travail d'optimisation du code [11].

Une autre option consiste à utiliser des méthodes statistiques comme la méthode Monte Carlo (plusieurs simulations de transferts aléatoire de matière dans le système, puis choix de la configuration à l'énergie la plus basse); les calculs restent lourds et difficiles en 3D.

### 4.3 évaporation-condensation

Ce régime est défini lorsque le phénomène de condensation lui-même est le processus le plus lent. On considère alors que la pression de vapeur au voisinage immédiat de l'interface du grain n'est pas perturbée (c'est la pression moyenne  $p^g$  qui règne dans les pores de l'échantillon). Un calcul de mécanique statistique permet d'obtenir le flux  $J$  en nombre de molécules [ $\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ] en fonction de la sursaturation (au sens thermodynamique)  $p^g - p_{eq}^g$ . C'est l'équation de Langmuir - Knudsen [1] :

$$J = \frac{\alpha(p^g - p_{eq}^g)}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (49)$$

$m$  étant la masse d'une molécule et  $\alpha$  un coefficient sans dimension, dit « coefficient de collage ». Par définition, il est compris entre 0 et 1. Sa valeur pour la glace est mal connue, la bibliographie donnant des valeurs dispersées. Formellement, ce régime s'applique lorsque le libre parcours moyen est supérieur à la distance que doit franchir la vapeur, c'est à dire la taille des pores. Ce n'est pas le cas pour la neige à pression atmosphérique (à  $-10^\circ\text{C}$ ,  $p_{sat} \sim 1\text{hPa}$ ), le libre parcours moyen de la vapeur d'eau étant inférieur au micron. Cette équation est généralement employée pour des matériaux sous vide primaire, ou de texture très fine. L'employer dans des conditions différentes revient à faire l'hypothèse qu'en régime stationnaire, le champ de pression de vapeur est uniforme et égal à sa valeur moyenne dans les pores même quand il ne l'est pas. Cela revient encore à linéariser le champ de pression (considérer qu'il a des variations linéaires par morceaux).

#### *résolution numérique*

L'avantage informatique de cette approximation est évident : on peut faire les calculs *localement*, sans se soucier des valeurs dans tout l'espace. Pourvu qu'on sache calculer la courbure sur une image en points de grille, on a la pression moyenne et on peut appliquer la formule de Langmuir à chaque point pour déterminer l'avancement local de l'interface. Un modèle de ce type

fournit des résultats réalistes et respecte bien l'évolution de la répartition des courbures entre simulation et expérience.

A partir des simulations comparées à l'expérience, on peut trouver un coefficient  $\alpha$  qui correspond au régime d'évaporation / condensation le plus proche du régime réel, probablement diffusif. Il faut donc le considérer comme un coefficient *effectif*, utile pour la validation du modèle.

#### 4.4 joints de grain

En science des matériaux, il est connu que les joints de grains constituent une zone privilégiée d'échange de matière d'une phase à l'autre; le mécanisme physique de ces échanges l'est moins. Les joints de grains sont des zones où les molécules du cristal sont désordonnées, mais la nature de ce désordre est mal connue. Cette zone est généralement d'épaisseur nanométrique, mais s'épaissit à l'approche du point de fusion. Les impuretés du solide s'y concentrent volontiers, ainsi que les dislocations et les éventuelles bulles d'air. Les joints de grain se trouvent être en effet des zones de rupture privilégiée (on pense aussi qu'à l'échelle granulaire, le fluage de la neige près de  $0^\circ\text{C}$  a lieu au voisinage des joints de grain). On les voit très bien sur des coupes en lumière polarisée (limite entre deux orientations cristallines différentes) ou sur une coupe toute simple au bout de quelques secondes de sublimation. Ces joints traduisent en effet l'existence d'une tension de surface solide / solide  $\gamma_{SS}$  (voir Fig 9) qui imposent un enfoncement de l'interface à leur proximité (loi d'Young :  $\gamma_{S_\alpha V} \cos \theta_\alpha + \gamma_{S_\beta V} \cos \theta_\beta = -\gamma_{SS}$ ) : les joints de grains apparaissent donc comme des entailles sombres sur la coupe vue en lumière réfléchi.

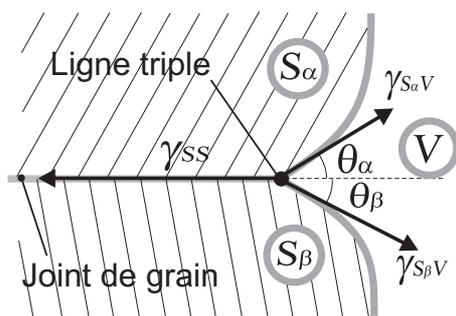


FIG. 9 – Loi d'Young à l'interface entre joint de grain et vapeur.

Ces joints de grain ont aussi été vus récemment en des circonstances beau-

coup plus inattendues : au microscope électronique sur une concavité forte entre deux grains (angle diédral) ayant subi une métamorphose d'isothermie. La valeur de ces angles diédraux en isothermie est souvent controversée, mais ils sont visibles sur certains grains, en 2D comme en 3D. Sur la micrographie, le joint de grain (Voir Fig 10) se présente comme une « bavure de moulage » bombée entre les deux grains, d'une épaisseur inférieure à 100 nm.

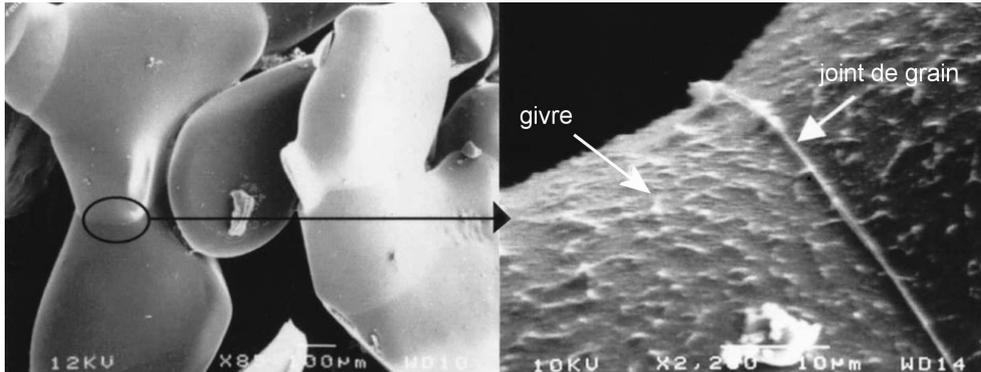


FIG. 10 – Images d'un joint de grain obtenues par microscopie électronique à balayage sur un échantillon de neige (isothermie de 6 mois à  $-12^{\circ}\text{C}$ , d'après Adams *et. al*, *J. Appl. Phys.*,2001).

A cette échelle de taille, la capillarité est toujours valable et la présence entretenue de rayons de courbures de taille nanométrique suggère que des quantités considérables de vapeur soient émises de ces régions si convexes. Certains auteurs pensent qu'il peut s'agir d'un autre processus susceptible de contrôler la métamorphose d'isothermie. Il est intéressant de rattacher ce fait à la nature désordonnée du joint de grain [12], qui à l'approche du point de fusion pourrait être proche de l'état liquide (comme la « couche quasi-liquide »). Situé entre deux phases d'orientation et donc d'énergie différente, ce « liquide » serait soumis à une contrainte normale d'interaction (appelée parfois « pression de disjonction » [13]) qui pourrait être responsable de son expulsion vers l'extérieur des grains ; lorsqu'elle existe, cette contrainte normale s'exerce typiquement sur une centaine de nanomètres ; ceci pourrait expliquer la présence d'un tel bourrelet.

Un traitement théorique récent des sillons de joints de grain (*grain boundary grooves*) proche du point fusion [12] prend en compte les effets nanoscopiques (appelés de manière trompeuse « forces à longue portée » dans la littérature) [13] que sont les interactions électrostatiques de Van de Waals (et les liaisons hydrogène dans le cas de l'eau) dans l'énergie libre  $F$  de création d'un système glace + QLL (donc près de  $0^{\circ}\text{C}$ ). Ces forces sont entre autres

responsables de l'existence de la contrainte normale d'interaction. Ce traitement suppose l'existence d'une couche quasi-liquide (QLL en anglais) à la surface de la glace ; la nature de cette couche sera précisée dans le chapitre suivant. Un calcul de minimisation de  $F$  permet d'équilibrer localement cette contrainte et les effets de courbure (Laplace et Gibbs-Thomson) prédisant, au moins au début de l'exposition du joint de grain à l'air un *écoulement* de liquide dans la QLL, du joint de grain vers l'extérieur. Il semble s'agir d'une première explication rigoureuse d'un cas de *diffusion de surface*, valable *a priori* au-dessus de  $-2^{\circ}\text{C}$ , lorsqu'on est sûr que la QLL existe sur toutes les orientations cristallines (voir chapitre suivant). Une expérience d'évolution des sillons de joints de grain permettrait de savoir dans quelle mesure ce modèle peut rester valide dans les temps longs (sillons bien formés) et s'il est compatible avec les observations d'Adams menées à plus basse température.

## 4.5 tassement de la neige

On a vu plus haut qu'un phénomène particulièrement important en science des céramiques était le *retrait*. Dans la neige, on parle plutôt de **tassement**. A la différence des céramiques, la densification de la neige par retrait n'est pas isotrope, mais se fait de manière privilégiée sur la verticale. La gravité y joue donc vraisemblablement un rôle. L'interprétation du tassement est délicate en raison de la multiplicité des contributions possibles, incluant les mécanismes de retrait identifiés pour les céramiques. La gravité elle-même peut agir de manière complexe. Si au cours de la métamorphose, des liaisons convexes s'évaporent jusqu'à détacher un amas de grains, la taille de celui-ci n'est pas connue : le Volume Élémentaire Représentatif (VER) de la transformation n'est pas connu non plus. Par ailleurs, un amas libre ne descend pas forcément en ligne droite, il peut pivoter. Enfin, si cet amas est de forme allongée, il peut plier mécaniquement sous l'effet de son propre poids ou celui de grains situés au-dessus. De nombreuses approximations doivent donc être faites pour tenter une simulation numérique du phénomène. Il faut noter que le tassement est une propriété importante de la neige, car en changeant la taille des pores et le nombre moyen de liaisons par grain, il modifie notablement la distribution de courbures et donc l'aptitude de la neige à se métamorphoser. Par ailleurs, le tassement modifie aussi les propriétés mécaniques de la neige.

## 5 Sursaturations moyennes - Facettage

Pour la glace, on entend par « sursaturation moyenne » le domaine des dépassements de pression de vapeur saturante de quelques Pa, c'est-à-dire des sursaturations relatives de l'ordre du pourcent (donc une humidité relative par rapport à la glace de l'ordre de 101%). En physique des nuages, ces valeurs sont souvent trop faibles<sup>6</sup> pour amorcer une nucléation hétérogène, et n'ont que des effets modérés sur les gouttelettes ou cristaux existants : leur temps de résidence dans le nuage est souvent trop court (cette question ne se pose plus lorsque la neige est au sol). De plus, comme on l'a vu précédemment, le grain de neige entouré de multiples voisins se trouve placé dans un saturateur naturel qui fixe globalement la pression de vapeur à sa valeur saturante. Les écarts à l'équilibre dus aux irrégularités de courbure se limitent rapidement à quelques centièmes de Pa en isothermie.

### 5.1 Effet d'un gradient de température

La seule situation permettant à un grain au milieu d'une couche de neige d'être en déséquilibre plus important est la présence d'un gradient de température. Dans la nature, ce gradient se produit généralement par nuit claire, la surface du manteau se refroidissant par rayonnement tandis que la base reste souvent proche de 0°C, du moins en régions tempérées. Ce gradient produit un flux de vapeur de la base chaude vers la surface froide. Le champ de pression (partielle) de vapeur n'est donc pas uniforme, tandis qu'un grain de glace, nettement meilleur conducteur thermique que l'air, reste à une température presque uniforme (pas de convection thermique à cette échelle de taille, les échanges de chaleur sensible se font par conduction). Les forts gradients naturels sont de l'ordre de 100°C.m<sup>-1</sup>. Pour des grains de taille millimétrique, cela signifie que le plus grand écart thermique entre un grain et ses plus proches voisins ne peut dépasser 0.1°C : la plus forte sursaturation que l'on puisse observer ne dépassera pas 5 Pa. En physique du manteau neigeux, ce régime de « sursaturations moyennes » sera donc qualifié de régime de **fort gradient**.

---

<sup>6</sup>La sursaturation dans les nuages est souvent supérieure à 5 Pa. Si  $p_{sat}^i(T)$  et  $p_{sat}^w(T)$  représentant respectivement les pressions de vapeur saturante par rapport à la glace et par rapport à l'eau, les gouttelettes liquides sont majoritaires au moins jusqu'à -15°C, et la sursaturation est de l'ordre de  $\sigma(T) \sim p_{sat}^w(T) - p_{sat}^i(T)$ ; à -5°C,  $\sigma \sim 20$ Pa.

## 5.2 Des grains fins aux faces planes

A partir d'une certaine valeur de gradient, variant en fonction de la température, les grains n'évoluent plus vers des formes arrondies, mais vers des formes anguleuses, appelées « faces planes » ; le seuil est de l'ordre de  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{m}^{-1}$ . Ce sujet est encore peu déblayé, mais il est d'une importance capitale car il s'agit de choisir entre deux structures de neige aux comportements complètement distincts.

Dans l'étude de la métamorphose d'isothermie, on a vu que les interfaces se comportaient de manière isotrope, la seule exception éventuelle étant la présence d'angles diédraux. L'explication du passage à un comportement anisotrope se situe vraisemblablement à l'échelle microscopique. Après une brève description de la surface d'un grain à ces échelles, on esquissera deux mécanismes possibles, qui d'ailleurs ne sont pas forcément sans lien.

### 5.2.1 Modèle cubique simplifié

À la pression ordinaire, la glace cristallise dans le système hexagonal. La figure (Fig 11) représente la maille élémentaire.

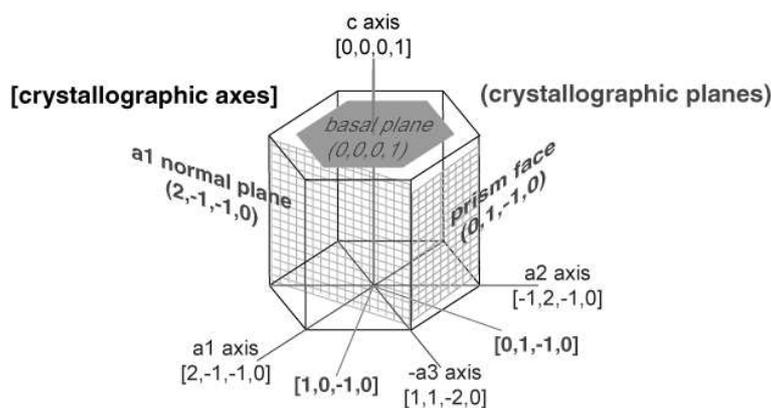


FIG. 11 – Représentation schématique de la maille élémentaire d'un cristal de glace (d'après Libbrecht).

Bien que les différents systèmes cristallins soient tout à fait distincts du point de vue géométrique, ils comportent des points communs (répétitivité de la maille élémentaire, ...). En particulier, l'interaction qui retient une molécule de surface dépend de la répartition de ses voisines : plus elles sont proches, plus l'interaction est grande.

Les faces compactes (voisins proches, fortes interactions) constituent un système très stable. L'ajout d'une molécule sur une face compacte augmente notablement l'énergie du système : il est donc peu probable et nécessite une forte sursaturation. Ces faces compactes (plan de base 0001 pour la glace, 111 en cfc, 100 en cubique) tendent donc à conserver leur forme (de facette) à l'équilibre (Fig 12). On parle de **faces F**.

Les faces moins compactes (par exemple 111 en cubique) ont peu ou pas d'interaction latérales : l'ajout ou l'enlèvement d'une molécule ne change guère l'énergie du système. A l'équilibre (qui consiste en un flux permanent de molécules de vapeur, mais avec autant de départs que d'arrivées), ces faces peuvent se déformer au gré des échanges avec la vapeur. On parle de **faces K**<sup>7</sup>.

C'est le comportement en face F ou K de la surface qui va déterminer son comportement, quel que soit le système cristallin. C'est pourquoi il est légitime d'étudier les phénomènes qui nous intéressent sur un système cubique simplifié, dit de Kossel ; dans ce modèle, les « molécules » s'empilent comme des voxels dans une image 3D et ne ressentent que les effets de leur premiers voisins. D'une part, certains calculs analytiques sont possibles, d'autre part ce modèle se prête bien à une modélisation numérique en points de grille.

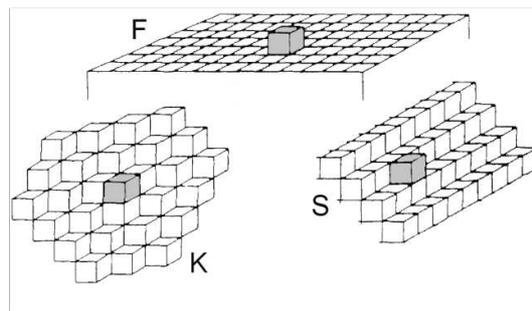


FIG. 12 – Les différentes configurations possibles d'ajout ou d'enlèvement des « molécules » sur un cristal de Kossel. Le coût énergétique de ces processus dépend du type de face considéré (F, K ou S).

Si des faces F doivent croître ou décroître, ce sera par les bords (appelés **marches** (*step, ledge*), ou plus facilement encore par les **décrochements** (*kinks*); ces différentes configurations sont montrées sur la Fig 13.

<sup>7</sup>Une situation intermédiaire du point de vue énergétique correspond aux **faces S** représentées sur la figure 12, constituées de marches jointives alignées sur la grille

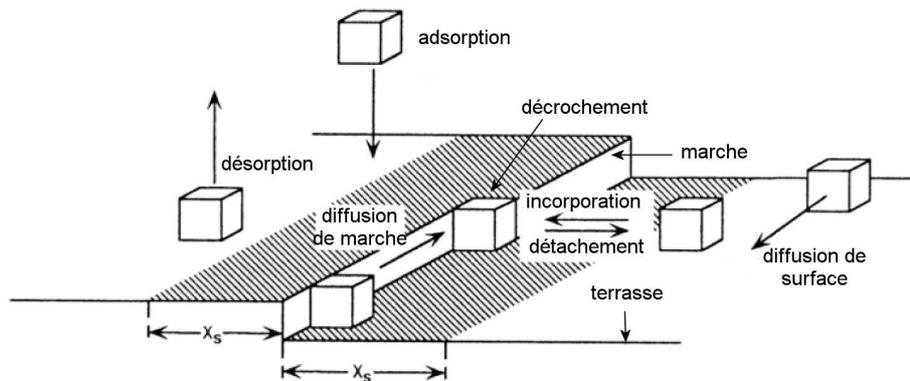


FIG. 13 – Processus élémentaires à la surface d'une face  $F$ .

### 5.2.2 Transition rugueuse

La métamorphose d'isothermie se produit très près de l'équilibre et a été étudiée près de  $0^\circ\text{C}$ . Dans ces conditions, toutes les orientations (de type F ou K) sont le siège de nombreux départs et arrivées énergiques ( $T$  est élevé) de molécules de vapeur, à partir desquelles croissent de nombreux îlots ou creux d'épaisseur monomoléculaire. Ces îlots peuvent éventuellement s'empiler et désordonner la surface à l'échelle microscopique (la rendre *rugueuse*). Leurs bords constituent autant de sites de marche et de décrochement sur lesquels l'adsorption et la désorption se font librement. Lorsque ces sites sont assez nombreux, toutes les orientations se comportent comme des faces K, et l'adsorption devient isotrope, ce que l'on observe en métamorphose d'isothermie. La surface est alors dite *microscopiquement rugueuse*. On peut noter que les formes obtenues dans ce cas à l'échelle *macroscopique* (les grains) sont arrondies. A température nettement plus basse, les collisions venant de la surface sont moins énergétiques et la croissance<sup>8</sup> d'îlots sur les faces F devient moins probable.

Les faces de type F ont donc tendance à le rester et croissent par marches, séparées par des terrasses plus ou moins larges. Cela signifie que la densité de sites de type « marche » ou « décrochement » (où les échanges sont faciles) à la surface est plus faible que sur une face K. La face F croîtra donc moins vite que les faces K, et à la fin, c'est elle qu'on verra (Fig 15).

<sup>8</sup>on parle ici de croissance et non de création. En effet, l'ajout de molécules sur une face F est très improbable à ces très faibles sursaturations. Les îlots se forment en fait par nucléation autour des défauts existants que sont les dislocations vis (Fig 14) et qui constituent autant de sites de décrochement permanents. La croissance, si elle a lieu, se fera en spirale autour du défaut, en forme de « tour de Babel ».



FIG. 14 – Croissance en spirale autour d'une dislocation vis (image AFM d'un cristal de canavaline, une macromolécule, d'après Land *et. al.*, *Surf. Sci.*, 1997).

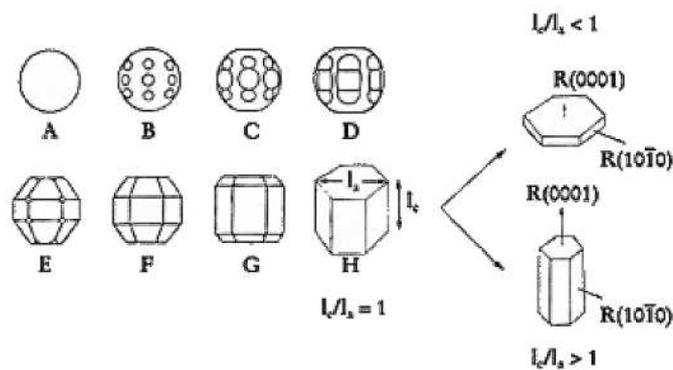


FIG. 15 – Etapes du facettage d'un cristal (d'après Furukawa).

Le cristal sera **facetté** (plaquette dans le nuage, face plane au sol). La température de transition entre ces deux comportements s'appelle *température de transition rugueuse*. Il est difficile de réaliser une expérience d'isothermie à très basse température car la transformation serait très lente et nécessiterait une chaîne du froid irréprochable pendant plusieurs années. Les faces planes que nous observons se forment généralement en présence d'un gradient de température, c'est à dire plus loin de l'équilibre. Il est vraisemblable qu'un mécanisme similaire entre en jeu, une croissance plus rapide des marches dans les orientations F étant susceptible d'élargir les terrasses qui les séparent et rétablissant du coup le comportement de face F à ces orientations (et donc l'apparition de facettes).

### 5.2.3 fusion de surface - couche quasi-liquide

Il existe une raison cristallographique à son existence : on a coutûme de dire que l'eau mouille la glace (angle de contact  $\theta = 0$ ), et à  $0^\circ\text{C}$ , c'est *tout a fait exact*. A des températures plus basses, les choses deviennent plus complexes et l'eau va mouiller les faces K et les faces F les moins compactes (les faces prismatiques d'indice  $10\bar{1}0$  mais pas le plan de base  $0001$  compact). L'explication probable est que sur les faces peu compactes, l'espacement des molécules de surface est comparable à la distance moyenne entre molécules d'eau liquide. Ces interfaces, ayant une énergie d'interaction proche de celle du liquide, sont mouillables<sup>9</sup> en dessous de  $0^\circ\text{C}$ ; le point de « fusion superficielle » serait ainsi de  $-10^\circ\text{C}$  sur les faces prismatiques. Il en résulte donc un schéma d'explication des transitions plaquette / prisme observé (voir figure 16).

Pour terminer sur cette question délicate, il se pourrait bien que ces deux approches (rugosité de surface et couche quasi-liquide) ne soient que deux formalisations d'un même phénomène physique à des intensités différentes. En effet, une interface liquide ou quasi liquide est forcément rugueuse. Quel que soit le mécanisme qui a conduit à la rendre rugueuse (nucléation directe d'ilôts, formation de marches aux contours sinueux, contrainte normale d'interaction...), la surface déséquilibre les interaction des couches plus profondes du cristal (dans un cristal naturel, les interactions ne s'arrêtent pas au premier voisin). On peut imaginer que pour une surface très rugueuse (les irrégularités affectent les petites échelles), le désordre se communique à une ou plusieurs couches sous-jacentes, la partie désordonnée étant justement ce que l'on appelle « couche quasi-liquide ».

## 5.3 Givre de profondeur



Cette microstructure (Fig 17), couramment appelée **gobelets**, se forme en présence de gradients thermiques forts.

Elle est caractérisée par une très faible cohésion et très peu de points de contact entre grains. C'est donc une structure à la fois très fragile et peu sensible à la métamorphose d'isothermie (donc longue à consolider dans le manteau une fois l'épisode de gradient terminé), c'est à dire un important

---

<sup>9</sup>La vérification expérimentale n'est hélas pas possible à l'oeil nu et avec une pipette d'eau à  $0^\circ\text{C}$  : on sait bien qu'en présence d'une surface plane de glace, l'eau pure gèle à tout coup à  $0^\circ\text{C}$ . A l'échelle microscopique, l'eau près de l'interface subit une contrainte normale d'interaction comme évoqué au sujet des joints de grain et peut rester liquide rien qu'à cause du diagramme de phase. C'est d'ailleurs peut-être une raison supplémentaire à l'existence de la couche quasi-liquide.

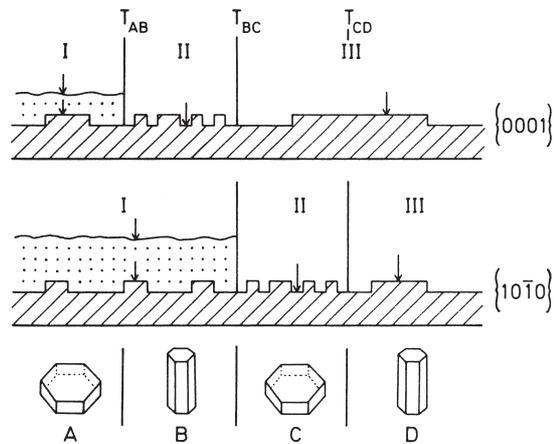


Fig. 12. Schematic representation of the combination of growth kinetics of  $\{0001\}$  and  $\{10\bar{1}0\}$  faces depending on temperature.

FIG. 16 – Schéma de détermination de la forme cristalline faisant intervenir la couche quasi-liquide (en pointillés). La combinaison des cinétiques de croissance des faces  $\{0001\}$  et  $\{10\bar{1}0\}$ , dépendantes de la température, expliquent les différents types de morphologies observées.  $T_{AB} \sim -4^\circ\text{C}$ ,  $T_{BC} \sim -10^\circ\text{C}$ ,  $T_{CD} \sim -20^\circ\text{C}$  (d'après Kuroda et Lacmann).

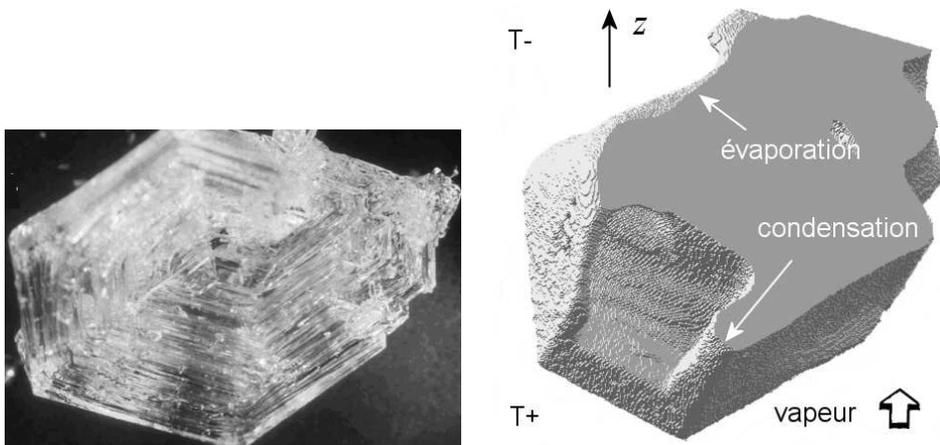


FIG. 17 – a : Un gobelet de grande taille, orienté « pointe vue de dessus ». b : Petit gobelet en formation vu en coupe ; taille  $\sim 500\mu\text{m}$

facteur de risque pour les avalanches de plaque. Le mécanisme de facettage est vraisemblablement le même que celui des faces planes (la chaleur continue

à pouvoir se répartir dans chaque grain, pas d'instabilité morphologique). Cependant, à la différence des faces planes, les gobelets sont orientés « pointe en haut », indépendamment de l'orientation cristalline de chaque grain.

Par ailleurs, on a pu observer par coupes minces entre polariseurs qu'à la différence des autres grains de neige au sol, les gobelets sont rarement monocristallins. Ces deux arguments suggèrent que leur mode de formation n'a pas d'origine « cristallographique ». L'interprétation la plus acceptée est due à Colbeck (Voir Fig 18) :

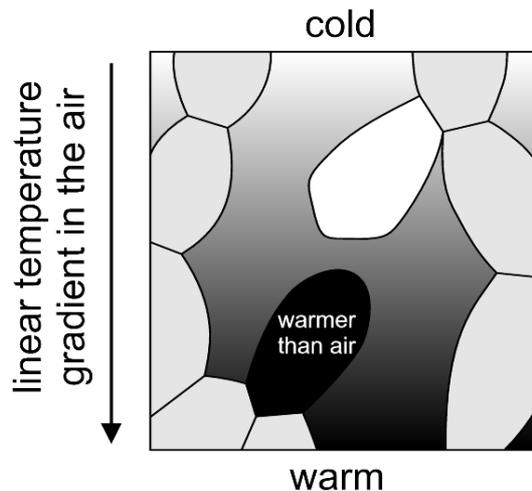


FIG. 18 – *Interprétation de la formation des gobelets par de Quervain et Colbeck.*

Le mode de croissance s'apparente à celui des « fleurs de givre » qui se développent de manière arborescente sur une paroi froide. Comme indiqué dans les généralités sur la métamorphose de gradient, on peut considérer que le grain se met à température uniforme légèrement inférieure à celle de la vapeur (saturante) qui l'environne. D'où sa croissance en face plane si le gradient est suffisant (Fig. 19).

Si l'on augmente le gradient, la base et le sommet du grain se retrouvent alors à des humidités franchement différentes : le sommet va s'évaporer vers la base de ses voisins du dessus, tandis que sa base recevra la vapeur issue du sommet des grains du dessous. Une structure de pyramides empilées va ainsi se former. Pendant que le flux de vapeur continue, elle va se translater vers le bas, incorporant de nouvelles orientations cristallines dans les pyramides en mouvement à la manière d'une dune qui incorpore au passage le sable qu'elle rencontre. Ceci peut expliquer le caractère parfois polycristallin des gobelets. Le caractère strié des gobelets a quant à lui une origine vraisem-

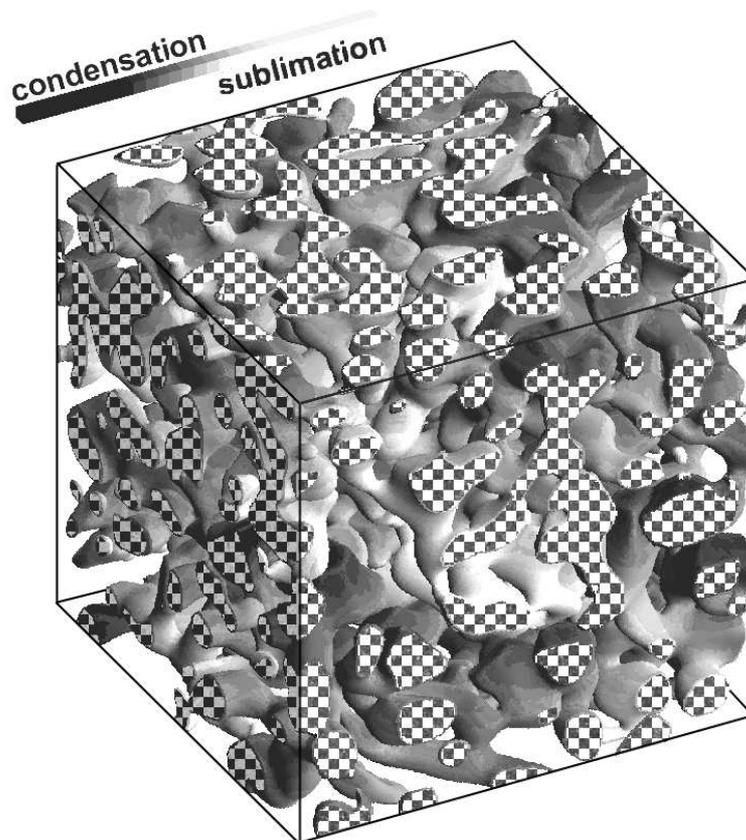


FIG. 19 – Simulation sur des faces planes établissant un premier lien entre sursaturation locale et facettage : les régions anguleuses apparaissent en foncé. Cette figure est orientée pour rendre visibles les régions facettées, le flux de vapeur va de haut en bas. Taille échantillon : 3 mm

blement cristallographique, comme celui des plaquettes creuses. Il semble que ce mécanisme ne soit pas encore élucidé.

## 6 Fortes sursaturations - Croissance dendritique

La neige que l'on voit tomber de nuages non convectifs nous apparaît généralement sous formes de « flocons », c'est-à-dire d'objets dendritiques (de forme arborescente) appelés **étoiles** et dont la taille peut atteindre plusieurs millimètres. Les prismes et plaquettes évoqués précédemment sont

aussi présents, mais nettement plus petits. Nous avons vu que les conditions dans le nuage correspondent généralement à des sursaturations plus élevées que celles qui peuvent être observées dans la neige au sol.

Dans nos régions tempérées, la neige se forme au-dessus de  $-20^{\circ}\text{C}$ , assez souvent sous forme de plaquettes. Au dessus d'une certaine taille, les plaquettes subissent une instabilité morphologique, dite *instabilité de Mullins-Sekerka*. Qualitativement, elle se produit lorsque le temps caractéristique de diffusion de la chaleur de part et d'autre du grain dépasse le temps de diffusion de chaleur dans la vapeur sur une même distance. En d'autres termes, l'instabilité a lieu lorsque la surface du grain ne peut plus évacuer assez vite (dans le grain et / ou dans la vapeur) la chaleur latente de condensation qu'il reçoit durant la croissance. Ces conditions sont remplies à de fortes sursaturations pour des grains suffisamment grands.

## 6.1 Instabilité de Mullins-Sekerka

Il s'agit de la déstabilisation d'une interface solide / liquide ou solide / gaz qui croît. C'est un problème de **diffusion** dont une des conditions aux limites (la forme de l'interface) est *libre*. Dans un système solide / liquide, il peut s'agir de diffusion de chaleur ou de concentration (d'impuretés) ; c'est pourquoi le problème a d'abord été abordé par les métallurgistes [14]. Dans un système solide / gaz comme la neige sèche, il s'agit de diffusion de chaleur et de vapeur. Les calculs sont similaires dans ces deux situations, et doivent être faits dans le repère mobile de l'interface qui avance. L'écriture des équations de diffusion dans un repère mobile introduit des termes d'advection en  $\mathbf{u} \cdot \nabla T$  ou  $\mathbf{u} \cdot \nabla p$  qui, comme en hydrodynamique, rendent le problème non-linéaire et difficile à résoudre.

Le champ de température à l'interface sert directement de condition aux limites à l'interface du champ thermique. En revanche, le champ d'humidité (pression de vapeur) est à la fois conditionné par la courbure de l'interface via l'équation de Kelvin, et sa température via l'équation de Clausius-Clapeyron. Comme l'indique la figure 20, ces deux champs ne coïncident pas. D'une manière générale, on peut considérer que l'existence de la tension de surface diminue « l'effet de pointe » (resserrement des isopotentielles au voisinage des zones à forte courbure positive, entraînant une augmentation du flux) et a donc un effet modérateur sur l'instabilité (voir le champ en tireté sur la figure). Qualitativement, les pointes de l'hexagone que constitue la plaquette restent quand même soumises à un gradient d'humidité plus grand, le champ de pression de vapeur étant pratiquement sphérique loin du grain (voir Fig 20). Elles vont donc pousser vers l'extérieur, et capter la vapeur ; ce faisant, des branches vont se former.



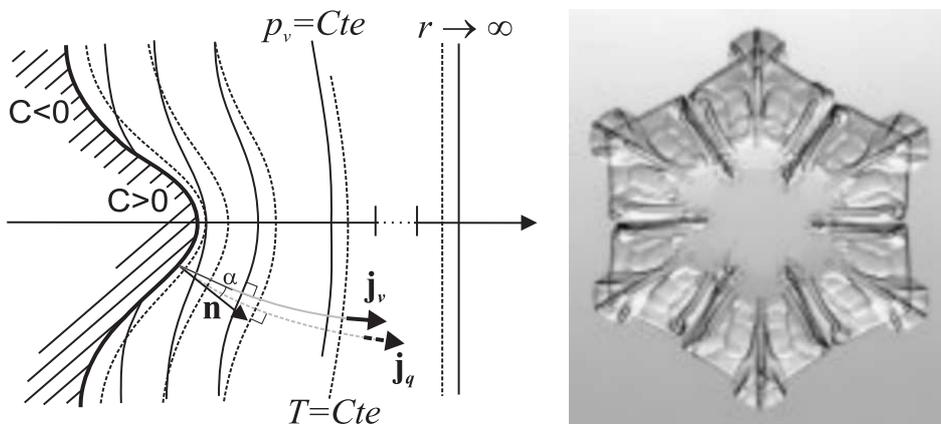


FIG. 20 – *Instabilité de Mullins-Sekerka pour un grain supposé isotherme (non dendritique). Les champs de vapeur (trait plein) et de température (tireté) diffèrent au voisinage du grain : les lignes de flux de chaleur  $j_q = Cte$  sont normales à l'interface, mais pas celles du flux de vapeur  $j_v = Cte$  dont l'angle d'incidence à l'interface  $\alpha$  dépend du gradient de courbure  $\nabla C$ .*

Ces structures effilées évacuent mal la chaleur latente de condensation par conduction dans le solide, de sorte que les extrémités du grain vont se réchauffer. Comme l'effet de courbure, ce réchauffement des pointes contribue encore à réduire l'effet de pointe. Les raccordements concaves à la plaquette initiale maintiennent de faibles pressions d'équilibre tout en restant peu accessibles à la vapeur (voir Fig. 21).

La zone de forts gradients d'humidité va donc se déplacer vers le milieu des branches qui vont à leur tour se trouver déstabilisés et donner naissance à des branches secondaires. Ainsi se forme la structure dendritique des étoiles de neige.

## Références

- [1] B. Mutaftschiev. *The atomistic nature of crystal growth*. Springer series in material science, Berlin, 2001.
- [2] S. C. Colbeck. A review of sintering in seasonal snow. Technical Report 97-10, U.S. Army Cold Regions Research and Engineering Laboratory, December 1997.
- [3] L. Landau and E. Lifchitz. *Mécanique statistique*, volume 5 of *Physique théorique*, chapter 8, pages 278–279. MIR, Moscow, 1984.

- [4] C. Raymond and K. Tusima. Grain coarsening of water-saturated snow. *J. Glaciol.*, 22(86) :83–105, 1979.
- [5] F. Rouvière. *Petit guide de calcul différentiel 2nd ed.* Cassini, Paris, 2003.
- [6] J.B. Brzoska, F. Flin, and N. Ogawa. Using Gaussian curvature for the 3D segmentation of snow grains from microtomographic data. CRC Press, 2006. to appear in Proceedings of the 11th International Conference on the Physics and Chemistry of Ice.
- [7] J. A. Sethian. *Level set methods and fast marching methods.* Cambridge University Press, Cambridge, 1999.
- [8] D. Bernache-Assolant. *Chimie-physique du frittage.* Hermès, Paris, 1993.
- [9] R. M. German. *Sintering theory and practice.* J. Wiley and sons, New York, 1996.
- [10] L. Landau and E. Lifchitz. *Mécanique des fluides*, volume 6 of *Physique théorique*, chapter 6, pages 275–282. MIR, Moscow, 1971.
- [11] S.V. Patankar. *Numerical heat transfer and fluid flow.* Computational methods in mechanics and thermal sciences. Taylor and Francis, 1980.
- [12] R.W. Style and M.G. Worster. Surface transport in premelted films with application to grain boundary grooving. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :176102, 2005.
- [13] A. W. Adamson. *Physical chemistry of surfaces.* Wiley-interscience, New York, 1990. p 58.
- [14] R.F. Sekerka. *Crystal growth : an introduction*, volume 1 of *North-Holland series in crystal growth*, chapter 15, pages 403–443. Elsevier, Amsterdam, 1973.

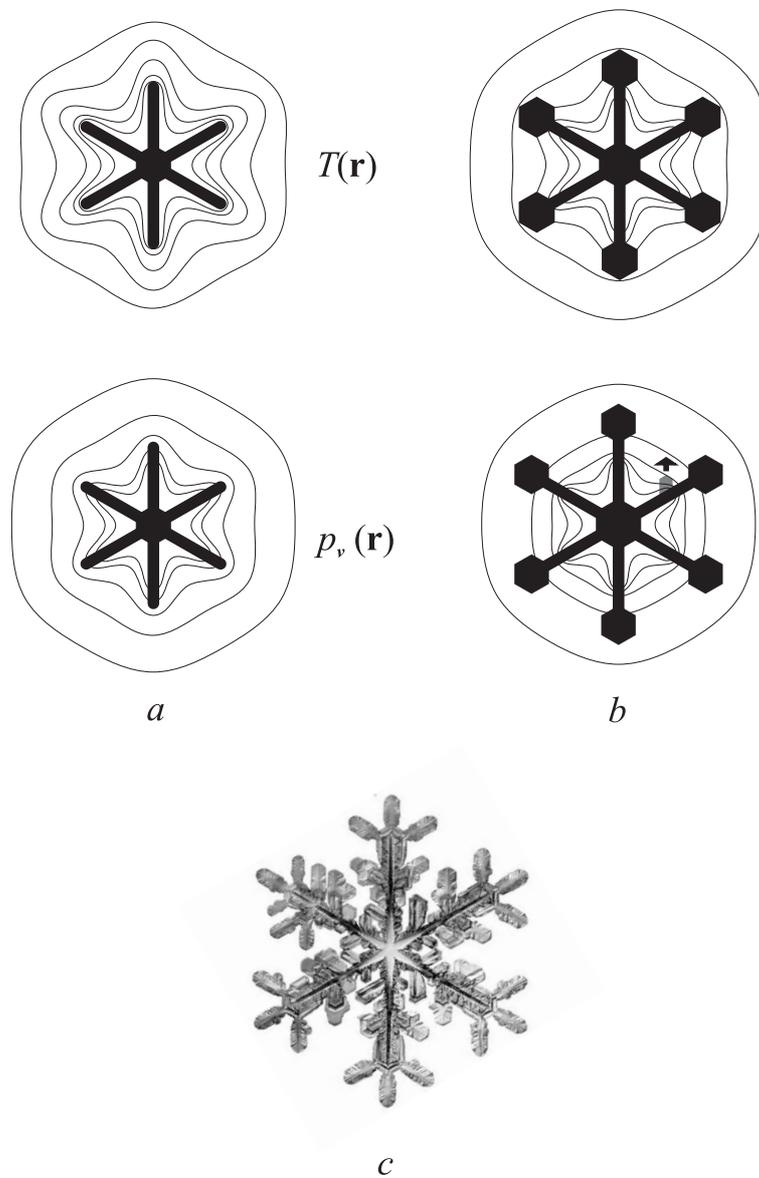


FIG. 21 – Schéma des champs respectifs de température et d’humidité pour :  
*a* : un grain isotherme (chaleur latente dégagée aux pointes est rapidement évacuée dans le grain) ; la courbure atténue l’effet de pointes mais les forts gradients d’humidité restent au voisinage de ces dernières qui continuent à croître. *b* : grain non isotherme (extrémités plus chaudes que le centre, la chaleur latente s’évacue mal) ; les forts gradients d’humidité se déplacent vers le milieu de la branche : formation probable d’une branche secondaire. *c* : la réalité.