

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea den

Modélisation thermodynamique des liquides verriers selon la méthode **Calphad (Calculation of Phase Diagrams)**

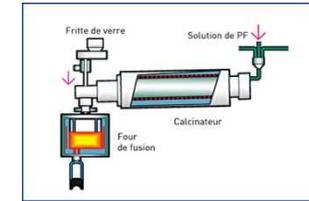
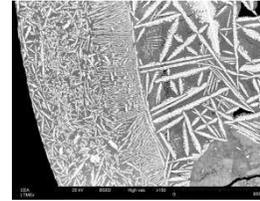
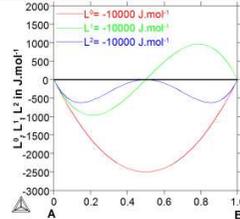
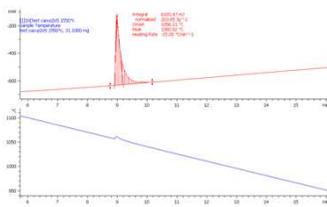
Exemples d'applications

S.Gossé, C. Guéneau

DPC, SCCME, LM2T - CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette

ECOLE THÉMATIQUE DU GDR VERRES, FRÉJUS

Contexte et objectifs



Ecole thématique du GDR Verres

Du verre au liquide : mesures des propriétés et études structurales à haute température

Cet exposé porte sur la modélisation thermodynamique des liquides oxydes en complément du cours sur les méthodes de mesure thermodynamique (cf. P Benigni). La méthode Calphad permet de réaliser des calculs thermodynamiques sur des systèmes chimiques complexes et multiphasés par extrapolation de la modélisation de systèmes simples (binaires, ternaires).

Cette modélisation thermodynamique permet d'aborder les problématiques liées :

- *aux températures de liquidus/solidus,*
- *à l'évaporation et aux relâchement gazeux,*
- *aux phénomènes de démixtion*

Elle permet de nombreux couplages avec des codes de thermique, thermohydraulique, diffusion, champs de phase

Cette présentation sera complétée par une séance de TD dédiée à la prise en main des outils de calculs thermodynamiques avec le logiciel Thermocalc.

Thermodynamique - Rappels

Méthode Calphad : Fonction à modéliser ➔ Enthalpie Libre

Du point de vue thermodynamique, la fonction à modéliser pour décrire les propriétés thermodynamiques des matériaux est l'**enthalpie libre** molaire du système G qui est une **fonction de l'enthalpie libre des phases α , G_m^α** pouvant se former dans ce système :

$$G(T, p, x_i) = \sum_{\alpha} N^{\alpha} G_m^{\alpha}(T, p, x_i^{\alpha})$$

↑
↑
↑

Nombre de moles de phase α
Enthalpie libre molaire de phase α
Fraction molaire du constituant i dans α

Pour trouver l'équilibre dans des conditions de température T , pression p et avec un nombre de moles de constituant $N_i = \sum_{\alpha} N^{\alpha} x_i^{\alpha}$ donné, il est possible d'utiliser un logiciel qui **minimise l'enthalpie libre G du système** en faisant **varier les quantités N^{α} des phases et les compositions x_i^{α} des phases α**

Relation **enthalpie libre molaire** du système/**potentiel chimique des éléments i** :

$$G_m(T, p, x_i) = \sum_i \mu_i x_i$$

Exemple: Système avec éléments 1 et 2 et les phases stables α et β à l'équilibre

$$dG = dG(\alpha) + dG(\beta)$$

A T et p constants :

$$dG(\alpha) = \mu_1(\alpha) dn_1(\alpha) + \mu_2(\alpha) dn_2(\alpha)$$

$$dG(\beta) = \mu_1(\beta) dn_1(\beta) + \mu_2(\beta) dn_2(\beta)$$

Le nombre de moles de constituants est constant :

$$dn_1(\alpha) = -dn_1(\beta)$$

$$dn_2(\alpha) = -dn_2(\beta)$$

$$dG = \mu_1(\alpha) dn_1(\alpha) + \mu_2(\alpha) dn_2(\alpha) - \mu_1(\beta) dn_1(\alpha) - \mu_2(\beta) dn_2(\alpha)$$

$$dG = (\mu_1(\alpha) - \mu_1(\beta)) dn_1(\alpha) + (\mu_2(\alpha) - \mu_2(\beta)) dn_2(\alpha)$$

Comme $dn_1(\alpha)$ et $dn_2(\alpha)$ sont indépendants et qu'à l'équilibre $dG = 0$

$$\mu_1(\alpha) = \mu_1(\beta) \text{ et } \mu_2(\alpha) = \mu_2(\beta)$$

**A l'équilibre, les potentiels chimiques μ_i , sont égaux dans les phases stables
(Conodes sur les diagrammes de phases)**

Règle des phases (Gibbs phase rule)

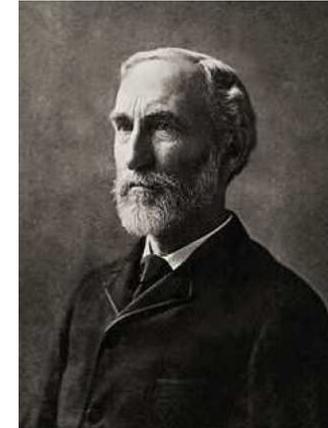
- Josiah Willard Gibbs (1839-1903) qui a développé les bases mathématiques de la thermodynamique a trouvé que **le nombre de phases pouvant se former simultanément dépend du nombre de constituants indépendants** dans le système:

$$v = n + 2 - p$$

n : nombre de constituants indépendants

p : le nombre de phases stables

v : la variance ou degré de liberté du système

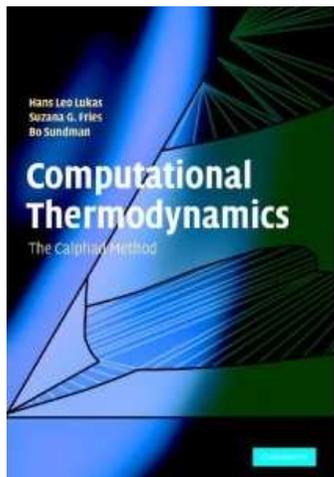
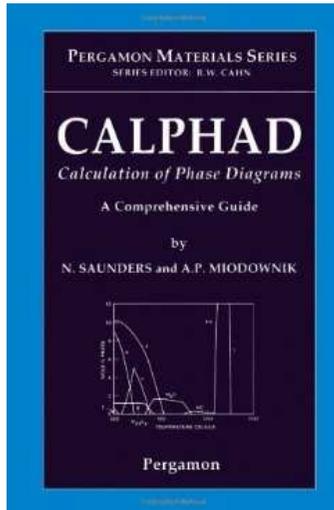


- (2) est le nombre de variables dans le système (T,P)
- Si $n=1$ (1 seul constituant) et $p=3$ (3 phases), alors $v = 0$. Ce résultat signifie que les variables (T,P) du système sont fixées lorsque 3 phases sont à l'équilibre
 - *Point triple du diagramme de phase de l'eau*
 - *Equilibre triphasé dans un système ternaire*

Calphad

Introduction & Définitions

Calphad : Une technique semi-empirique de modélisation et de calcul de diagrammes de phases...



Dans les années 1970, les méthodes de calcul de thermodynamique ont commencé à se développer, notamment au travers des travaux du **Dr. Larry Kaufman**, évoluant progressivement vers ce qui est aujourd'hui connu sous le nom de la méthode **CALPHAD**. Cette méthode est basée sur un concept permettant d'obtenir toutes les fonctions thermodynamiques d'un système à partir de **toutes les données expérimentales**. Les fonctions thermodynamiques sont exprimées sous la forme de polynômes en fonction de la température et la composition chimique du système. Les valeurs numériques des coefficients du polynôme sont obtenues par des techniques d'optimisation.

La méthode CALPHAD est basée sur le principe qu'un diagramme de phases est une représentation des propriétés thermodynamique d'un système chimique. Si les propriétés thermodynamiques sont connues, il devient possible de calculer les diagrammes de phases de systèmes multi-composants. Pour cela, les descriptions thermodynamiques des systèmes chimiques d'ordre inférieur (**les enthalpies libres de chaque phase SOLIDE, LIQUIDE, GAZ**) sont combinées pour extrapoler la thermodynamique vers des systèmes d'ordres supérieurs.

La fonction **d'enthalpie libre d'une phase** est décrite selon un modèle qui contient un nombre réduit de coefficients optimisés sur des résultats expérimentaux. A titre d'exemple, ces données expérimentales sont des températures de transition ou de fusion, des valeurs de solubilité, ainsi que des grandeurs thermodynamiques **expérimentales** (capacités calorifiques, enthalpies de formation, potentiel chimiques) et/ou **calculées** (DFT, MD).

... également adaptée pour calculer les fonctions thermodynamiques de systèmes chimiques complexes (multiéléments, multiphasés)

Calphad n'est pas un logiciel, c'est une méthode de calcul

Site internet : www.calphad.org

Elements: Les éléments du tableau périodique

Species: Un élément ou une combinaison d'éléments formant une entité : H_2O , Fe^{+2}

Constituents: Espèce présente dans une phase, **elle peut être réelle ou fictive**

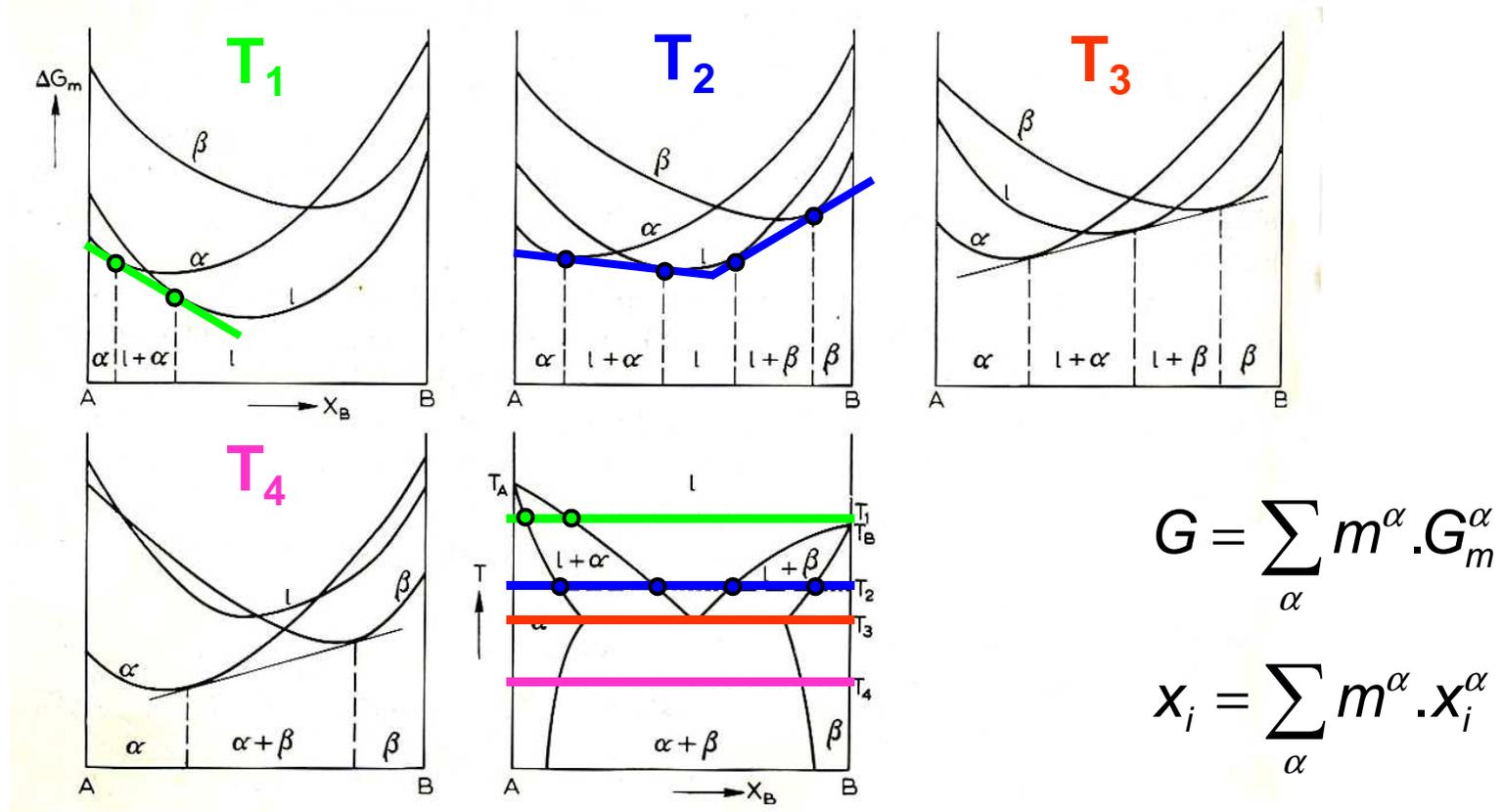
Les grands principes

Chaque phase est modélisée de façon indépendante :

- Les phases sans variation de composition ont une simple expression $G(T,p)$
- Les phases avec de faibles variations de composition peuvent être difficiles à modéliser car il est nécessaire de considérer les différents types de défauts responsables de l'écart à la stoechiométrie (Lacunes, Interstitiels)

Logiciels : Factsage, MT Data, Open Calphad, Pandat, Thermocalc...

Dans un système chimique A-B, il existe un couplage entre les enthalpies libres des phases et la représentation du diagramme de phase



$$G = \sum_{\alpha} m^{\alpha} \cdot G_m^{\alpha}$$

$$x_i = \sum_{\alpha} m^{\alpha} \cdot x_i^{\alpha}$$

➔
$$\min(G) = \min \left(\sum_{\alpha} m^{\alpha} G_m^{\alpha}(T, p, x_i^{\alpha} \text{ or } y_k^{(l,\alpha)}) \right)$$

La méthode Calphad

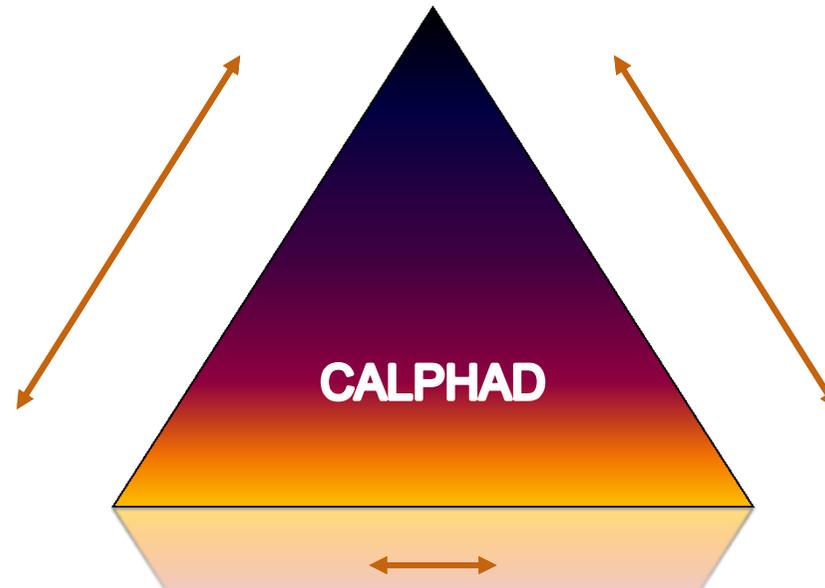
Principe de la modélisation thermodynamique

1^{ère} Etape : Revue critique des données de la littérature

Systemes Binaires
Systemes Ternaires



**CALPHAD NE PERMET PAS
DE PREDIRE L'EXISTENCE
DE PHASES INCONNUES**



2^{ème} Etape: Acquisition de données expérimentales

Transitions de phase par traitements thermiques, ATD

ΔH_f , $C_p(T)$, $H(T)-H(298K)$ par Calorimetrie DSC

Activités chimiques par SMHT (Knudsen Cell), EMF

$\Delta H (@ 0 K)$ par calculs ab initio

3^{ème} Etape : Modélisation



*Definition des modèles
Sélection des données
Procédure d'optimisation*

1^{ère} Modélisation : Les systèmes binaires

2^{ème} Modélisation: Les systèmes ternaires

➔ *Extrapolation des systèmes d'ordres supérieurs*

Applications: Diagrammes de phases & Calculs thermodynamiques

Données cristallographiques, structure locale pour les liquides

- Structure des phases du système chimique
- Défauts pour les phases non-stoechiométriques
- Constituents des différents sous-réseaux
- Occupation de sites par DRX, diffraction de neutrons

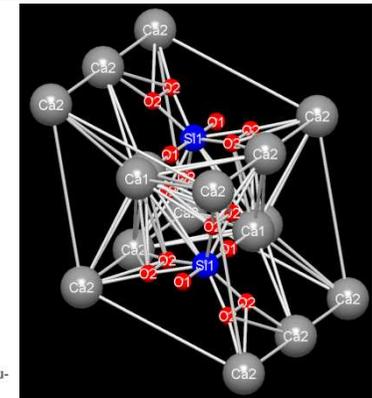
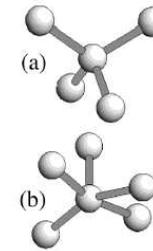
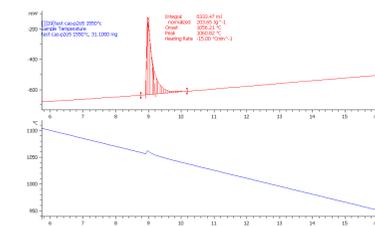
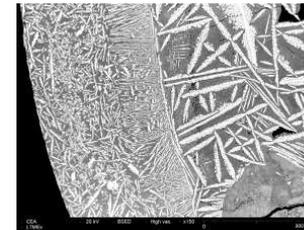


FIG. 4. Typical 4-fold (a) and 5-fold (b) coordinations of aluminum found in the computer simulation of liquid alumina. *PRL, Vol. 86, No. C. Landron et al.*

Ca_2SiO_4 $P6_3/mmc$

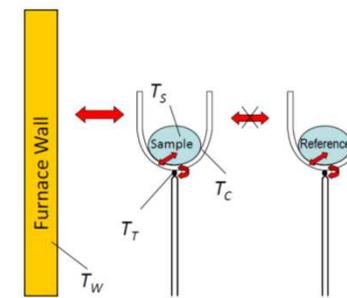
Données de diagramme de phases

- Analyse thermique : Température de transformation
- DRX: Identification de phase, paramètres de maille
- Microsonde : Composition de phase (conodes)

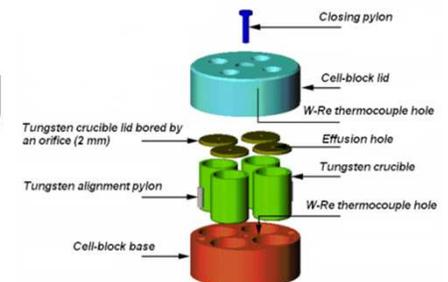


Données thermochimiques

- Données calorimétriques : Enthalpies de formation, transformation, mélange
- EMF, cellule de Knudsen : potentiels, activités
- Pressions partielles, totales : activités
- DSC: Capacité calorifique, enthalpie de réaction
- Calculs ab initio, dynamique moléculaire



DTA : measurement of the temperature difference between sample and reference



Cellules de Knudsen

La méthode Calphad

Le logiciel Open Calphad (OC) par Bo Sundman

Sundman et al. *Integrating Materials and Manufacturing Innovation* (2015) 4:1
DOI 10.1186/s40192-014-0029-1

Integrating Materials
and Manufacturing Innovation
a SpringerOpen Journal



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Computational Materials Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/commsci



REVIEW

Open Access

OpenCalphad - a free thermodynamic software

Bo Sundman^{1*}, Ursula R Kattner^{2†}, Mauro Palumbo³ and Suzana G Fries³

The implementation of an algorithm to calculate thermodynamic equilibria for multi-component systems with non-ideal phases in a free software



Bo Sundman^{a,*}, Xiao-Gang Lu^b, Hiroshi Ohtani^c

OC est un logiciel **open source** développé pour réaliser des calculs thermodynamiques selon la méthode Calphad

Les données d'entrée sont des bases de données thermodynamiques contenant les modèles mathématiques des fonctions d'enthalpie libre des phases en fonction de la température, pression et composition. **OC est compatible avec les bases de données au format Thermo-Calc.**

Un « **grid minimiseur** » est utilisé pour fournir un minimum global de l'enthalpie libre du système comme point de départ du calcul. Ce procédé résout les problèmes liés aux lacunes de miscibilité.

OC dispose d'un **module d'interface** pour calculer un équilibre thermodynamique pour des conditions données (p, T, N, x_i) dans le but de fournir des données d'entrée à d'autres logiciel couplés (diffusion, phase field, thermohydraulique, thermique).

Ces calculs peuvent être réalisés en fonction de la température et de la composition.

Un projet est en cours pour développer **un nouveau module d'optimisation** pour réaliser des optimisations et construire des bases de données thermodynamiques.

La base de données utilisée pour ce cours provient du projet **Thermodynamics of Advanced Fuels – International Database (TAF-ID)** de l'OCDE

Home About Us **Work Areas** Data Bank Publications Delegates' Area Press Room

NEA NUCLEAR ENERGY AGENCY

OECD BETTER POLICIES FOR BETTER LIVES

Nuclear science > Projects > TAF-ID

Thermodynamics of Advanced Fuels – International Database (TAF-ID) Project

TAF-ID public version

The TAF-ID public version contains only data already published in the literature. Currently, the following systems are available in the public version:

- Oxide-Carbide fuel (U-Pu-O-C, released December 2014);
- Metal fuel (U-Pu-Zr, released December 2014).

This version is accessible free of charge to all NEA member countries upon request to the NEA and signature of a Non-Disclosure Agreement (NDA).

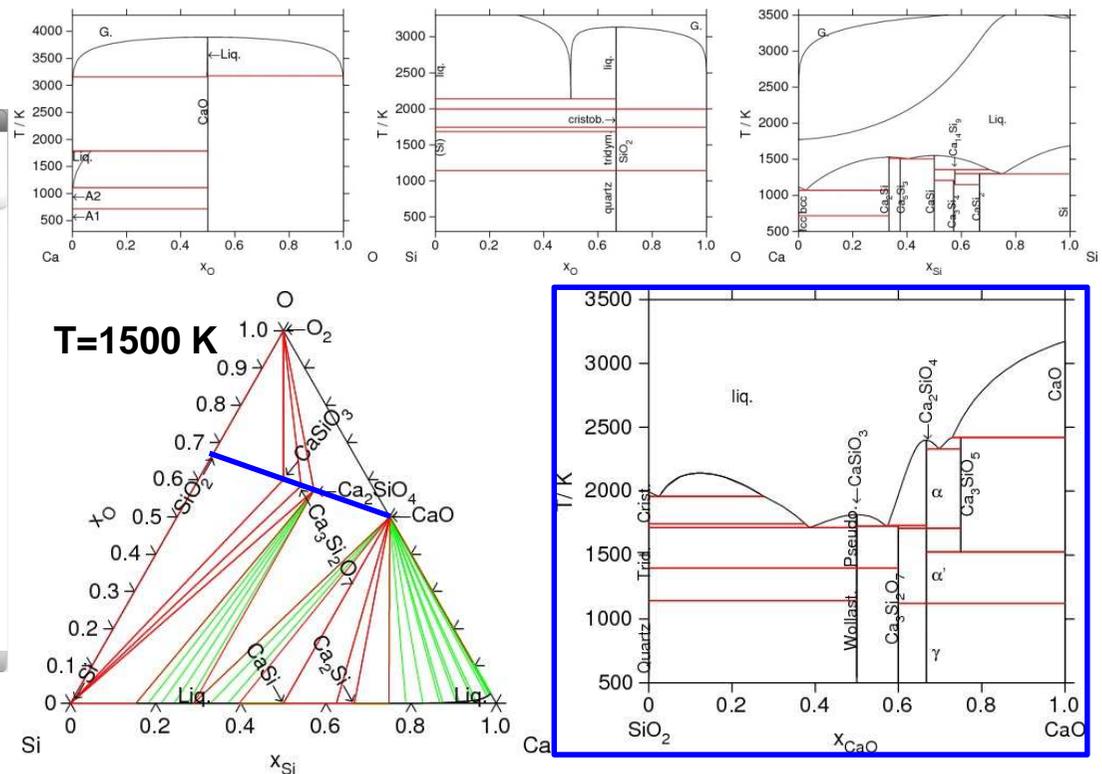
- To send to the NEA a signed copy of the Non-Disclosure Agreement (NDA) please click here;
- If you already submitted a signed copy of the NDA and you received a confirmation e-mail, please directly enter the restricted access zone (password protected | reminder) and proceed to downloading.

Contact

For more information on the TAF-ID public version, please contact: taf-id@oecd-nea.org
For more information on TAF-ID, please contact: simone.massara@oecd.org

Last reviewed: 8 January 2015

© OECD. All rights reserved | Site map | Contact us



- Ca-O :** M Selleby and B Sundman, Calphad 20 (1996), 381-392
- Si-O :** B Hallstedt, J. Phase Eq, 14 (1993), 662-675.
- Ca-Si :** J. Groebner, I. Chumak, R. Schmid-Fetzer, Intermetallics, 11 (2003), 1065-74
- CaO-SiO₂ :** W Huang, M Hillert and X Wang, Metall Mater Trans A, 26A (1995), 2293-2231

Thermodynamics of Advanced Fuels – International Database (TAF-ID)

Objectif

Développer une base de données pour la réalisation de calculs thermodynamiques pour les matériaux nucléaires innovants selon la méthode Calphad et faciliter les échanges sur les systèmes chimiques, les modèles, les données de la littérature, la performance des codes...

Contexte

Le projet se concentre sur les problématiques des réacteurs de Génération 2, 3 et 4

Combustibles : UO_2 , $(\text{U,Pu,Am,Np})\text{O}_2$, $(\text{U,Th})\text{O}_2$, (U,Pu,Zr,Am,Np) , UN, $(\text{U,Pu})\text{C}$

Produits de Fission : Ba, Sr, Mo, Zr, Lanthanides (Ce, La, Nd, Gd), FPs métalliques (Pd, Ru, Rh, Te), FPs volatiles (Cs, I, Te)

Matériaux de structure : Fe-Cr-Ni, alliages de Zr, Fe-Cr-Al-Y, béton (SiO_2 -CaO- Fe_xO_y - Al_2O_3 -MgO), SiC, B_4C

Applications

Fabrication du combustible

Chimie des produits de fission

Interaction combustible/gaine à haute température

Influence des AM sur la thermodynamique du combustible

Phase transition de phase solide/liquide et vaporisation

Comportement du combustible à haute température sous conditions accidentelles



Calphad
Fonction d'enthalpie libre

Pour les éléments purs et les composés stoechiométriques, la fonction suivante est la plus communément utilisée :

$${}^{\circ}G_i(T) - {}^{\circ}H_i^{SER}(298.15K) = a + bT + cT \ln T + \sum d_n T^n$$

Relation utilisée par le Scientific Group Thermodata Europ (SGTE)

Où $G_i - H_i^{SER}$ est la fonction d'enthalpie libre relative à l'état de référence de l'élément pur : Standard Element Reference state (SER)

H_i^{SER} est l'enthalpie de element dans son état stable à la température de 298.15 K et à la pression de 10^5 Pascal (1 bar).

a , b , c , et d_i sont les paramètres ajustables du modèle

La méthode Calphad

La fonction d'enthalpie libre (éléments, composés)

$${}^{\circ}G_i(T) - {}^{\circ}H_i^{SER}(298.15K) = a + bT + cT \ln T + \sum d_n T^n$$

La fonction d'enthalpie libre permet de calculer les fonctions thermodynamiques $H(T)$, $S(T)$ et $C_p(T)$ issues de ses dérivées première et seconde

$$H(T) = -T^2 \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_p = \int_0^T C_p dT = a + cT - \sum_2^n (n-1) d_n T^n \quad \text{Enthalpie}$$

$$S(T) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT = b + c + c \ln T - \sum_2^n n d_n T^{n-1} \quad \text{Entropie}$$

$$C_p(T) = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = c - \sum_2^n n(n-1) d_n T^{n-1} \quad \text{Capacité calorifique}$$

Exemple de description de l'enthalpie libre du Si (Element pur)

```

PHASE DIAMOND_A4 % 1 1 !
CONSTITUENT DIAMOND_A4 : Si : !
PARAMETER G(DIAMOND_A4,Si;0) 298.15 +GHSERSi; 3600 N Ref1 !
FUNCTION GHSERSi 298.15 -8162.609+137.236859*T-22.8317533*T*Ln(T)-.001912904*T2-3.552E-09*T3+176667*T-1; 1687 Y
-9457.642+167.281367*T-27.196*T*Ln(T)-4.20369E+30*T-9; 3600 N !

```

Exemple de description de l'enthalpie libre de SiO₂ (Quartz stoechiométrique)

```

PHASE QUARTZ % 1 1 !
CONSTITUENT QUARTZ : SiO2 : !
PARAMETER G(QUARTZ,SiO2;0) 298.15 +GSiO2S; 6000 N Ref0 !

FUNCTION GSiO2S 298.15
-900936.64-360.892175*T+61.1323*T*Ln(T)-.189203605*T2+4.9509742E-05*T3-854401*T-1; 540 Y
-1091466.54+2882.67275*T-452.1367*T*Ln(T)+.428883845*T2-9.0917706E-05*T3+12476689*T-1; 770 Y
-1563481.44+9178.58655*T-1404.5352*T*Ln(T)+1.28404426*T2-2.35047657E-04*T3+56402304*T-1; 848 Y
-928732.923+356.218325*T-58.4292*T*Ln(T)-.00515995*T2-2.47E-10*T3-95113*T-1; 1800 Y
-924076.574+281.229013*T-47.451*T*Ln(T)-.01200315*T2+6.78127E-07*T3+665385*T-1; 2960 Y
-957997.4+544.992084*T-82.709*T*Ln(T); 6000 N !

```

MODELE DE SUBSTITUTION SOUS-REGULIERE POUR UN SYSTÈME A-B
Pour une solution, la fonction d'enthalpie libre (par mole) s'écrit :

$$G_m^\alpha = x_A \circ G_A + x_B \circ G_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_A x_B L_{AB}$$

x_A et x_B sont les fractions molaires des espèces A et B,

$x_A \circ G_A + x_B \circ G_B$ = Fonction d'enthalpie libre représentative du mélange mécanique entre les différents constituants d'une phase

$RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$ = Contribution de mélange idéal qui correspond à l'entropie de configuration

$x_A x_B L_{AB}$ = Terme d'excès, polynôme de Redlich-Kister ajusté dans le cadre de la méthode Calphad

La méthode Calphad

La fonction d'enthalpie libre (solution de substitution)

MODELE DE SUBSTITUTION SOUS-REGULIERE POUR UN SYSTÈME A-B
Pour une solution, la fonction d'enthalpie libre (par mole) s'écrit :

$$G_m^\alpha = x_A \, {}^\circ G_A + x_B \, {}^\circ G_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_A x_B L_{AB}$$

$L_{A,B}$ correspond aux paramètres d'interaction binaires (${}^0L, {}^1L, {}^2L, \dots$) entre les espèces A et B

Dépendance en composition du ${}^{xs}G_{mix}^\alpha$ ➔ Polynôme de Redlich-Kister

$$L_{AB} = \sum_{v=0} (x_A - x_B)^v \, {}^v L_{AB} = {}^0L_{AB} + {}^1L_{AB} (x_A - x_B) + {}^2L_{AB} (x_A - x_B)^2 + \dots$$

Correspondance avec les grandeurs de mélange

Enthalpie libre de mélange :

$$G_{mix}^\alpha = G^\alpha - (x_A \, {}^\circ G_A + x_B \, {}^\circ G_B)$$

Enthalpie de mélange :

$$H_{mix}^\alpha = H^\alpha - (x_A \, {}^\circ H_A + x_B \, {}^\circ H_B)$$

Cette grandeur peut être mesurée par calorimétrie (cf. P. Benigni)

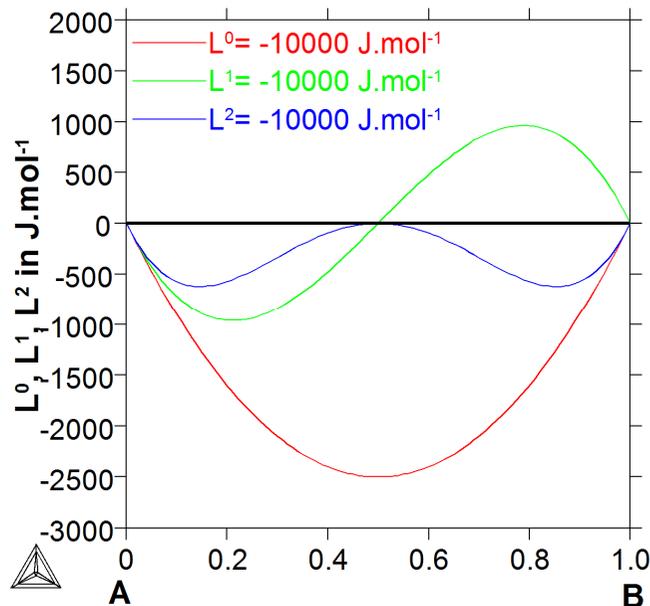
MODELE DE SUBSTITUTION SOUS-REGULIERE

Dépendance en composition du ${}^E G_m^\alpha \rightarrow$ Polynôme de Redlich-Kister

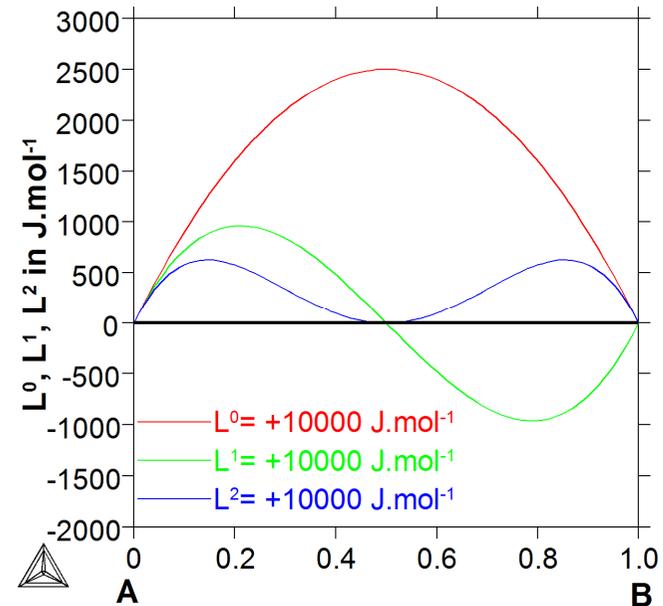
Terme d'excès de la fonction d'enthalpie libre :

$$L_{AB} = \sum_{v=0} (x_A - x_B)^v v_{L_{AB}} = {}^0L_{AB} + {}^1L_{AB} (x_A - x_B) + {}^2L_{AB} (x_A - x_B)^2 + \dots$$

L_{AB} = Paramètres positifs



L_{AB} = Paramètres négatifs



Calphad Compound Energy Formalism

Compound Energy Formalism

Développé en 1970 par Hillert & Staffanson pour un modèle à deux sous-réseaux
Généralisé à plus de sous-réseaux par Sundman et Ågren en 1981

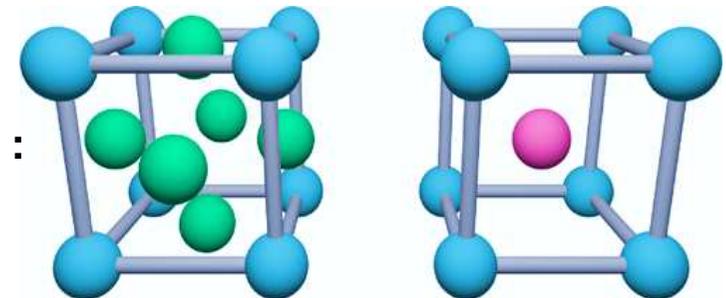
Les phases sont décrites par des sous-réseaux

Chaque sous-réseau correspond à un site occupé par des constituants

Exemples des structures FCC et BCC

Les sites sont préférentiellement occupés par les atomes :

- Verts ou bleus pour la structure FCC
- Roses ou bleus pour la structure BCC



Structure FCC et Structure BCC

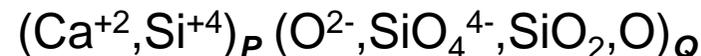
Une phase est modélisée à l'aide de sous-réseaux correspondant à des sites sur lesquels plusieurs constituants peuvent se substituer. Ce modèle permet de décrire des phases de composition variable : solutions solides, composés non-stœchiométriques.

Ce type de modèle peut être appliqué aux liquides ioniques

Il existe plusieurs modèles thermodynamiques pour décrire les propriétés thermodynamiques du liquide CaO-SiO_2 ainsi que la lacune de miscibilité :

- Modèle associé (Ca , CaO , Ca_2SiO_4 , SiO_2 , O)
- Modèle cellulaire
- Modèle quasi-chimique ou quasi-chimique modifié
- **Modèle ionique à deux sous-réseaux**

Dans le cas du système CaO-SiO_2 , le liquide ionique à deux sous-réseaux est décrit avec le modèle à deux sous-réseaux suivant:



Les espèces SiO_2 représentent la structure polymérisée constituée de tétraédres de SiO_2 liquide.

Le mélange $\text{SiO}_2 + \text{SiO}_4^{4-}$ représente le niveau variable de polymérisation pour des compositions comprises entre Ca_2SiO_4 et SiO_2 .

La fonction d'enthalpie libre du modèle liquide ionique s'écrit :

The Gibbs energy function defined by this model is:

$$G^{liq} = {}^{ref}G^{liq} + {}^{id}G^{liq} + {}^{ex}G^{liq} \quad (4)$$

$${}^{ref}G^{liq} = \sum_C \sum_A y_C y_A {}^\circ G_{(C)(A)}^{liq} + Q y_{Va} \sum_C y_C {}^\circ G_C^{liq} + Q \sum_B y_B {}^\circ G_B^{liq} \quad (5)$$

$${}^{id}G^{liq} = RT \left[P \sum_C y_C \ln y_C + Q \left(\sum_A y_A \ln y_A + y_{Va} \ln y_{Va} + \sum_B y_B \ln y_B \right) \right] \quad (6)$$

$$\begin{aligned} {}^{ex}G^{liq} = & \sum_{C_1} \sum_{C_2} \sum_A y_{C_1} y_{C_2} y_A L_{(C_1, C_2)(A)}^{liq} + \sum_{C_1} \sum_{C_2} y_{C_1} y_{C_2} y_{Va}^2 L_{(C_1, C_2)(Va)}^{liq} \\ & + \sum_C \sum_{A_1} \sum_{A_2} y_C y_{A_1} y_{A_2} L_{(C)(A_1, A_2)}^{liq} + \sum_C \sum_A y_C y_A y_{Va} L_{(C)(A, Va)}^{liq} \\ & + \sum_C \sum_A \sum_B y_C y_A y_B L_{(C)(A, B)}^{liq} + \sum_C \sum_B y_C y_B y_{Va} L_{(C)(Va, B)}^{liq} \\ & + \sum_{B_1} \sum_{B_2} y_{B_1} y_{B_2} L_{(B_1, B_2)}^{liq} \end{aligned} \quad (7)$$

La méthode Calphad

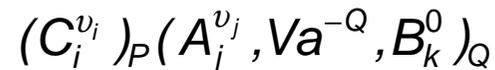
Le modèle du liquide ionique à deux sous-réseaux

Dans le “Compound Energy Formalism”, le modèle du liquide ionique à deux sous-réseaux a été développé pour décrire **des** liquides à caractère ionique (oxydes, sels fluorures ...) et tenir compte de **l'ordre à courte distance**.

Ce modèle permet de décrire les phases liquides de façon continue depuis les liquides métalliques jusqu'aux liquides oxydes (Laitiers, Corium pour les Accidents graves).

Pour des teneurs nulles en oxygène, ce modèle est équivalent à une solution de substitution entre atomes métalliques

Modèle du liquide ionique :



La charge (-Q) des lacunes Va^{-Q} et le nombre de sites des deux sous-réseaux cationique et anionique P et Q évoluent en fonction de la composition. P est la charge moyenne du 2nd sous-réseau et Q est la charge moyenne du 1^{er} sous-réseau. Cette évolution de la charge des lacunes permet de maintenir l'électroneutralité de la solution.

$$P = \sum y_{A_j} (-v_j) + Q y_{Va} \qquad Q = \sum y_{C_i} v_j$$

Dans un système binaire, ce modèle peut être équivalent à un modèle associé

La méthode Calphad

Modélisation de la phase liquide (Ca-Si)

Dans le système binaire Ca-Si (métallique)

LIQUID **Sous-réseau 1** **Sous-réseau 2**

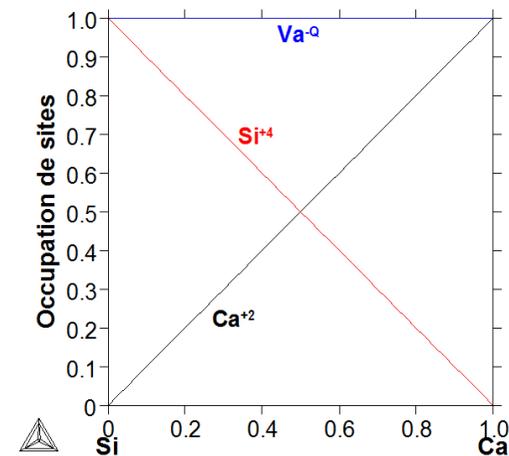
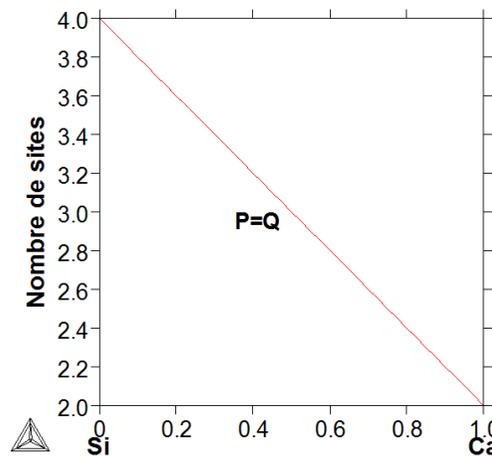
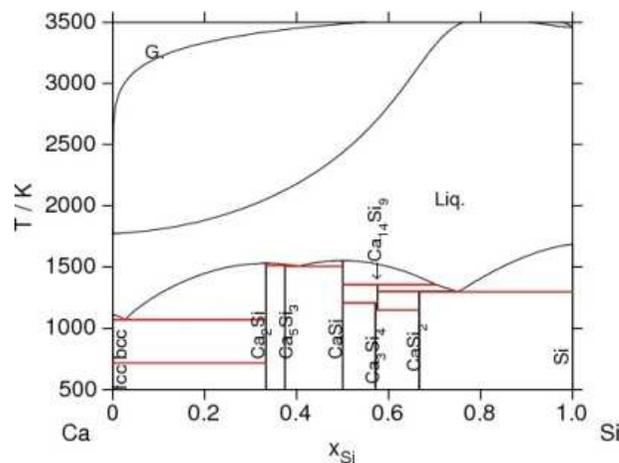
CONSTITUENTS: $(Ca^{+2}, Si^{+4})_P : (VA^{-Q})_Q$

$VA=Vacancies...$: Les lacunes chargées négativement $-Q$ permettent d'assurer l'électroneutralité de la phase liquide calculée automatiquement par le logiciel. A ce titre, le nombre de sites du modèle du liquide ionique – donné par les nombres P et Q – n'est pas fixé.

$(Ca^{+2})_P : (VA^{-2})_Q$ **→ Ca liquide pur, VA chargées -2, P et $Q = 2$**

$(Si^{+4})_P : (VA^{-4})_Q$ **→ Si liquide pur, VA chargées -4, P et $Q = 4$**

$(Ca^{+2}, Si^{+4})_P : (VA^{-Q})_Q$ **→ Liquide binaire Ca-Si métallique, $-4 < VA < -2$, variation de P et Q
Paramètre d'interaction de Redlich-Kister (${}^0L, {}^1L, {}^2L...$)**



La méthode Calphad

Modélisation de la phase liquide (Ca-O)

Dans le système binaire Ca-O (métallique et oxyde)

LIQUID

IONIC TWO-SUBLATTICE LIQUID MODEL

2 SUBLATTICES, SITES 1.99999: 2

CONSTITUENTS: Ca^{+2} : O^{-2}, Va^{-Q}, O

Sous-réseau 1

Sous-réseau 2

→ Type de modèle en sous-réseaux

→ Nombres de sites P et Q (logiciel)

→ Constituants : **Cation**, **Anion**, **Neutre**

Les composés liquides avec une espèce par sous-réseau sont appelés **end-members** :

$(Ca^{+2})_2(Va^{-2})_2$ Ca métallique liquide pur

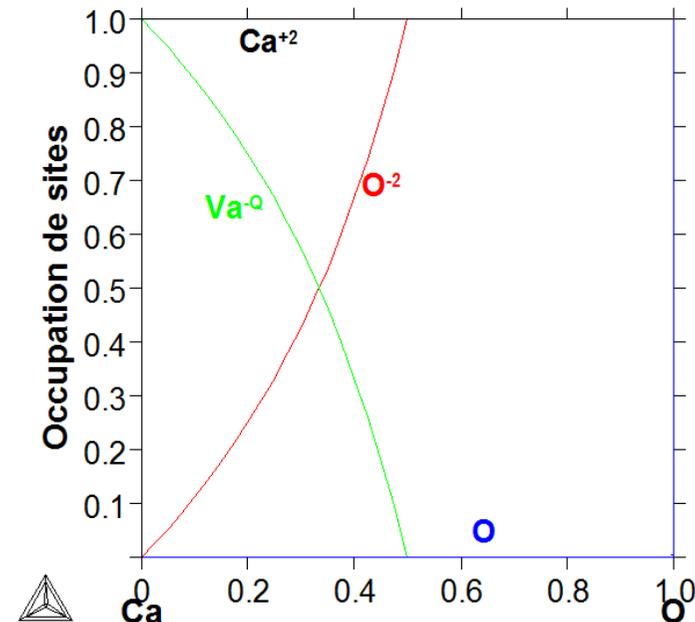
$(Ca^{+2})_2(O^{-2})_2$ CaO liquide (2 moles)

$(Ca^{+2})(O)$ O liquide

Paramètres d'interaction dans le liquide

$(Ca^{+2}) : (O^{-2}, O)$ Interaction entre CaO et O

$(Ca^{+2}) : (O^{-2}, Va)$ Interaction entre Ca et CaO



La méthode Calphad

Modélisation de la phase liquide (Si-O)

Dans le système Si-O (métallique et oxyde)

LIQUID

IONIC TWO-SUBLATTICE LIQUID MODEL

2 SUBLATTICES, SITES 1.99999: 2

CONSTITUENTS: Si^{+4} : $O^{-2}, SiO_4^{-4}, Va^{-Q}, O, SiO_2$

Sous-réseau 1

Sous-réseau 2



Type de modèle en sous-réseaux



Nombres de sites P et Q (logiciel)



Constituants : **Cation**, **Anion**, **Neutre**

Les composés liquides avec une espèce par sous-réseau sont appelés **end-members** :

$(Si^{+4})_4(Va^{-4})_4$ Si métallique liquide pur

$(Si^{+4})_2(O^{-2})_4$ SiO_2 liquide métastable (2 moles)

$(Si^{+4})_4(SiO_4^{-4})_4$ SiO_2 liquide métastable (8 moles)

$(Si^{+4})(O)$ O liquide

$(Si^{+4})(SiO_2)$ SiO_2 liquide (1 mole)

Paramètres d'interaction dans le liquide

$(Si^{+4}) : (O^{-2}, O)$

Interaction entre SiO_2 métastable et O

$(Si^{+4}) : (Va, SiO_2)$

Interaction entre Si et SiO_2

La méthode Calphad

Modélisation de la phase liquide (Si-O)

Dans le système Si-O (métallique et oxyde)

LIQUID

IONIC TWO-SUBLATTICE LIQUID MODEL

2 SUBLATTICES, SITES 1.99999: 2

CONSTITUENTS: Si^{+4} : $O^{-2}, SiO_4^{-4}, VA^{-Q}, O, SiO_2$

Sous-réseau 1 Sous-réseau 2

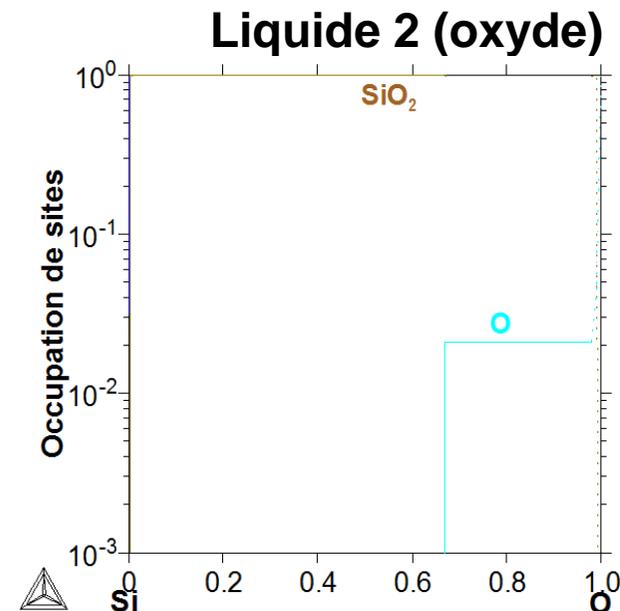
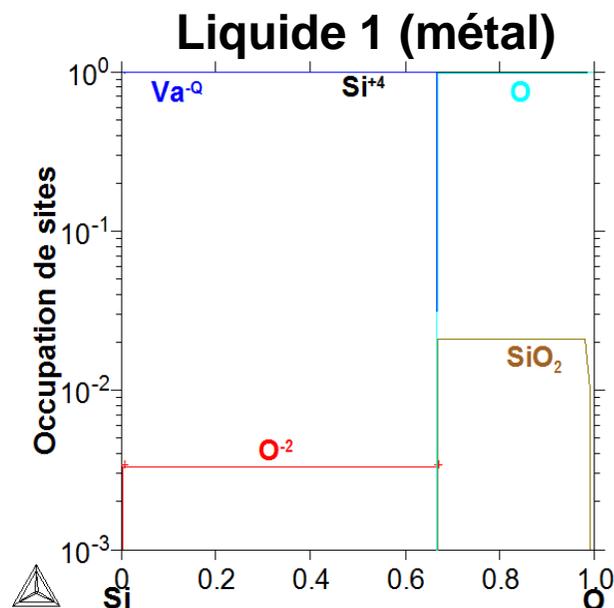
→ Type de modèle en sous-réseaux

→ Nombres de sites P et Q (logiciel)

→ Constituants : **Cation**, **Anion**, **Neutre**

Présence d'une lacune de miscibilité : Liquide 1 (métal) + Liquide 2 (oxyde)

L'occupation des sites peut être donnée pour chacun de ces liquides



Modèle du liquide ionique à deux sous-réseaux

Deux exemples dans le système CaO-SiO₂ :

Oxyde de calcium liquide : CaO (Ca⁺²)_P(O⁻²)_Q

$$Q=P=2$$

$$G(\text{LIQUID}, \text{CA}+2:\text{O}-2) = 2 * \text{GCAOLIQ}$$

Olivine liquide : Ca₂SiO₄ (Ca⁺²)_P(SiO₄⁻⁴)_Q

$$Q=2$$

$$P=4$$

$$G(\text{LIQUID}, \text{CA}+2:\text{SIO}44) = +4 * \text{GCAOLIQ} + 2 * \text{GSIO2LIQ} + \text{GCASIO4}$$

La méthode Calphad

Paramètres de la phase liquide (Ca-O-Si)

LIQUID

IONIC TWO-SUBLATTICE LIQUID MODEL

2 SUBLATTICES, SITES 1.99999: 2

CONSTITUENTS: CA+2,SI+4 : O-2,SIO4-4,VA,O,SIO2

G(LIQUID,CA+2:O-2;0)- 2 H298(FCC_A1,CA;0)- 2 H298(GAS_1/2_MOLE_O2,O;0) = +2*GCAOLIQ
G(LIQUID,SI+4:O-2;0)- 4 H298(GAS_1/2_MOLE_O2,O;0)- 2 H298(DIAMOND_A4, SI;0) = +2*GSIO2LIQ+2000000
G(LIQUID,CA+2:SIO4-4;0)- 4 H298(FCC_A1,CA;0)- 8 H298(GAS_1/2_MOLE_O2,O;0)- 2 H298(DIAMOND_A4,SI;0) =
+GCASIO4+4*GCAOLIQ+2*GSIO2LIQ
G(LIQUID,SI+4:SIO4-4;0)- 16 H298(GAS_1/2_MOLE_O2,O;0)- 8 H298(DIAMOND_A4,SI;0) =
+8*GSIO2LIQ+2000000
G(LIQUID,CA+2:VA;0)-H298(FCC_A1,CA;0) = +GCALIQ
G(LIQUID,SI+4:VA;0)-H298(DIAMOND_A4,SI;0) = +GLIQSI
G(LIQUID,O;0)-H298(GAS_1/2_MOLE_O2,O;0) = +GHSEROO-2648.9+31.44*T
G(LIQUID,SIO2;0)- 2 H298(GAS_1/2_MOLE_O2,O;0)-H298(DIAMOND_A4,SI;0) = +GSIO2LIQ
L(LIQUID,CA+2,SI+4:O-2,VA;0) = -810000
L(LIQUID,CA+2:O-2,O;0) = +140*T
L(LIQUID,CA+2:O-2,VA;0) = +17331
L(LIQUID,CA+2:O-2,SIO2;0) = +LCASIO0
L(LIQUID,CA+2:O-2,SIO2;1) = +LCASIO1
L(LIQUID,CA+2:O-2,SIO2;2) = +LCASIO2
L(LIQUID,CA+2:O-2,SIO2;3) = +LCASIO3
L(LIQUID,SI+4:O-2,VA;0) = -1482600+14.4*T
L(LIQUID,CA+2:SIO4-4,SIO2;0) = +2*LCASIO0
L(LIQUID,CA+2:SIO4-4,SIO2;1) = +2*LCASIO1
L(LIQUID,CA+2:SIO4-4,SIO2;2) = +2*LCASIO2
L(LIQUID,CA+2:SIO4-4,SIO2;3) = +2*LCASIO3
L(LIQUID,CA+2,SI+4:VA;0) = -97107.55-29.257*T
L(LIQUID,CA+2,SI+4:VA;1) = -4318.66+5*T
L(LIQUID,SI+4:VA,SIO2;0) = +120000+55*T
L(LIQUID,O,SIO2;0) = +100000

EXEMPLES & APPLICATIONS
Le système Al_2O_3 - CaO - SiO_2

La base de données utilisée pour ce cours provient du projet **Thermodynamics of Advanced Fuels – International Database (TAF-ID)** de l'OCDE

Home About Us **Work Areas** Data Bank Publications Delegates' Area Press Room

NEA NUCLEAR ENERGY AGENCY

OECD BETTER POLICIES FOR BETTER LIVES

Nuclear science > Projects > TAF-ID

Thermodynamics of Advanced Fuels – International Database (TAF-ID) Project

TAF-ID public version

The TAF-ID public version contains only data already published in the literature. Currently, the following systems are available in the public version:

- Oxide-Carbide fuel (U-Pu-O-C, released December 2014);
- Metal fuel (U-Pu-Zr, released December 2014).

This version is accessible free of charge to all NEA member countries upon request to the NEA and signature of a Non-Disclosure Agreement (NDA).

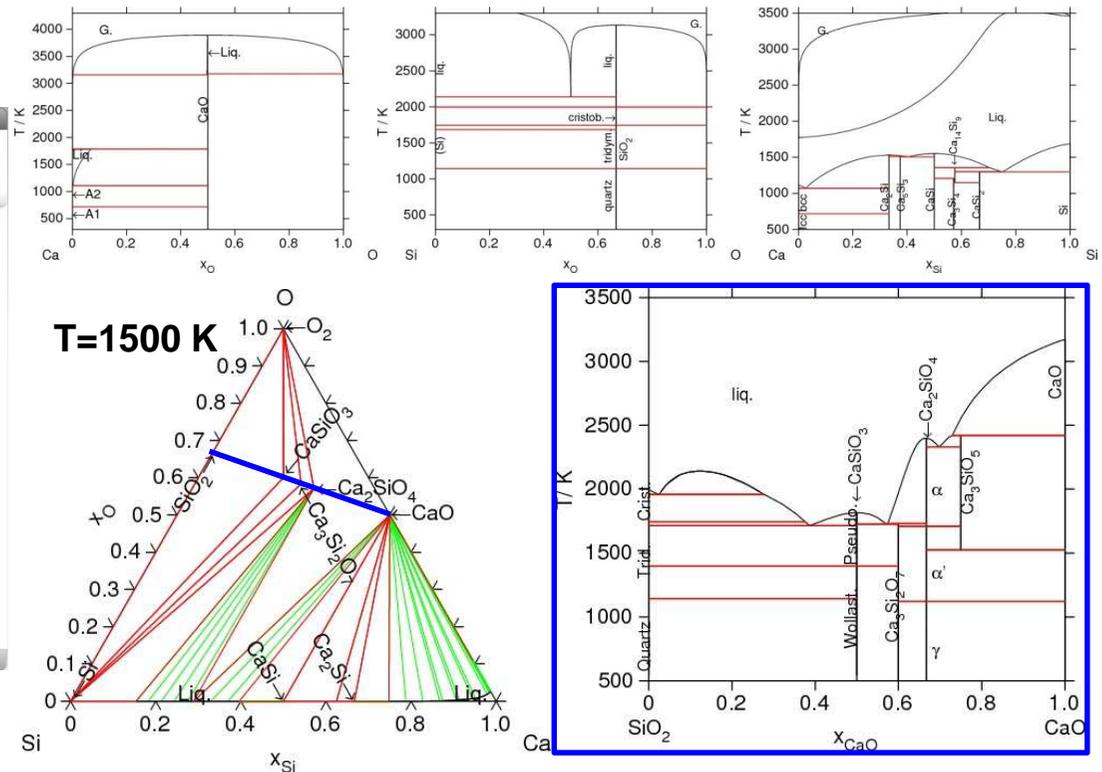
- To send to the NEA a signed copy of the Non-Disclosure Agreement (NDA) please click here;
- If you already submitted a signed copy of the NDA and you received a confirmation e-mail, please directly enter the restricted access zone (password protected | reminder) and proceed to downloading.

Contact

For more information on the TAF-ID public version, please contact: taf-id@oecd-nea.org
For more information on TAF-ID, please contact: simone.massara@oecd.org

Last reviewed: 8 January 2015

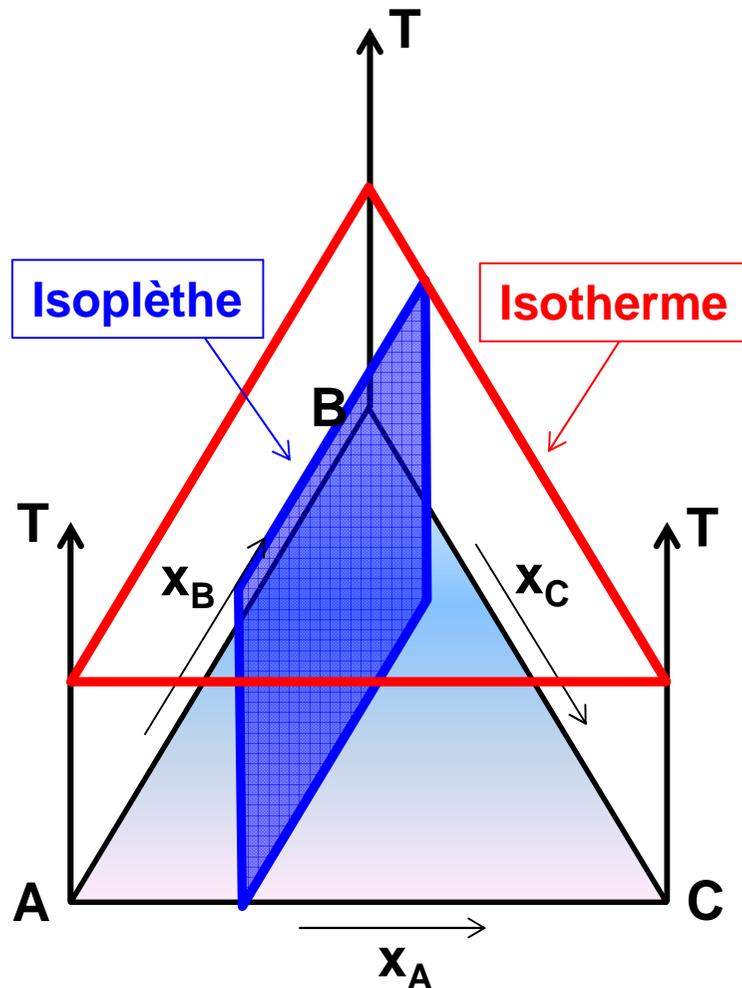
© OECD. All rights reserved | Site map | Contact us



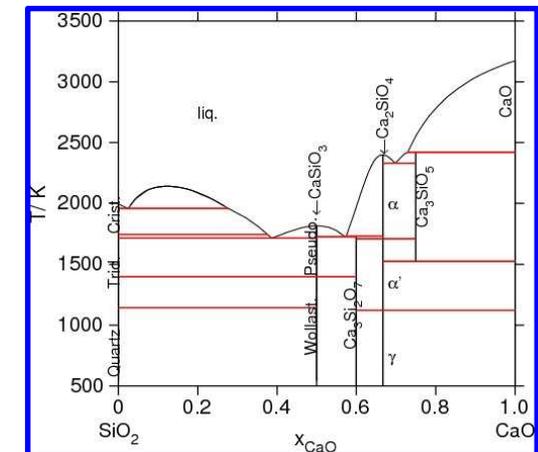
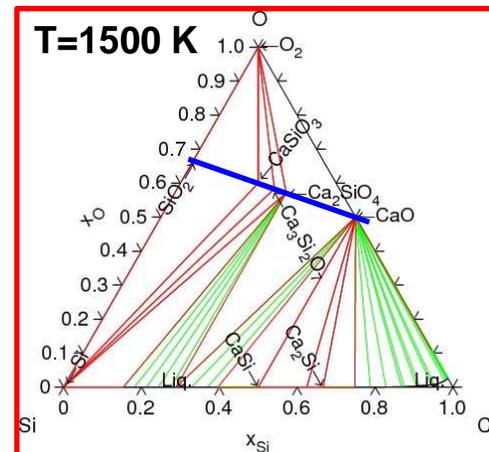
- Ca-O :** M Selleby and B Sundman, Calphad 20 (1996), 381-392
- Si-O :** B Hallstedt, J. Phase Eq, 14 (1993), 662-675.
- Ca-Si :** J. Groebner, I. Chumak, R. Schmid-Fetzer, Intermetallics, 11 (2003), 1065-74
- CaO-SiO₂ :** W Huang, M Hillert and X Wang, Metall Mater Trans A, 26A (1995), 2293-2231

Dans un diagramme ternaire, deux représentations sont utilisées:

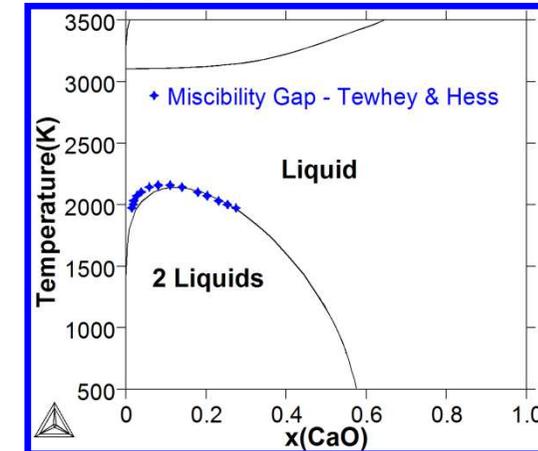
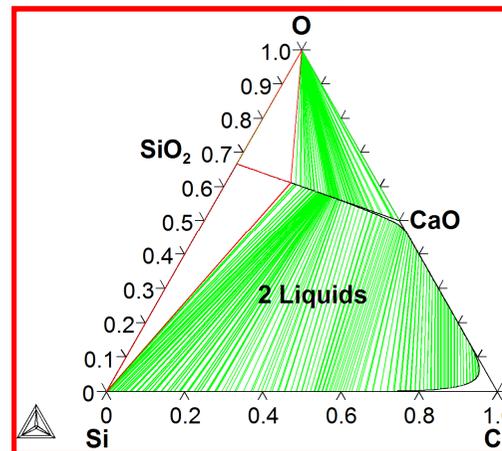
- **Section isotherme** : Coupe horizontale, axe $x=At$. Fraction A et axe $y=At$. Fraction B
- **Section isoplèthe** : Coupe verticale, avec axe $x=Composition$ et axe $y=Température$



Diagrammes à l'équilibre



Diagrammes hors équilibre



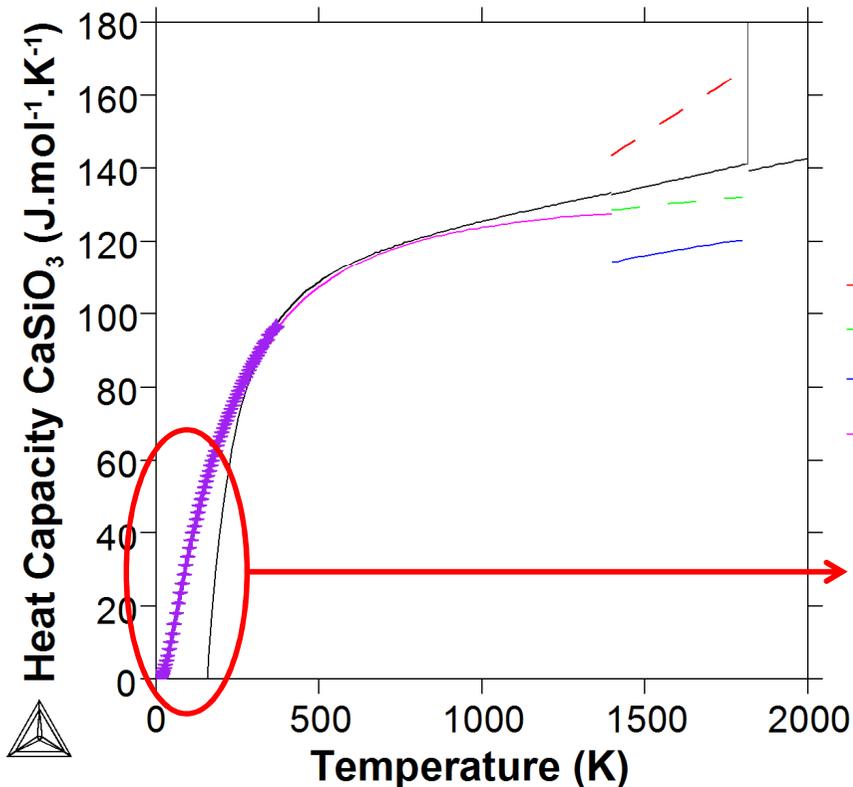
Exemple : C_p de CaSiO₃, Wollastonite et Pseudo-Wollastonite d'après Schmetterer & Masset

JPEDAV (2012) 33:261-275
DOI: 10.1007/s11669-012-0046-8
1547-7037 ©ASM International

Basic and Applied Research: Section I

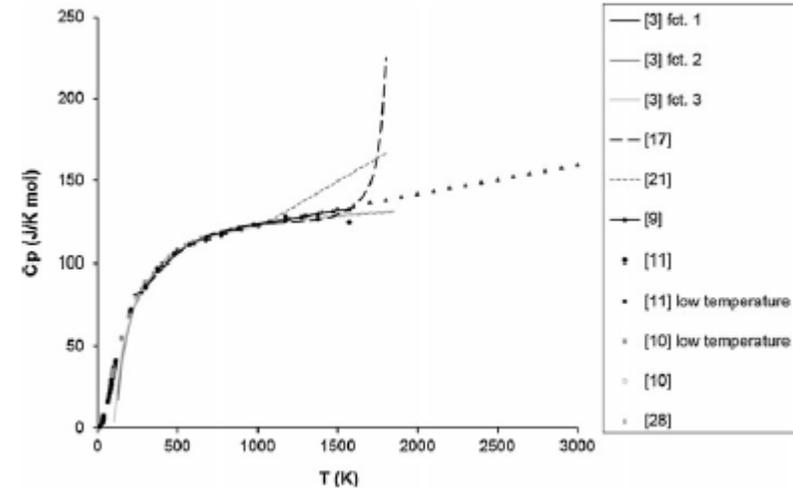
Heat Capacity of Compounds in the CaO-SiO₂ System—A Review

Clemens Schmetterer and Patrick J. Masset



- Pseudo-CaSiO₃ - Haas
- Pseudo-CaSiO₃ - Holland & Powell
- Pseudo-CaSiO₃ - Richet et al.
- CaSiO₃ - Richet et al.
- + CaSiO₃ Glass - Richet et al.

**La méthode Calphad s'applique à partir de 300 K
Il n'est pas possible de reproduire les C_p à basse température**



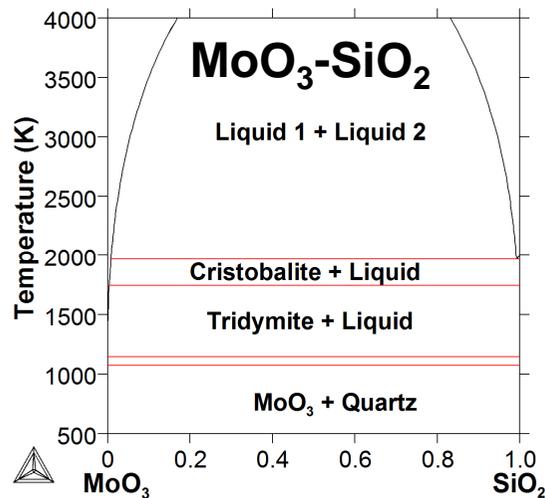
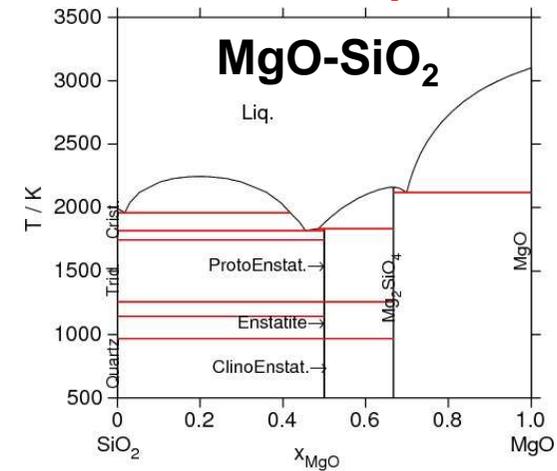
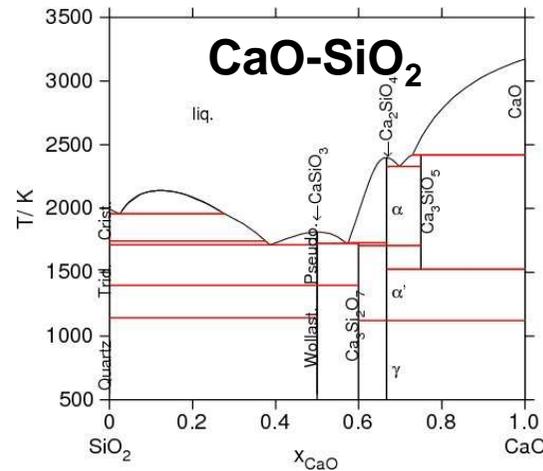
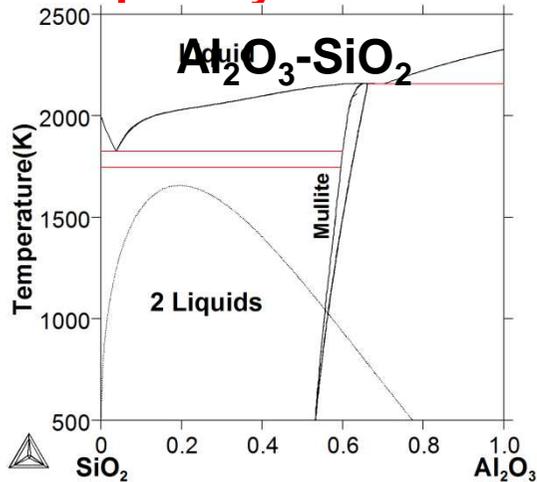
La méthode Calphad

Lacune de miscibilité dans la phase liquide

La méthode Calphad est adaptée pour décrire les démixtions (melt, slag) :

- Les lacunes de miscibilité entre un liquide oxyde et un liquide métallique
- Les lacunes de miscibilité entre deux liquides oxydes

Quelques systèmes silicates avec des lacunes de miscibilité dans le liquide :



UO₂-SiO₂

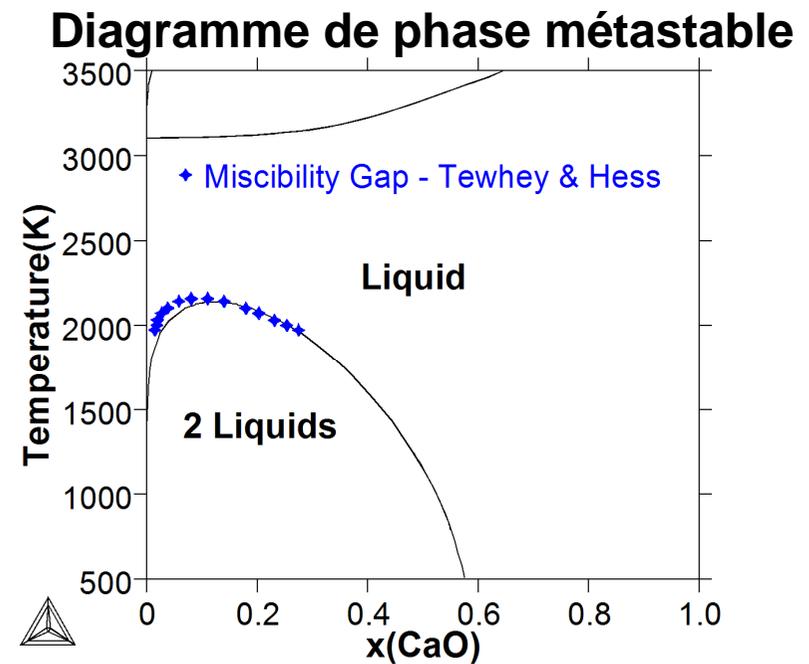
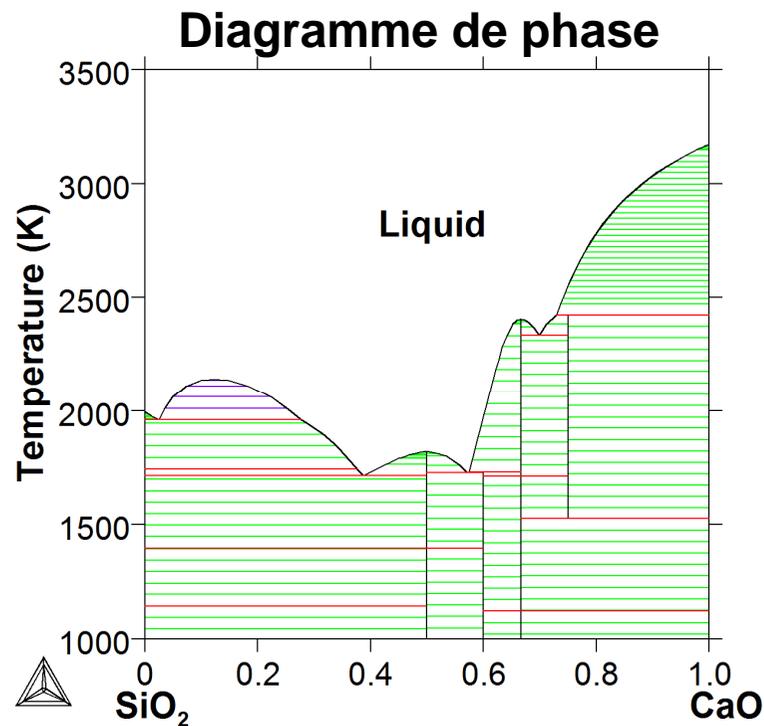
Le système CaO-SiO₂

Lacune de miscibilité dans la phase liquide

La lacune de miscibilité de la phase liquide du côté riche en SiO₂ peut être calculée :

- Pour le diagramme de phases CaO-SiO₂ calculé à l'équilibre
- Pour le diagramme de phases CaO-SiO₂ métastable en suspendant la présence des phases solides

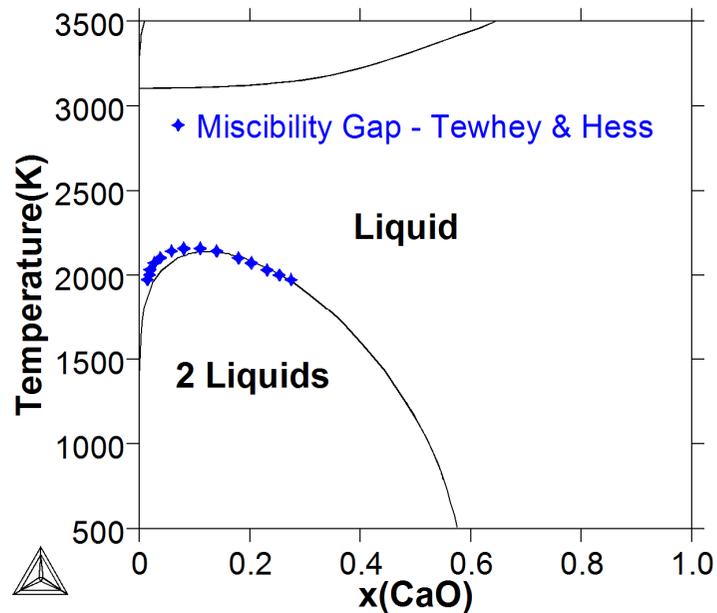
Système pseudo binaire CaO-SiO₂



Le système CaO-SiO₂

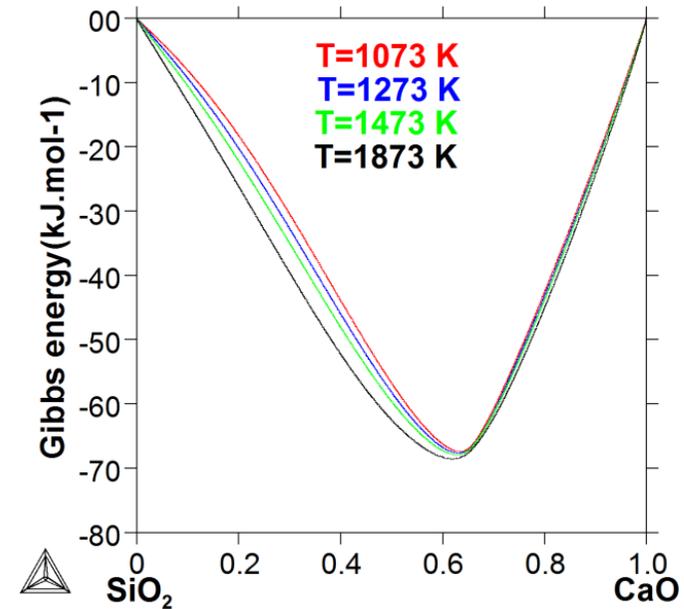
Lacune de miscibilité dans la phase liquide

Système CaO-SiO₂
Démixtion de la phase liquide



La lacune de miscibilité calculée est en accord avec les données expérimentales
J.D. Tewhey & P.C. Hess, Phys. Chem. Glasses, 20 (1979)

Système CaO-SiO₂
Enthalpie libre de la phase liquide



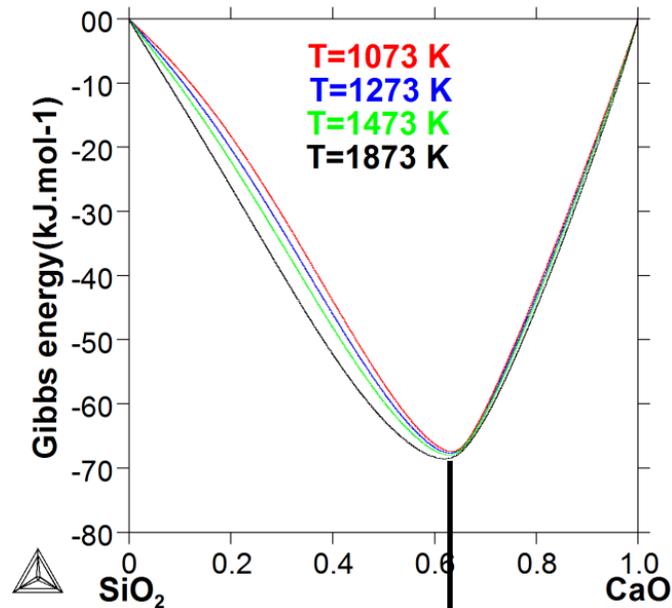
Les courbes d'enthalpie libre du liquide décrivant la lacune de miscibilité

Les doubles minimas et les points d'inflexion sont très dissymétriques

Le système CaO-SiO₂

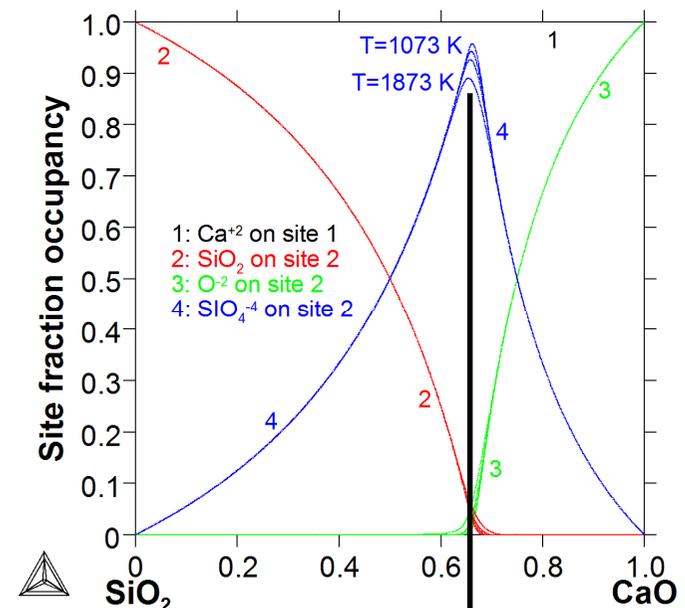
Lacune de miscibilité dans la phase liquide

Système CaO-SiO₂
Enthalpie libre de la phase liquide



Minimum pour Ca₂SiO₄ liquide
End-member (Ca⁺²)₄ : (SiO₄⁻⁴)₂

Système CaO-SiO₂
Occupation des sous-réseaux



Ce minimum pour Ca₂SiO₄ liquide
correspond au maximum d'occupation
du 2nd sous-réseau par SiO₄⁻⁴

SiO₂ est utilisé pour reproduire le réseau silicaté (CN=4 et environnement tétraédrique)

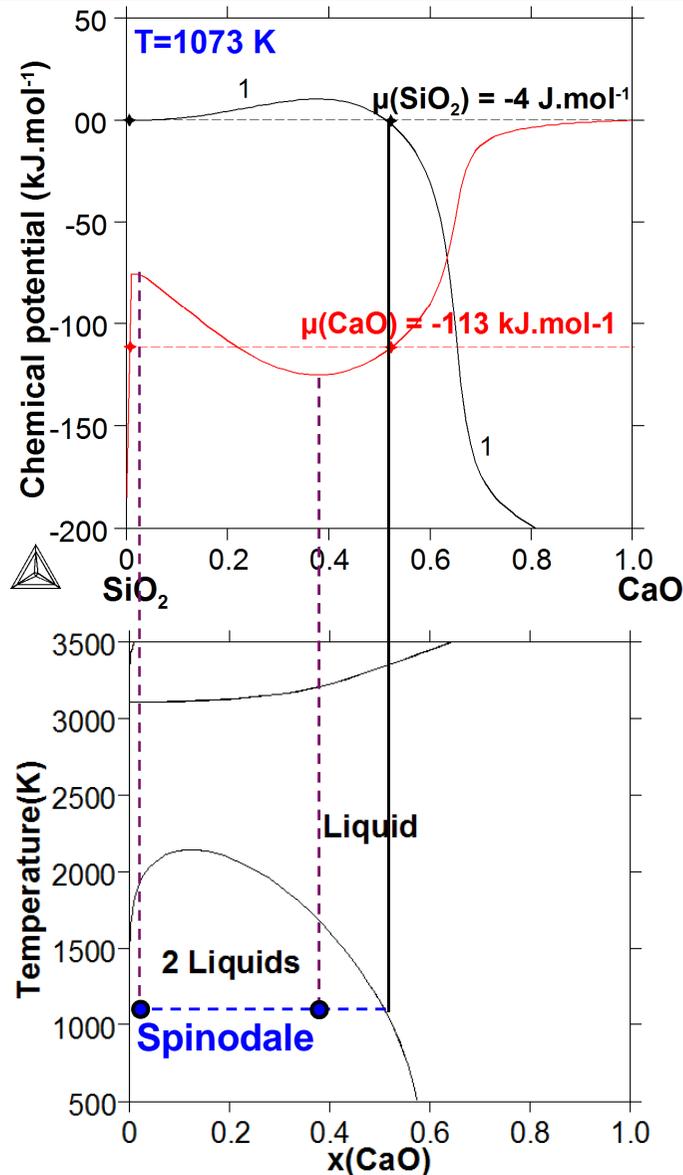
Le réseau disparaît par addition d'oxygène O²⁻ liée à la basicité de CaO

Finalement, les atomes de Si forment des espèces SiO₄⁻⁴ ; Si est toujours entouré de 4 O²⁻

La présence de SiO₄⁻⁴ permet de reproduire la destruction du réseau par addition de CaO

Le système CaO-SiO₂

Lacune de miscibilité dans la phase liquide



Système CaO-SiO₂

Potentiels chimiques dans la lacune liquide

Potentiels chimiques de CaO et de SiO₂
(référés aux liquides purs)

Traits pleins

Les compositions à l'équilibre sont marquées par les points rouges et noirs

Les potentiels sont égaux pour ces compositions

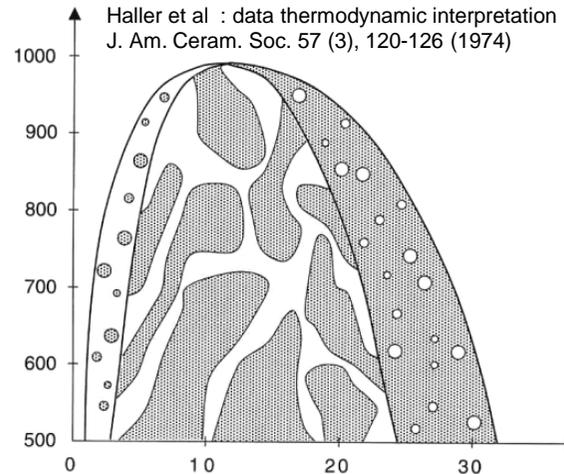
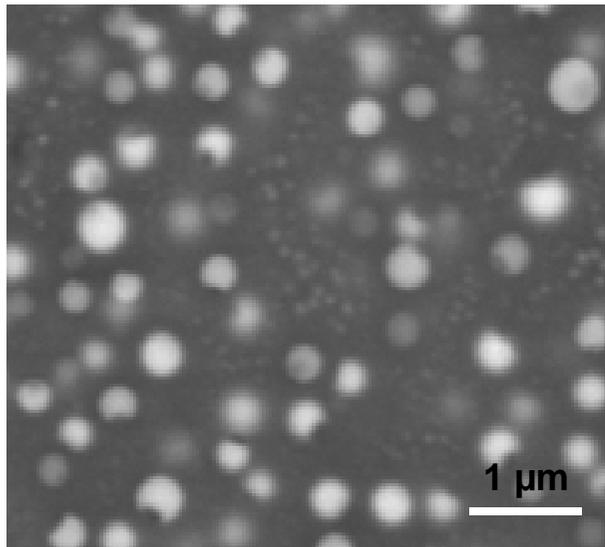
Tirets

Les compositions spinodales sont indiquées par les lignes verticales

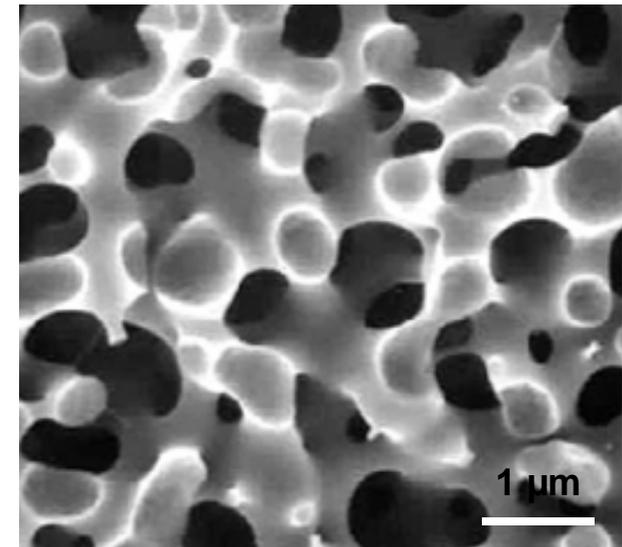
Elles coïncident avec les minima et maxima des courbes de potentiels chimiques

Plusieurs mécanismes de démixtion lors de formation de lacunes de miscibilité liquides

Nucléation et croissance



Décomposition spinodale



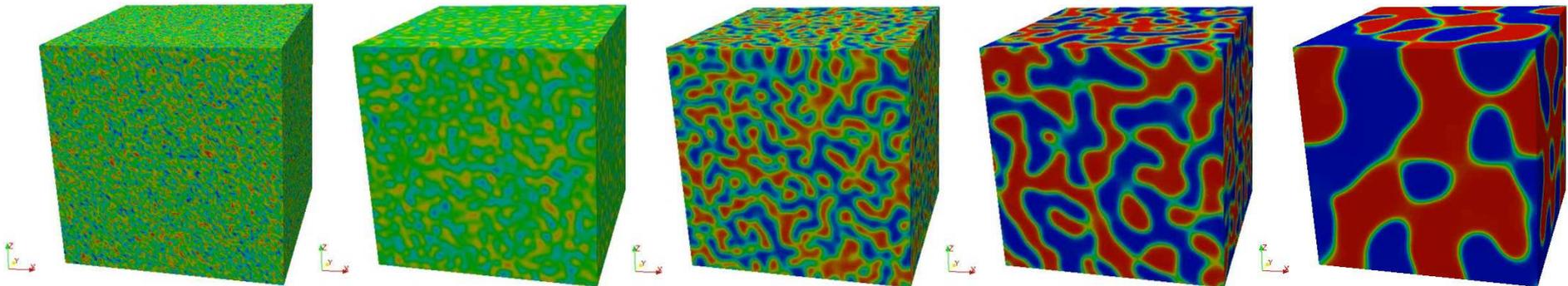
Mécanisme de croissance par nucléation : Formation de globules

Les deux phases liquides sont clairement séparées, faible connectivité et interface nette

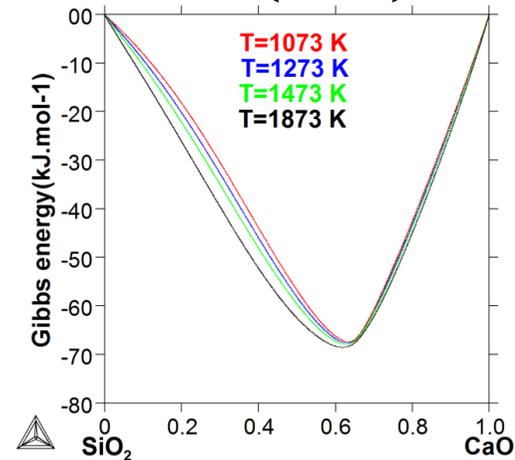
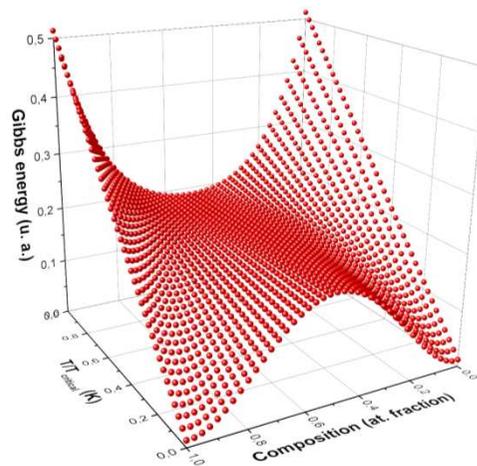
Mécanisme de croissance par décomposition spinodale : Formation d'un réseau poreux

Les deux phases présentent une forte connectivité, l'interface est mal définie

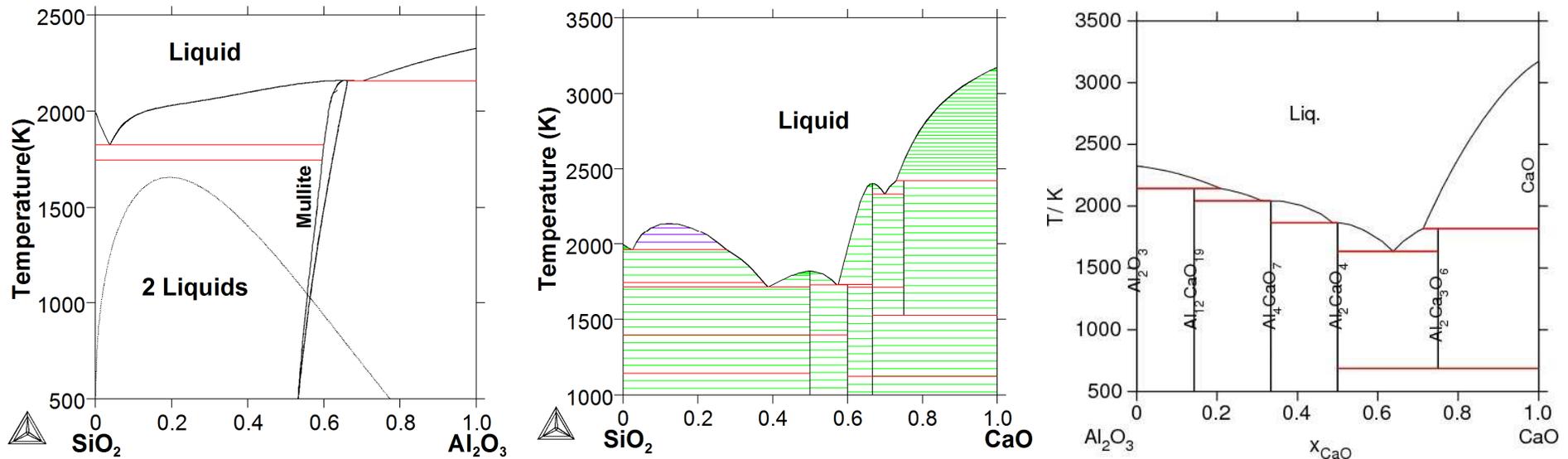
Modélisation par champs de phase des phénomènes de démixtion $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$
Collaboration A. Cartalade (CEA DEN, DM2S, STMF)



Besoin de données d'enthalpies libres de la phase liquide pour la modéliser la démixtion par champs de phase. Ce double puit de potentiel est souvent modélisé par une fonctionnelle de la forme : $\Delta G(x, T) = 3 \times (1 - x)^2 + 0,5 \times T \times (1 - x)^2$



Le double minimum de la fonction d'enthalpie libre est calculée par la méthode Calphad



Il est possible de calculer l'extension de la lacune binaire CaO-SiO_2 dans le système ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$

Modélisation du liquide ternaire avec Al_2O_3

La dynamique moléculaire et la RMN donnent $\text{CN}=4$ pour Al_2O_3

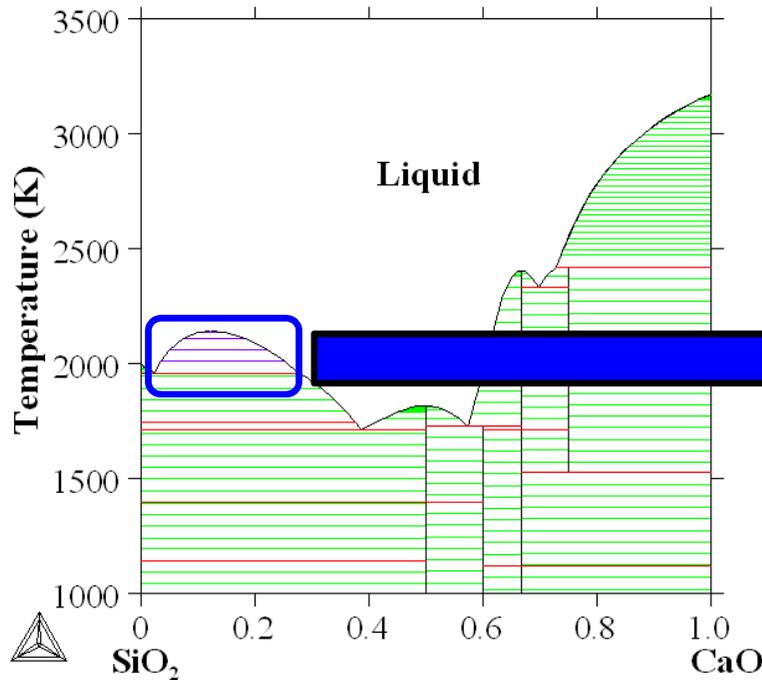
L'addition de CaO au liquide $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ne casse pas les O pontants entre les atomes métalliques de $\text{CN}=4$ mais augmente la proportion d'Al de $\text{CN}=4$

Sur la ligne $\text{SiO}_2\text{-CaAl}_2\text{O}_4$ il serait possible d'avoir un réseau identique à celui de SiO_2

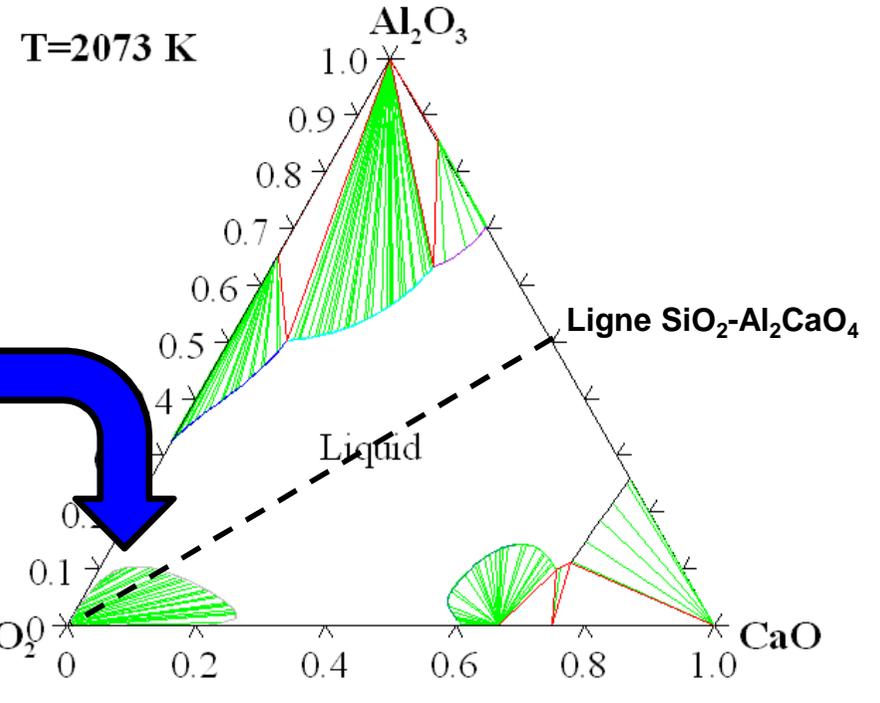
Le réseau liquide pourrait être modélisé par un mélange des espèces SiO_2 et AlO_2^{-1}

Les cations Ca^{+2} seraient "dissouts" dans ce réseau silicaté

Système $\text{SiO}_2\text{-CaO}$



Système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$



Dans le système Al-Ca-O-Si (métallique et oxyde), le modèle devient :

LIQUID

CONSTITUENTS: $(\text{Al}^{+3}, \text{Ca}^{+2}, \text{Si}^{+4})_P : (\text{Al}_2\text{O}^{-1}, \text{O}^{-2}, \text{SiO}_4^{-4}, \text{VA}^{-Q}, \text{O}, \text{SiO}_2)_Q$

Le modèle considère le caractère amphotérique de Al_2O_3

Quelques difficultés à modéliser l'étendue de la lacune CaO-SiO_2 dans le ternaire

Quelques problèmes liés à l'apparition de lacunes ternaires métastables

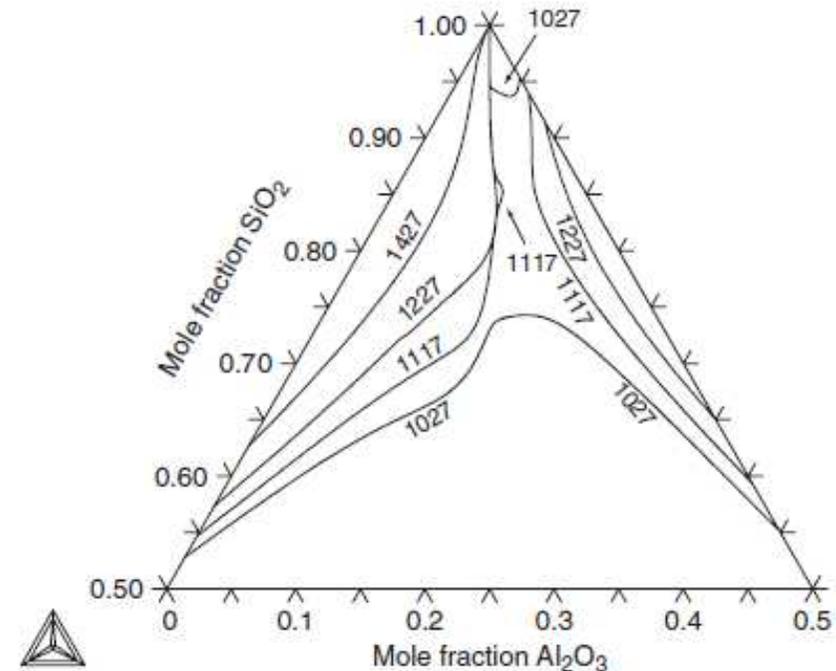
Thermodynamic Assessment of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System

Huahai Mao,[†] Mats Hillert, Malin Selleby, and Bo Sundman

Department of Materials Science and Engineering, Division of Computational Thermodynamics, KTH (Royal Institute of Technology), SE-100 44 Stockholm, Sweden

Projections des lacunes métastables Système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$

Sur la coupe isotherme, la propagation des lacunes binaires est tracée à :
1027, 1117, 1227, and 1427°C



Aux basses températures, les lacunes de miscibilité binaires métastables se propagent dans le ternaire

- A 1427°C, une seule lacune existe en provenance du binaire CaO-SiO_2
- A 1227°C, une deuxième lacune apparaît en provenance du binaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$
- Lorsque la température diminue, les deux lacunes se propagent l'une vers l'autre
- A 1117°C, une protubérance apparaît près du point critique du côté CaO-SiO_2

Ce comportement traduit l'attraction des deux lacunes

A plus basse température ($T=1027^\circ\text{C}$) les deux lacunes de miscibilité se rejoignent

CONCLUSION

Calphad : Méthode de calcul THERMODYNAMIQUE par minimisation de l'enthalpie libre d'un système chimique complexe

Calphad n'est pas un logiciel, ni une base de données

Calphad nécessite 1 base de donnée + 1 logiciel de minimisation

La qualité des résultats dépend de la base de données et des performances du minimiseur

Le principe de la méthode est de développer une base de données de fonctions d'enthalpie libre

Calphad calcule des diagrammes de phases, mais pas uniquement

Calphad ne calcule pas la cinétique, la diffusion (couplage possible)

Cette méthode permet de prédire la thermodynamique de systèmes complexes

(plus de 20 éléments dans la base TAF-ID de l'OCDE en cours de développement au CEA)

Les fonctions d'enthalpie libre des phases solide, liquide, gaz sont indépendantes les unes des autres

Besoin important de données expérimentales ou calculées

Il faut garder des compétences en thermodynamique dans les laboratoires

Permet de comparer les données expérimentales et de vérifier leur cohérence

Besoin important de données expérimentales ou calculées

Il faut garder des compétences en thermodynamique dans les laboratoires

Les modèles pour les liquides sont de plus en plus physiques car ils se rapprochent des structures locales observées expérimentalement. Mais l'addition de trop nombreuses espèces rend les extrapolations de plus en plus complexes

On fait ce qu'on peut !

FIN
Merci de votre attention

Stéphane Gossé
Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Centre de Saclay | 91191 Gif-sur-Yvette Cedex
T. +33 (0)1 69 08 97 39 | F. +33 (0)1 69 08 92 21

DEN
DPC
SCCME
LM2T

Etablissement public à caractère industriel et commercial | R.C.S Paris B 775 685 019