

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea den

Représentation thermodynamique d'un  
système à l'équilibre

Modélisation par la méthode CALPHAD  
dans les systèmes oxydes

Exemples d'applications

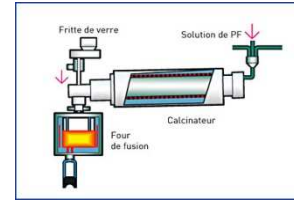
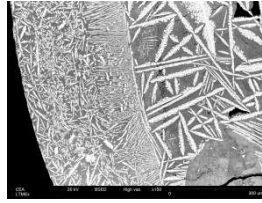
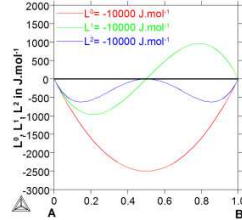
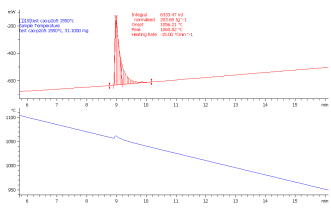
S. Gossé, C. Guéneau, B. Lindahl

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

**JOURNÉE ATELIER THERMODYNAMIQUE DES VERRES**

GDR THERMATHT, MARSEILLE 11/10/2016

# **Contexte et objectifs**



Atelier commun aux GDR TherMatHT et au GDR Verres

### ***Thermodynamique des liquides oxydes : Liquides surfondus et systèmes métastables***

Cet exposé porte sur la modélisation thermodynamique des liquides oxydes en complément du cours sur les grandeurs thermodynamiques (cf. P Benigni) et sur les phénomènes de cristallisation/démixtion (cf. S. Schuller, M. Allix).

La **méthode Calphad** permet de réaliser des calculs thermodynamiques sur des systèmes chimiques complexes et multiphasés. Cette méthode repose sur l'extrapolation d'une modélisation de systèmes binaires/ternaires (cf. N. David).

Cette modélisation thermodynamique permet d'aborder les problématiques liées :

- Aux températures de liquidus/solidus,
- À l'évaporation et aux relâchement gazeux,
- Aux limites de solubilité, à la spéciation des éléments et aux phénomènes de démixtion

Les **codes de calculs thermodynamiques** permettent des couplages des données calculées (phases à l'équilibre, potentiels chimiques, driving force) avec des codes de thermique, thermohydraulique, diffusion, champs de phase

# 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  $\alpha$ ,  $G_m^\alpha$**  pouvant se former dans ce système :

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

$\nearrow$  Fraction molaire du constituant  $i$  dans  $\alpha$   
 $\nearrow$  Enthalpie libre molaire de phase  $\alpha$   
 $\nearrow$  Nombre de moles de phase  $\alpha$

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  $N^{\alpha}$  des phases et les compositions  $x_i^{\alpha}$**  des phases  $\alpha$

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  $\alpha$  et  $\beta$  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  $dG = 0$

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

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

### Règle des phases (Gibbs phase rule)

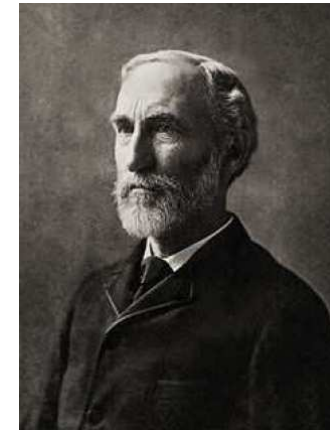
- Josiah Willard Gibbs (1839-1903) qui a développé les bases mathématiques de la thermodynamique a trouvé que **le nombre de phases pouvant se former simultanément dépend du nombre de constituants indépendants** dans le système:

$$v = n + 2 - p$$

$n$ : nombre de constituants indépendants

$p$ : le nombre de phases stables

$v$ : la variance ou degré de liberté du système



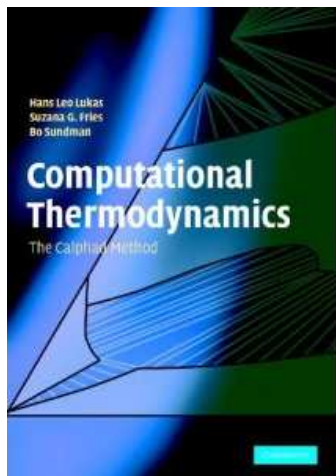
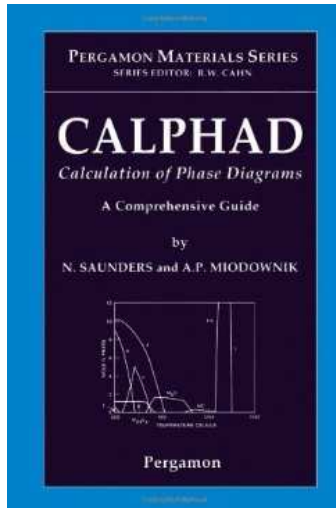
- (2) est le nombre de variables dans le système ( $T, P$ )
- Si  $n=1$  (1 seul constituant) et  $p=3$  (3 phases), alors  $v = 0$ . Ce résultat signifie que les variables ( $T, P$ ) du système sont fixées lorsque 3 phases sont à l'équilibre
  - *Point triple du diagramme de phase de l'eau*
- Si  $n=3$  (3 constituants), si  $P$  ( $10^5$  Pa) et  $T$  sont fixées alors ( $v = 2$ ), donc 3 phases sont à l'équilibre
  - *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](http://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**

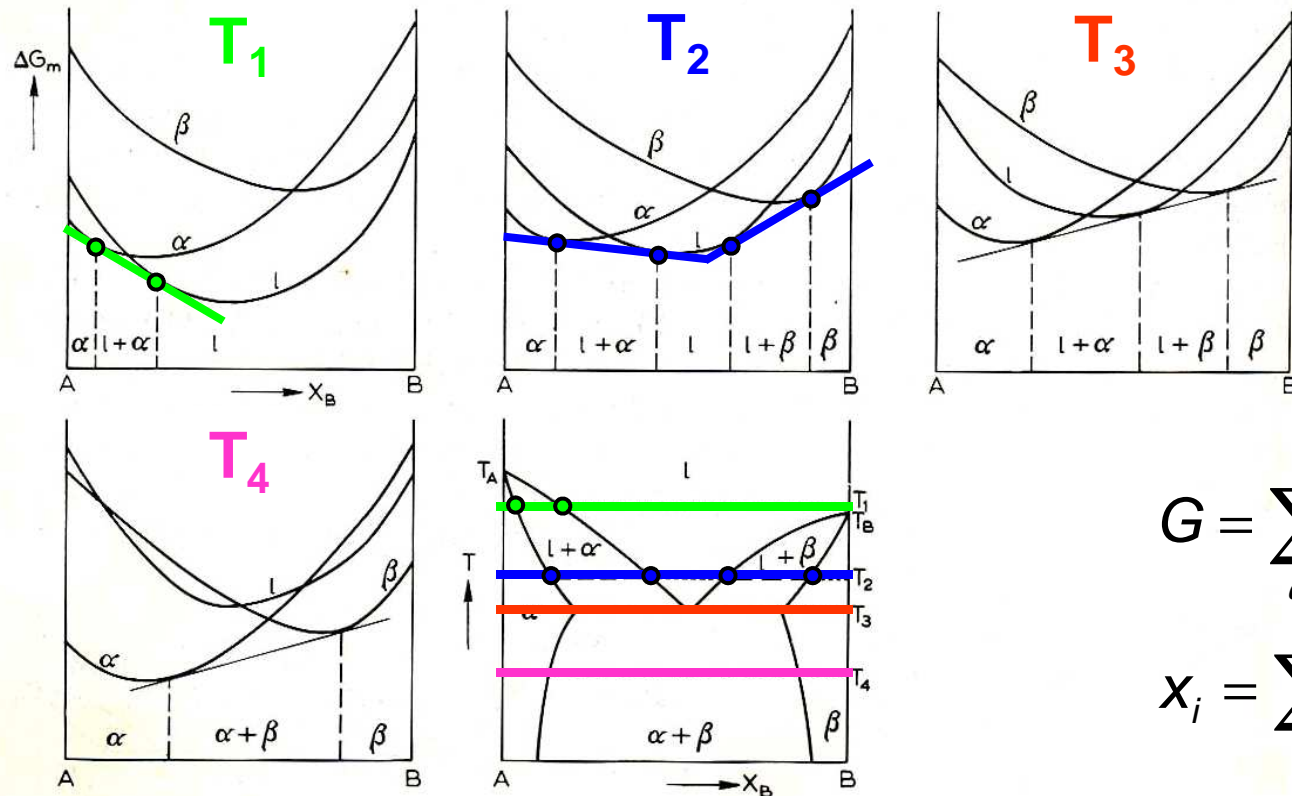
## Les grands principes

**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 stœchiométrie (Lacunes, Interstitiels)

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

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

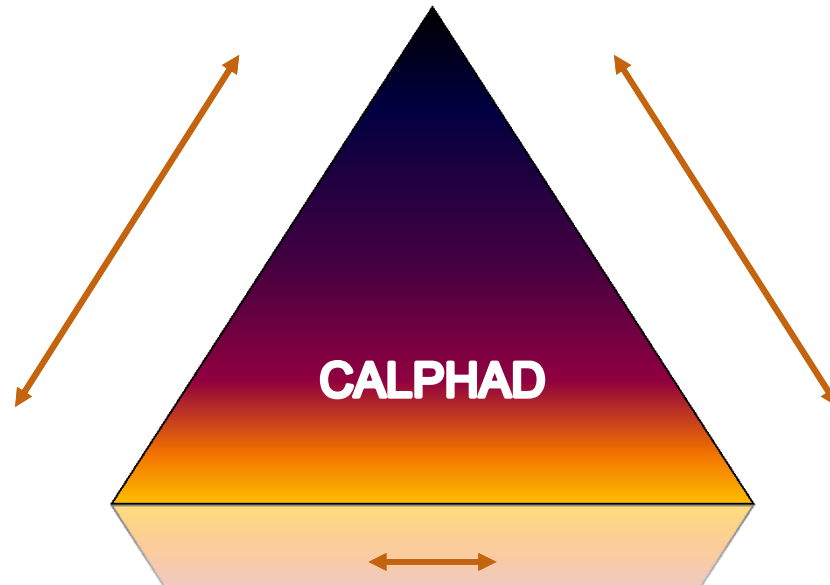
## Principe de la modélisation thermodynamique

**1<sup>ère</sup> Etape : Revue critique des données de la littérature**

Systemes Binaires  
Systemes Ternaires



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



**2<sup>ème</sup> Etape: Acquisition de données expérimentales**

Transitions de phase par traitements thermiques, ATD

$\Delta H_f$ ,  $C_p(T)$ ,  $H(T)-H(298K)$  par Calorimétrie DSC

Activités chimiques par SMHT (Knudsen Cell), EMF

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

**3<sup>ème</sup> Etape : Modélisation**



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

1<sup>ère</sup> Modélisation : Les systèmes binaires

2<sup>ème</sup> 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

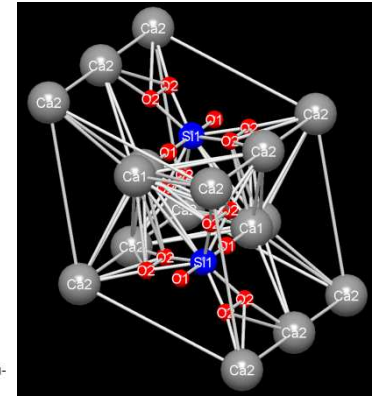
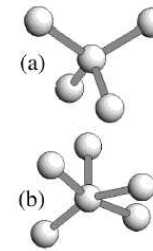
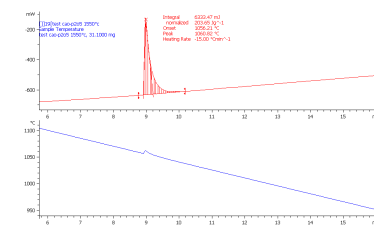
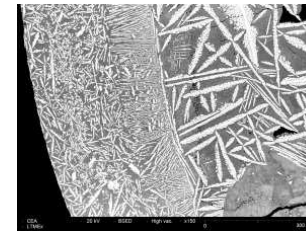


FIG. 4. Typical 4-fold (a) and 5-fold (b) coordinations of aluminum found in the computer simulation of liquid alumina. *PRL, Vol. 86, No. C. Landron et al.*

$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$   $P6_3/mmc$

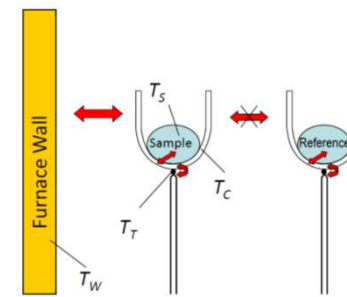
### Données de diagramme de phases

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

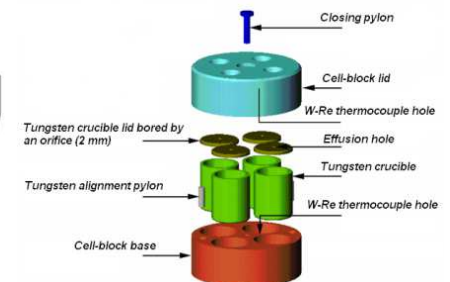


### Données thermochimiques

- 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 B. 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

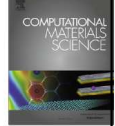


ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Computational Materials Science

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/commsci](http://www.elsevier.com/locate/commsci)



REVIEW

Open Access

### OpenCalphad - a free thermodynamic software

Bo Sundman<sup>1\*</sup>, Ursula R Kattner<sup>2†</sup>, Mauro Palumbo<sup>3</sup> and Suzana G Fries<sup>3</sup>

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



Bo Sundman<sup>a,\*</sup>, Xiao-Gang Lu<sup>b</sup>, Hiroshi Ohtani<sup>c</sup>

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.

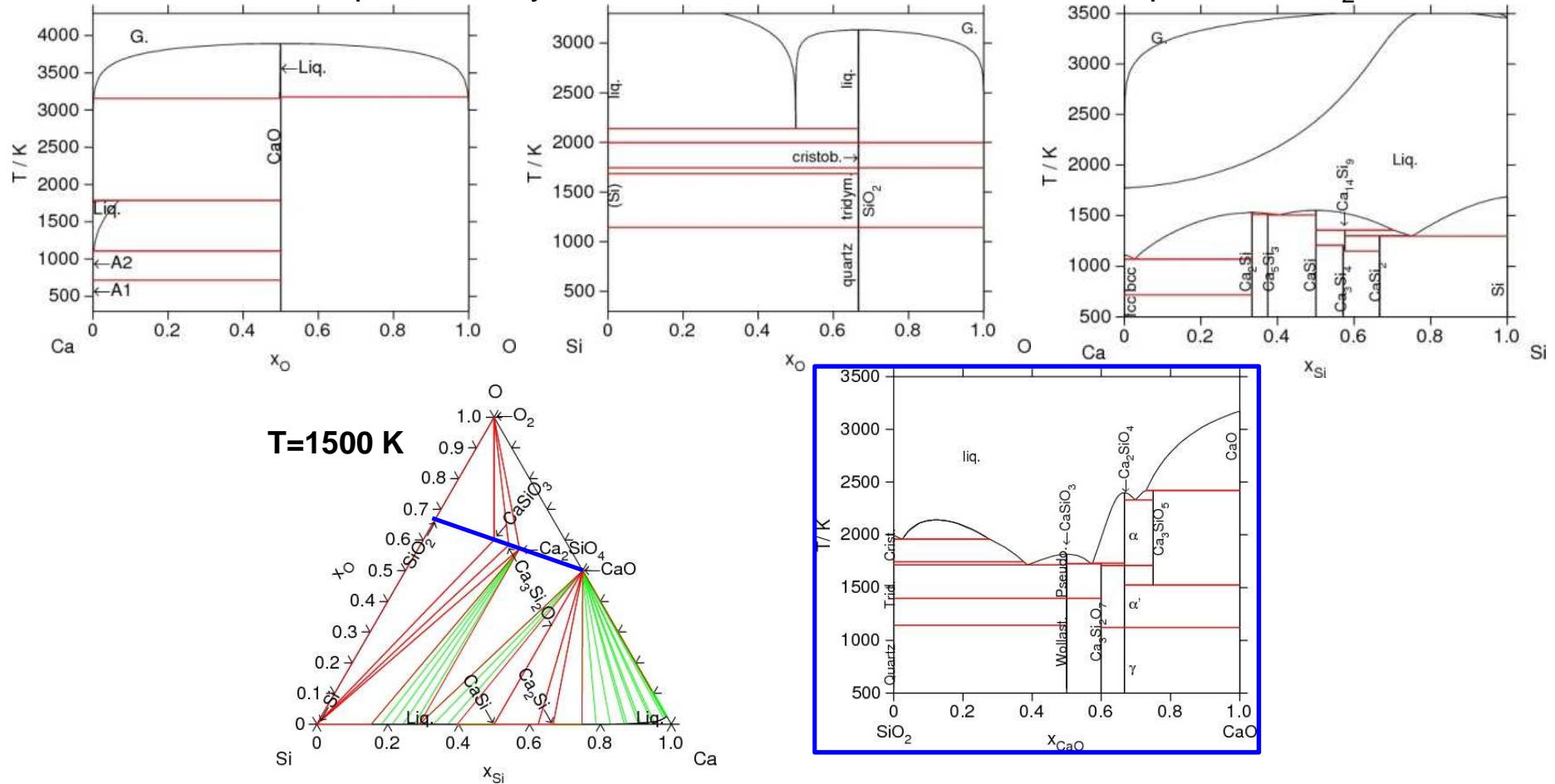
Un projet est en cours pour développer **un nouveau module d'optimisation** pour réaliser des optimisations et construire des bases de données thermodynamiques.



# La méthode Calphad

## Origine des données thermodynamiques

Les données utilisées pour décrire la thermodynamique du système Ca-Si-O provient d'une base de données construite à partir des systèmes Ca-Si, Ca-O, Si-O et de la coupe CaO-SiO<sub>2</sub>



- 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-SiO<sub>2</sub> :** W Huang, M Hillert and X Wang, *Metall Mater Trans A* 26A (1995), 2293-2310

**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 SiO<sub>2</sub> (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

**MODELE DE SUBSTITUTION SOUS-REGULIERE POUR UN SYSTEME 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 :**

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

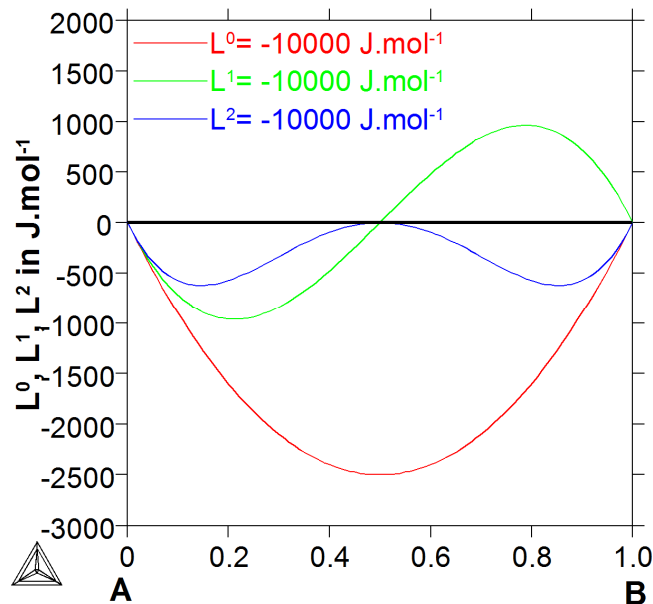
*Cette grandeur peut être mesurée par calorimétrie (cf. P. Benigni)*

### MODELE DE SUBSTITUTION SOUS-REGULIERE

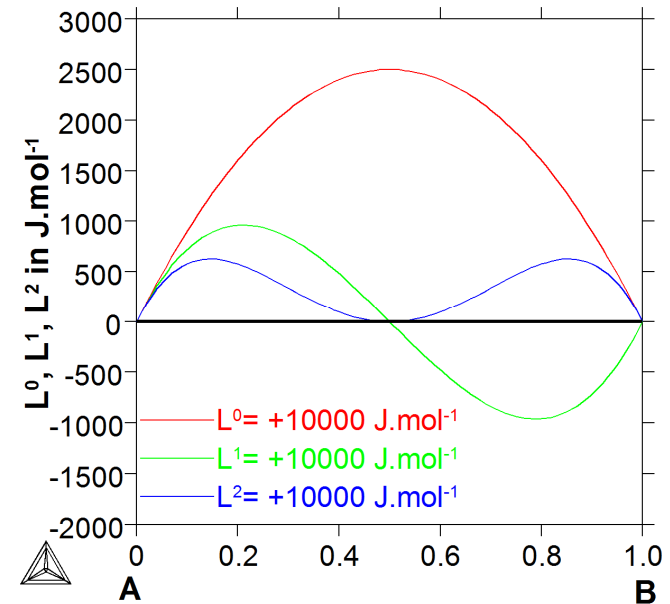
Dépendance en composition du  $E G_m^\alpha \Rightarrow$  Polynôme de Redlich-Kister

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 négatifs (attractifs)



$L_{AB} =$  Paramètres positifs (répulsifs)



# **Calphad**

## **Compound Energy Formalism**

### Compound Energy Formalism

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

### Principe

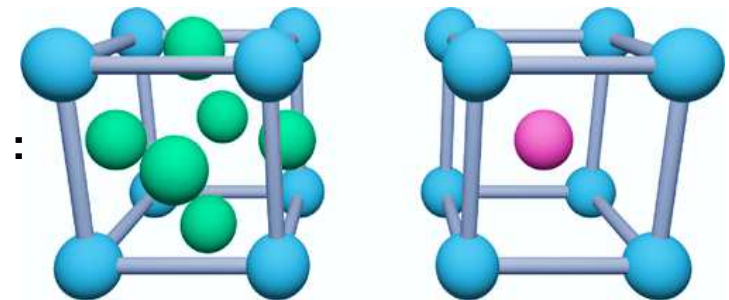
Les phases sont décrites par des sous-réseaux

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.

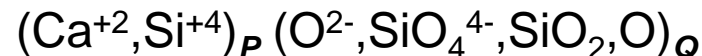
**Ce type de modèle peut être appliqué aux liquides appelés ‘liquides ioniques’**



Il existe plusieurs modèles thermodynamiques pour décrire les propriétés thermodynamiques du liquide CaO-SiO<sub>2</sub> ainsi que la lacune de miscibilité :

- Modèle associé (Ca, CaO, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, O)
- Modèle cellulaire
- Modèle quasi-chimique ou quasi-chimique modifié
- **Modèle ionique à deux sous-réseaux**

Dans le cas du système CaO-SiO<sub>2</sub>, le liquide ionique à deux sous-réseaux est décrit avec le modèle à deux sous-réseaux suivant:



Les espèces SiO<sub>2</sub> représentent la structure polymérisée constituée de tétraédres de SiO<sub>2</sub> liquide.

Le mélange SiO<sub>2</sub> + SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> représente le niveau variable de polymérisation pour des compositions comprises entre Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> et SiO<sub>2</sub>.

# 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 applications aux accidents graves).

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

Modèle du liquide ionique :  $(C_i^{v_i})_P (A_j^{v_j}, Va^{-Q}, B_k^0)_Q$

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 2<sup>nd</sup> sous-réseau et  $Q$  est la charge moyenne du 1<sup>er</sup> 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 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

## Modélisation de la phase liquide (Ca-Si)

Dans le système binaire Ca-Si (métallique)

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

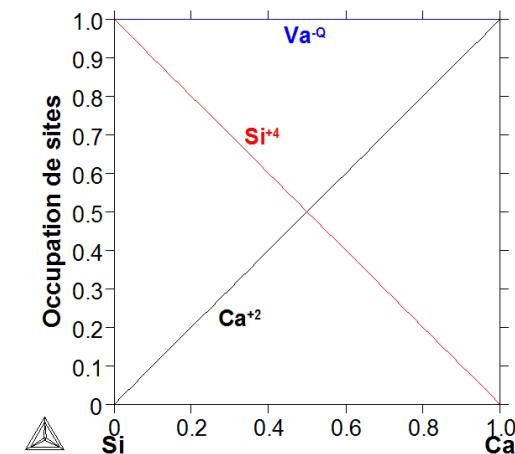
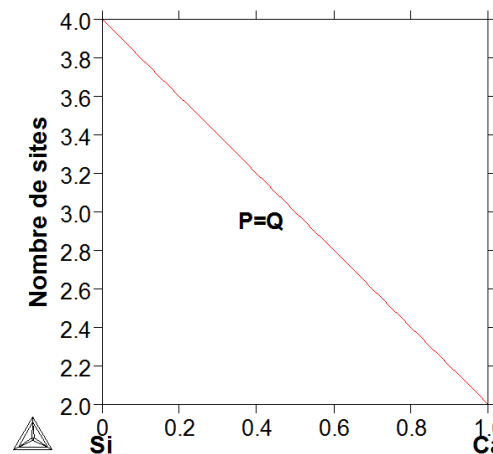
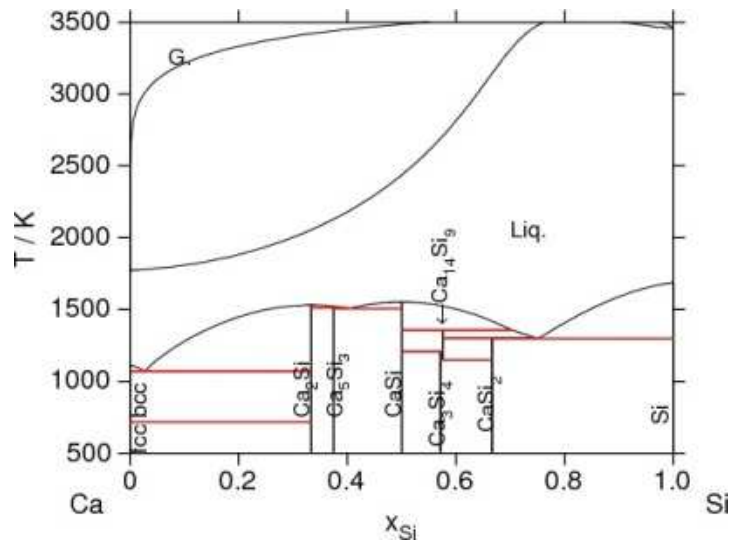
CONSTITUENTS:  $(Ca^{+2}, Si^{+4})_P : (VA^{-Q})_Q$

$VA=Vacancies...$  : 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

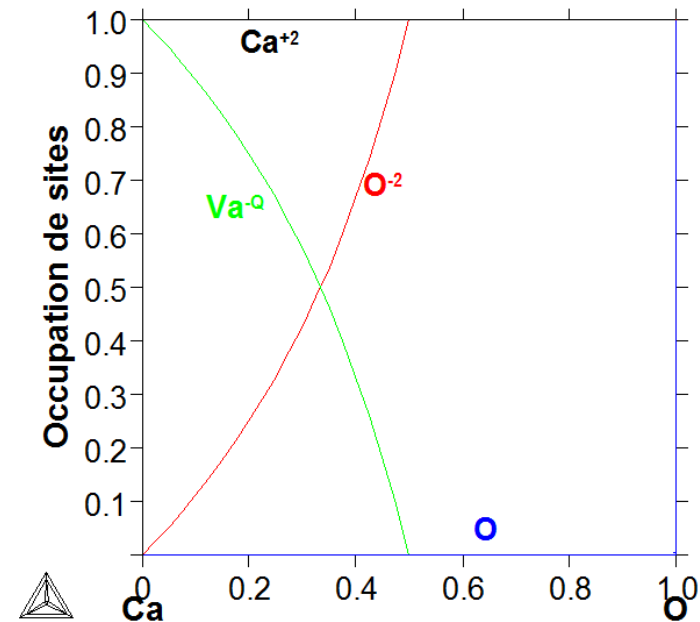
$(Ca^{+2})_2(O^{-2})_2$  CaO liquide (2 moles)

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



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

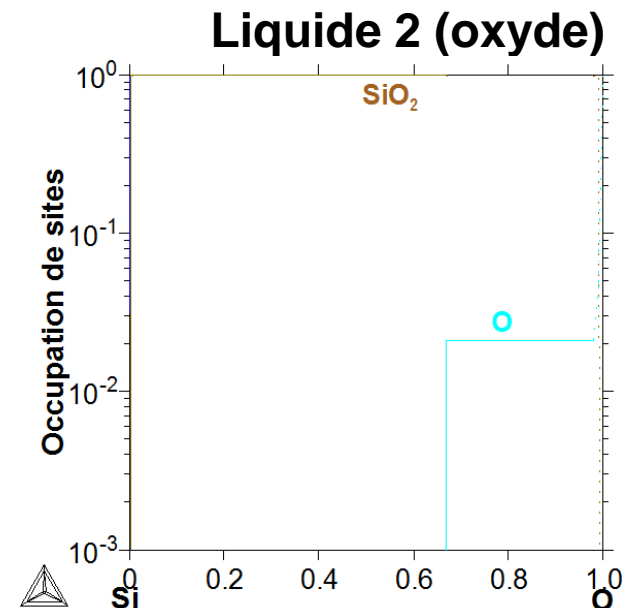
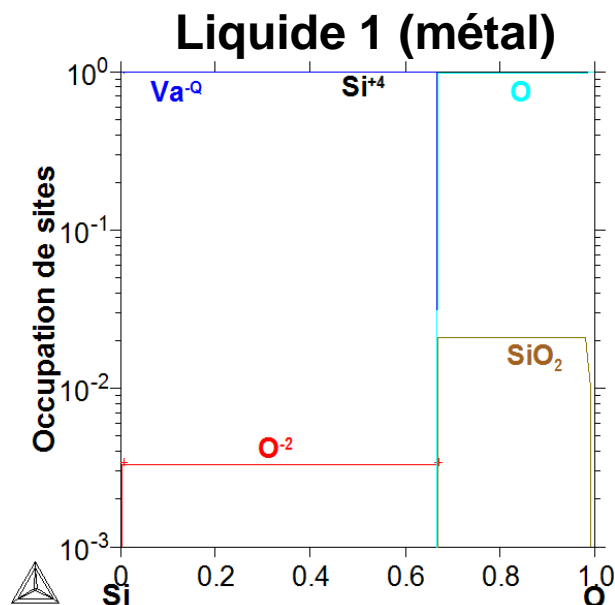
→ Type de modèle en sous-réseaux

→ 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-SiO<sub>2</sub> :

Oxyde de calcium liquide : CaO (Ca<sup>+2</sup>)<sub>P</sub>(O<sup>-2</sup>)<sub>Q</sub>

$$Q=P=2$$

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

Olivine liquide : Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (Ca<sup>+2</sup>)<sub>P</sub>(SiO<sub>4</sub><sup>-4</sup>)<sub>Q</sub>

$$Q=2$$

$$P=4$$

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



# 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

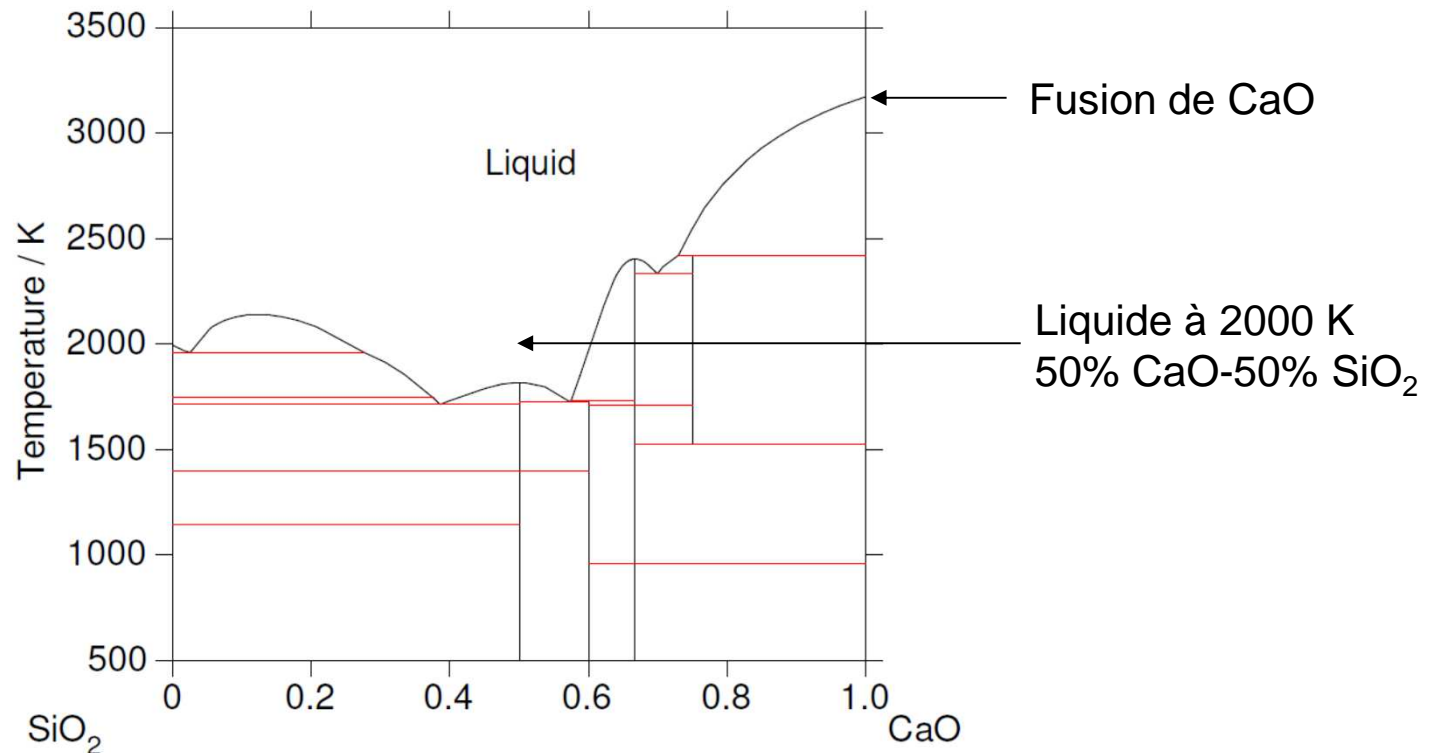
**G(LIQUID,CA+2:O-2;0)- 2 H298(FCC\_A1,CA;0)- 2 H298(GAS\_1/2\_MOLE\_O2,O;0) = +2\*GCAOLIQ**  
**G(LIQUID,SI+4:O-2;0)- 4 H298(GAS\_1/2\_MOLE\_O2,O;0)- 2 H298(DIAMOND\_A4, SI;0) = +2\*GSIO2LIQ+2000000**  
**G(LIQUID,CA+2:SIO4-4;0)- 4 H298(FCC\_A1,CA;0)- 8 H298(GAS\_1/2\_MOLE\_O2,O;0)- 2 H298(DIAMOND\_A4,SI;0) =**  
**+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**

# NOTION DE MÉTASTABILITÉ

Liquides et solides dans  
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$

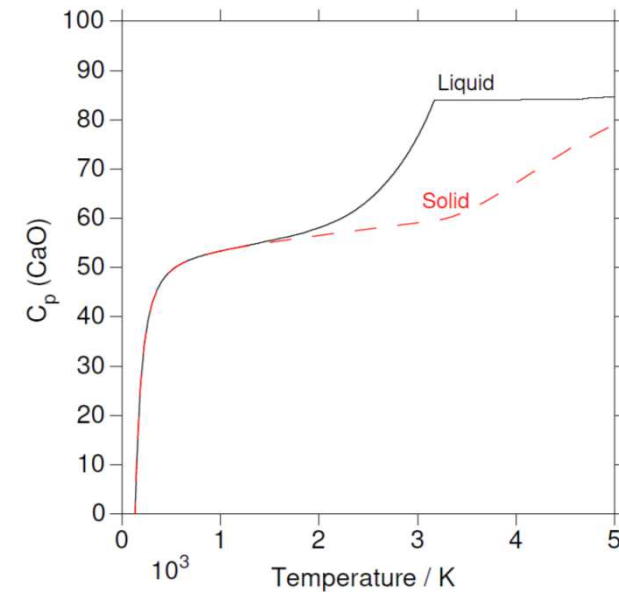
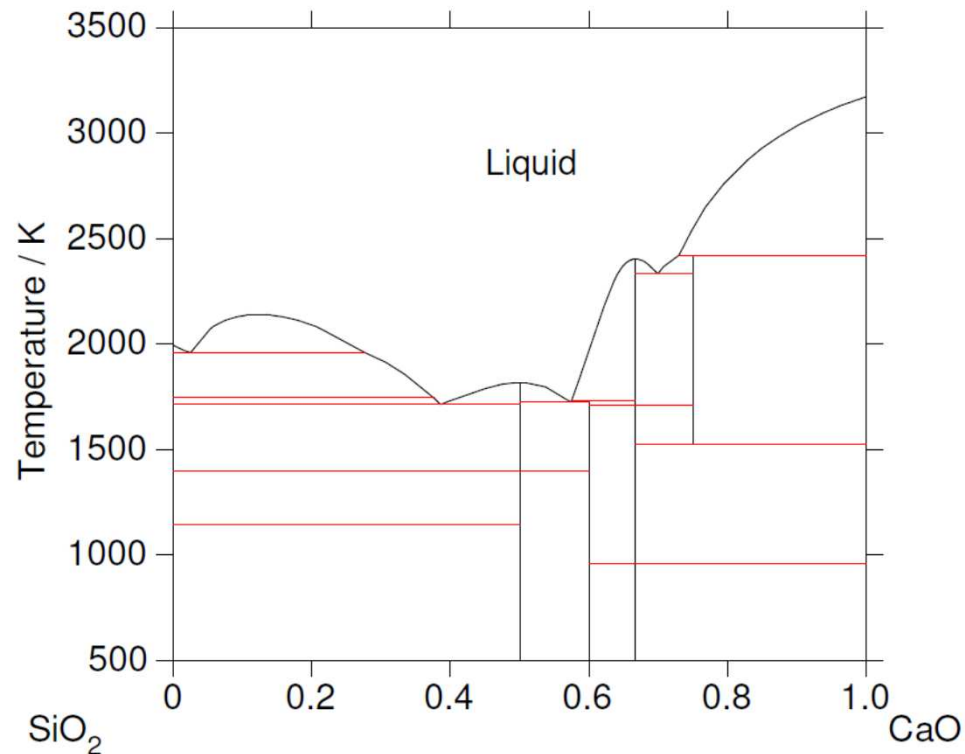
La méthode Calphad impose de définir les enthalpies libres au delà du domaine de stabilité

- Dans les domaines de stabilité (composition, température), les fonctions d'enthalpie libre sont modélisées et la capacité calorifique est également considérée
- Dans les domaines de métastabilité, les fonctions d'enthalpie libre sont extrapolées



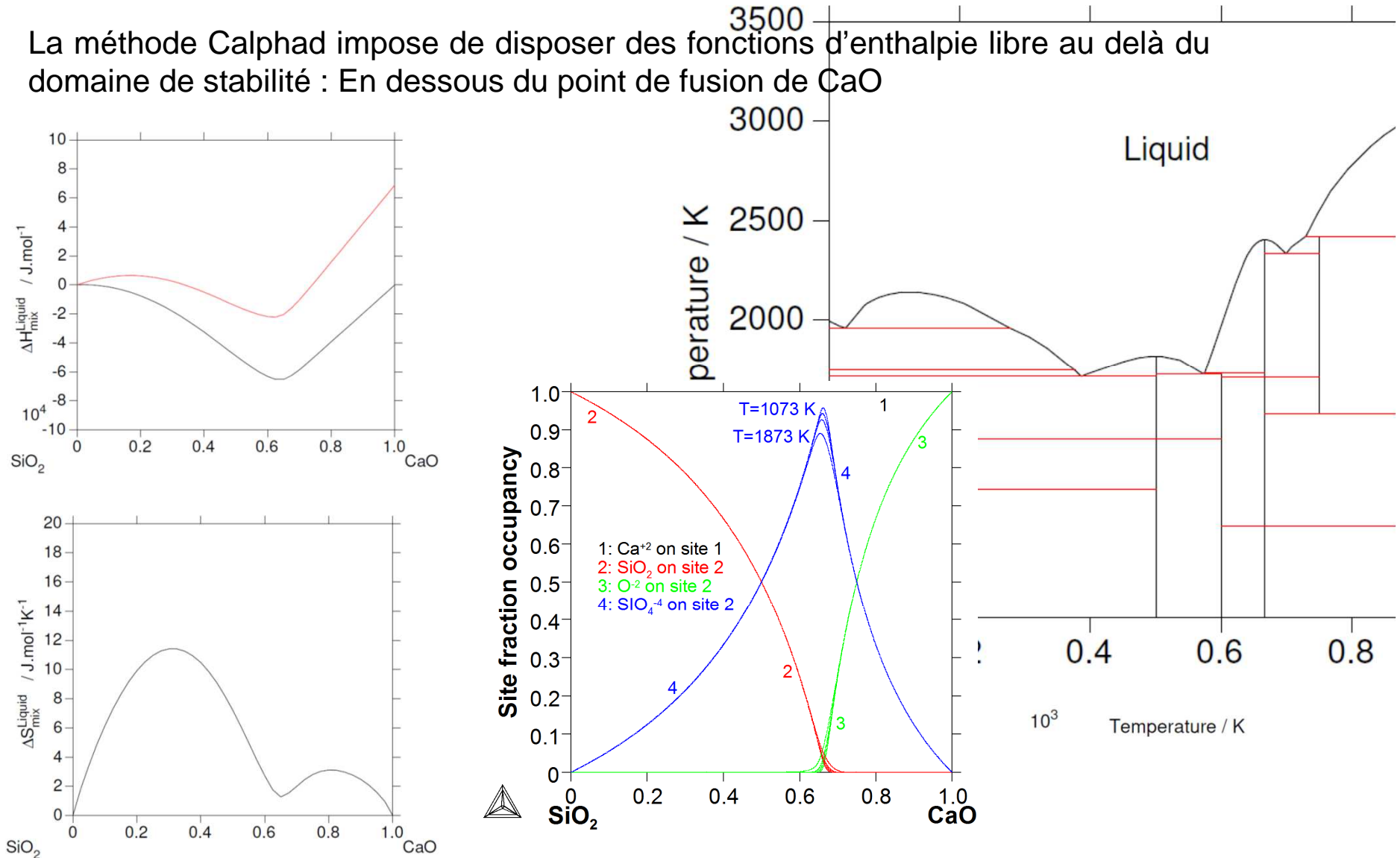
Le liquide CaO pur n'existe pas en-dessous de son point de fusion  
Quelles sont les propriétés de CaO liquide en-dessous de 3200 K ?

La méthode Calphad impose de disposer des fonctions d'enthalpie libre au delà du domaine de stabilité : En dessous du point de fusion de CaO



Le liquide CaO pur n'existe pas en-dessous de son point de fusion  
Quelles sont les propriétés de CaO liquide en-dessous de 3200 K ?

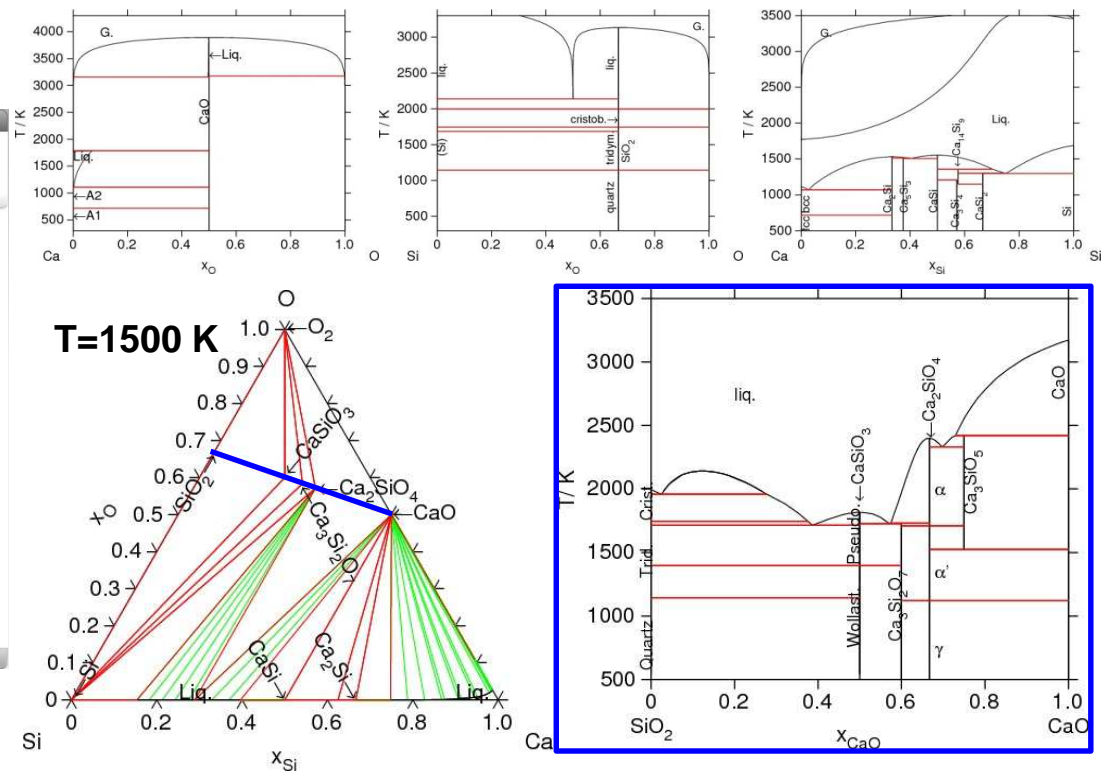
La méthode Calphad impose de disposer des fonctions d'enthalpie libre au delà du domaine de stabilité : En dessous du point de fusion de CaO



**EXEMPLES & APPLICATIONS**  
**Le système  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$**

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

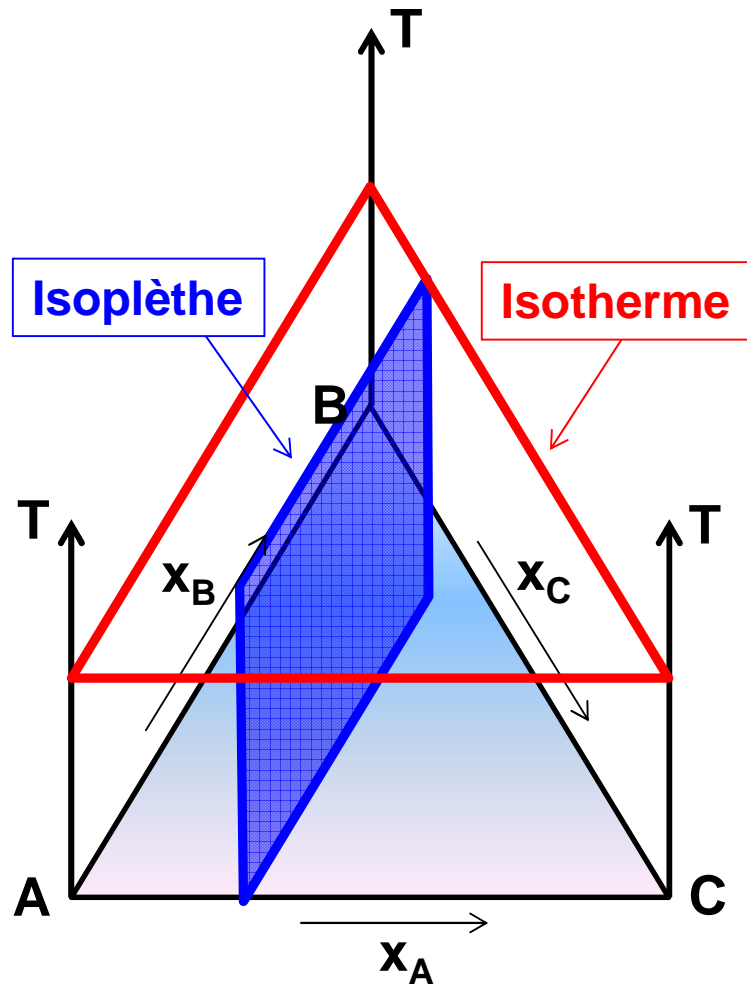
The screenshot shows the TAF-ID website with a navigation menu at the top. The main content area is titled 'Thermodynamics of Advanced Fuels – International Database (TAF-ID) Project'. It includes a 'TAF-ID public version' section with a list of systems: Oxide-Carbide fuel (U-Pu-O-C, released December 2014) and Metal fuel (U-Pu-Zr, released December 2014). There is also a 'TAF-ID working areas' sidebar with links for Programme review group, TAF-ID working version, and TAF-ID public version. The footer contains the text '© OECD. All rights reserved | Site map | Contact us'.



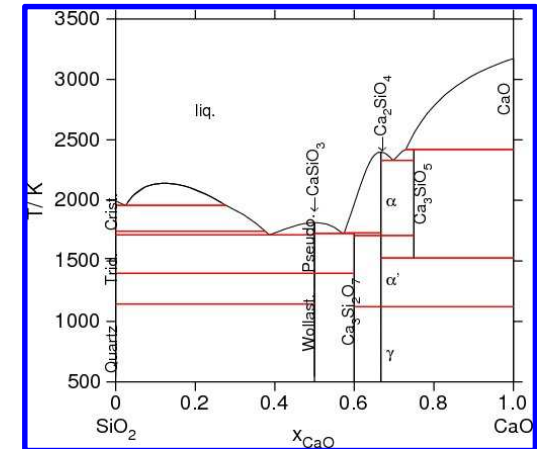
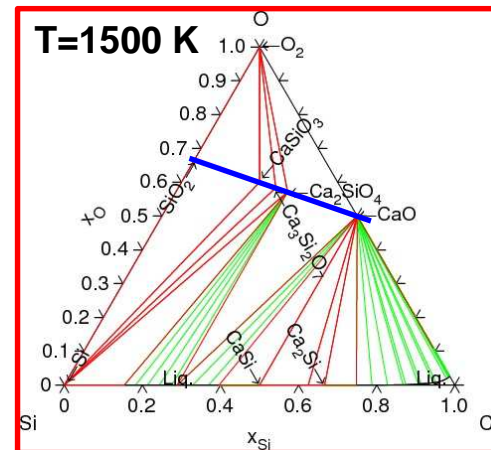
- Ca-O :** M Selleby and B Sundman, Calphad 20 (1996), 381-392
- Si-O :** B Hallstedt, J. Phase Eq, 14 (1993), 662-675.
- Ca-Si :** J. Groebner, I. Chumak, R. Schmid-Fetzer, Intermetallics, 11 (2003), 1065-74
- CaO-SiO<sub>2</sub> :** W Huang, M Hillert and X Wang, Metall Mater Trans A, 26A (1995), 2293-2231

Dans un diagramme ternaire, deux représentations sont utilisées:

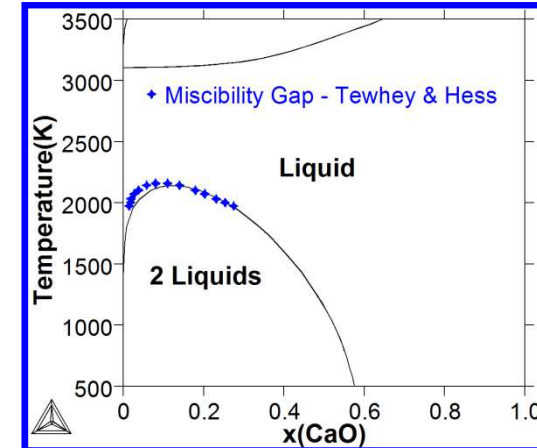
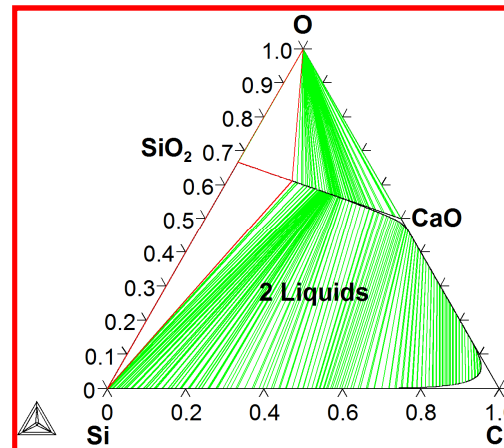
- **Section isotherme** : Coupe horizontale, axe  $x=At$ . Fraction A et axe  $y=At$ . Fraction B
- **Section isoplèthe** : Coupe verticale, avec axe  $x=Composition$  et axe  $y=Température$



Diagrammes à l'équilibre



Diagrammes hors équilibre





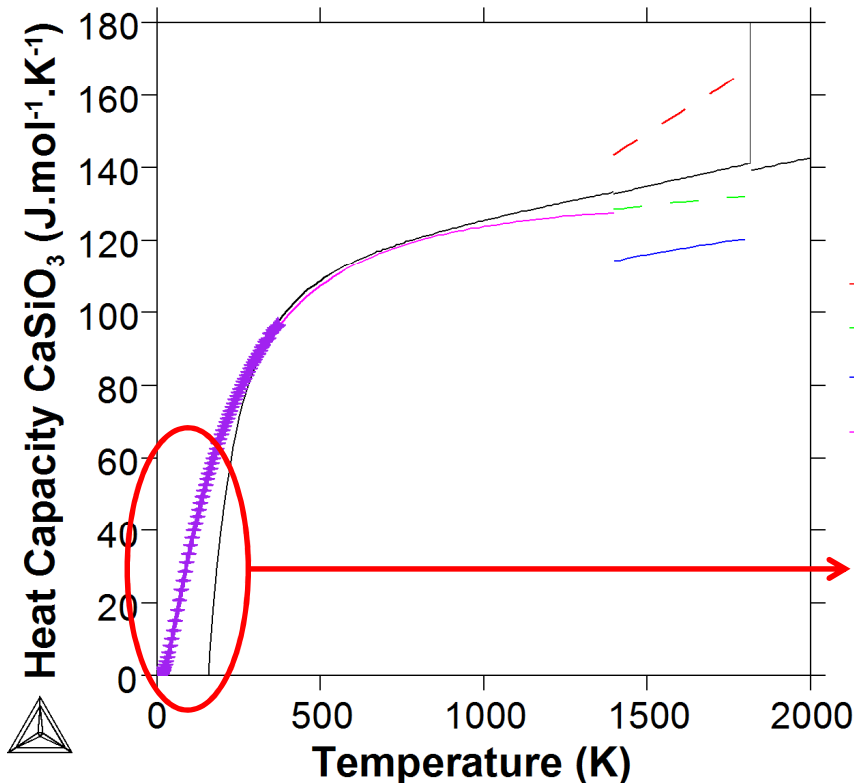
### Exemple : C<sub>p</sub> de CaSiO<sub>3</sub>, Wollastonite et Pseudo-Wollastonite d'après Schmetterer & Masset

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-SiO<sub>2</sub> System—A Review

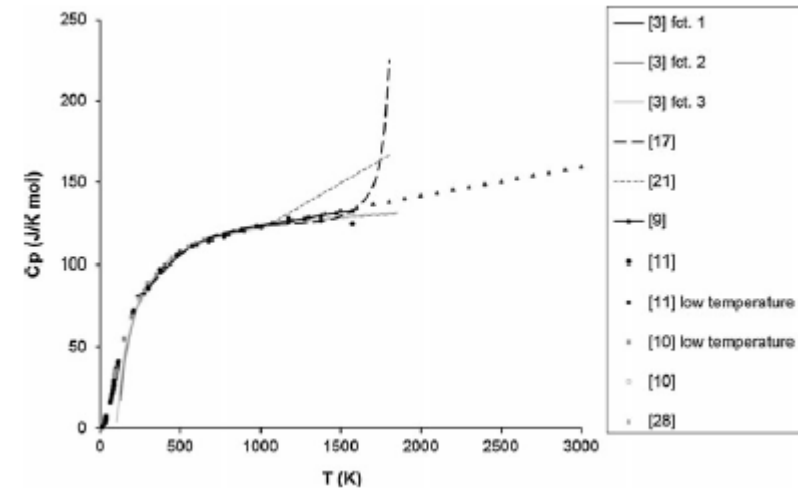
Clemens Schmetterer and Patrick J. Masset



- — Pseudo-CaSiO<sub>3</sub> - Haas
- — Pseudo-CaSiO<sub>3</sub> - Holland & Powell
- — Pseudo-CaSiO<sub>3</sub> - Richet et al.
- — CaSiO<sub>3</sub> - Richet et al.
- + CaSiO<sub>3</sub> Glass - Richet et al.

**La méthode Calphad s'applique à partir de 300 K  
Il n'est pas possible de reproduire les C<sub>p</sub> à basse  
température (en general T < 200 K)**

Des travaux sont en cours pour faire évoluer ces modèles dès 0K



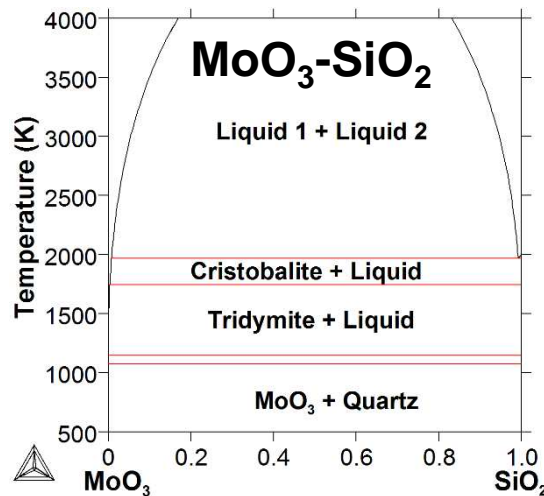
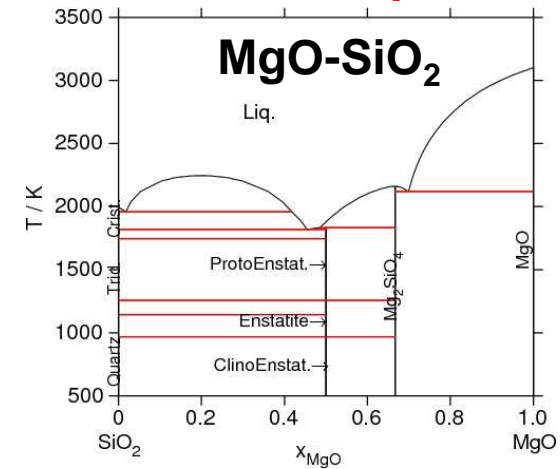
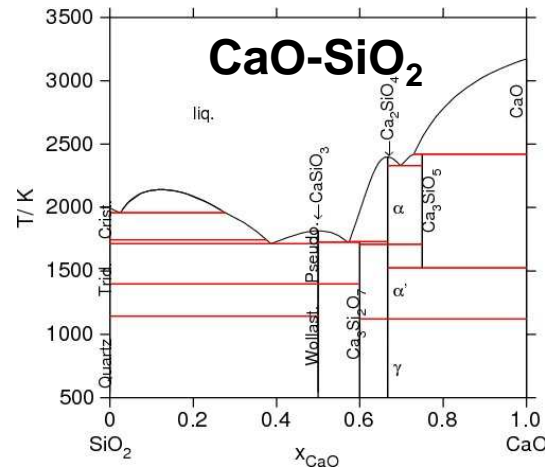
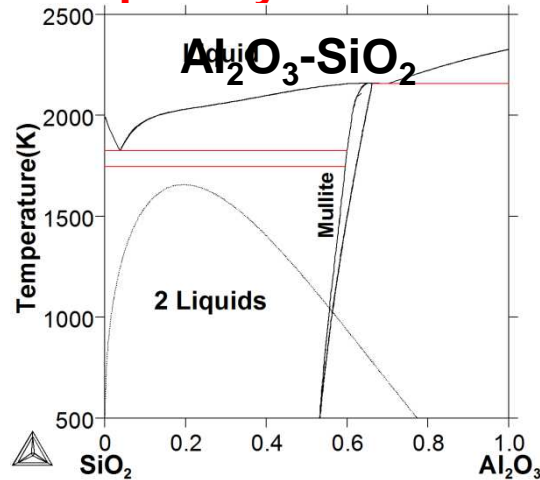
# La méthode Calphad

## 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 :



UO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>

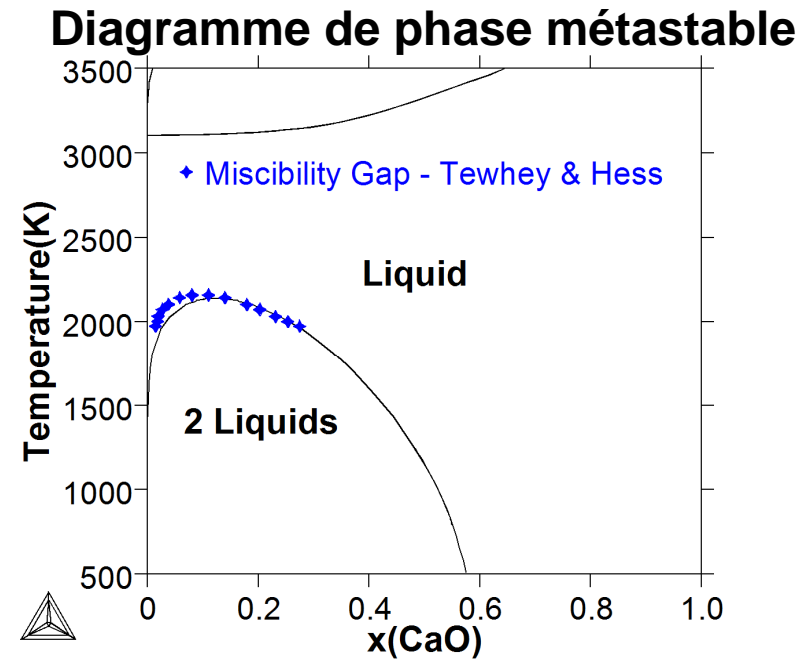
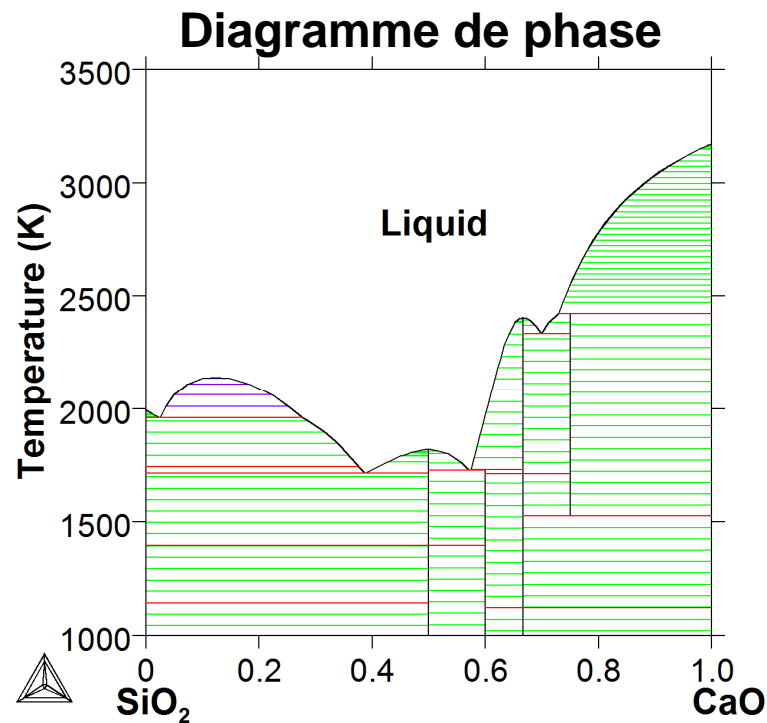
# Le système CaO-SiO<sub>2</sub>

## Lacune de miscibilité dans la phase liquide

La lacune de miscibilité de la phase liquide du côté riche en SiO<sub>2</sub> peut être calculée :

- Pour le diagramme de phases CaO-SiO<sub>2</sub> calculé à l'équilibre
- Pour le diagramme de phases CaO-SiO<sub>2</sub> métastable en suspendant la présence des phases solides

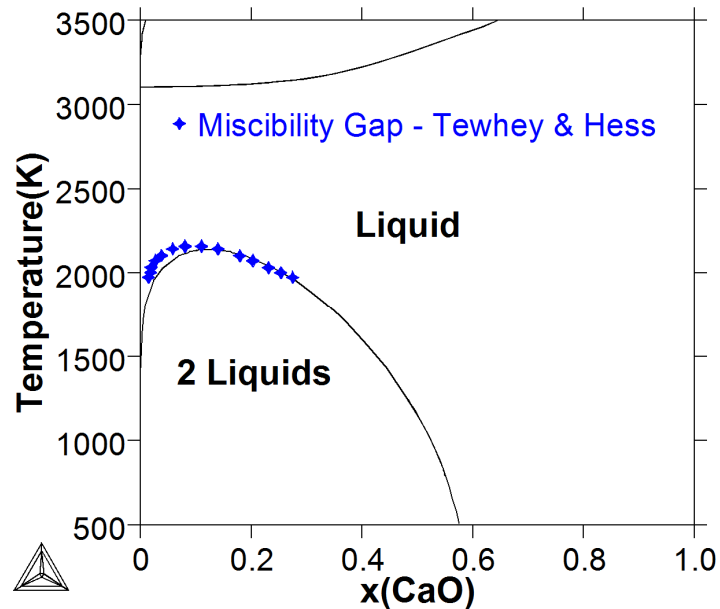
### Système pseudo binaire CaO-SiO<sub>2</sub>



# Le système CaO-SiO<sub>2</sub>

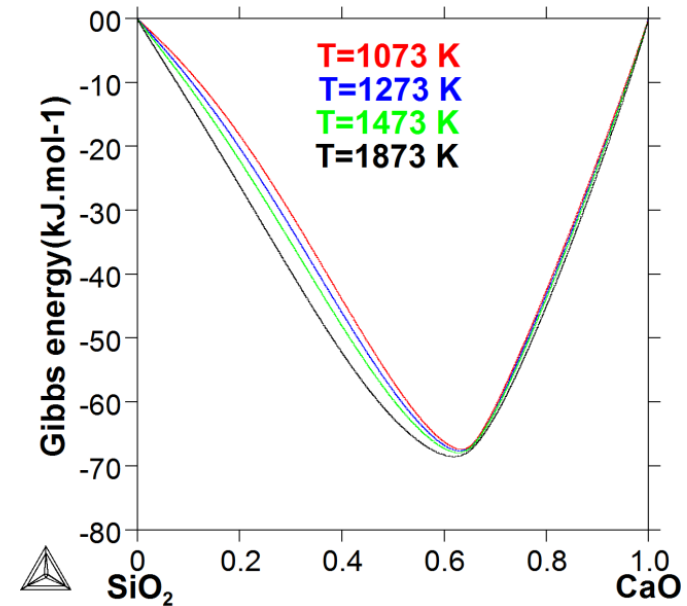
## Lacune de miscibilité dans la phase liquide

**Système CaO-SiO<sub>2</sub>**  
**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-SiO<sub>2</sub>**  
**Enthalpie libre de la phase liquide**



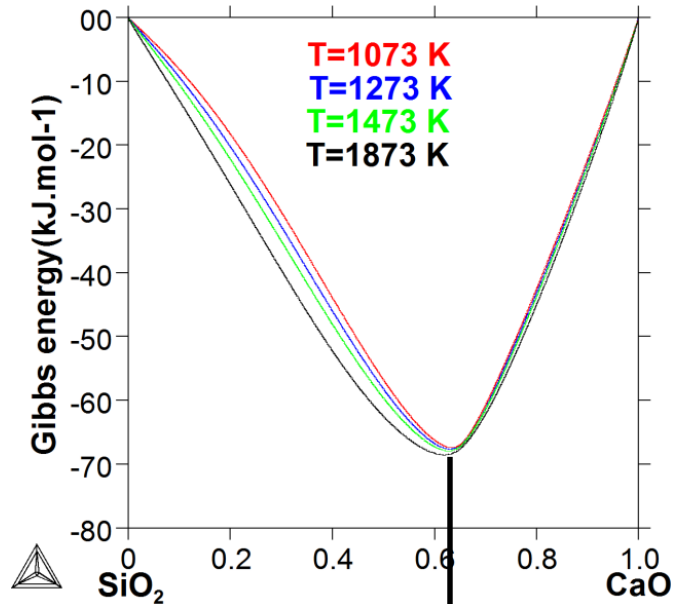
Les courbes d'enthalpie libre du liquide décrivant la lacune de miscibilité

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

# Le système CaO-SiO<sub>2</sub>

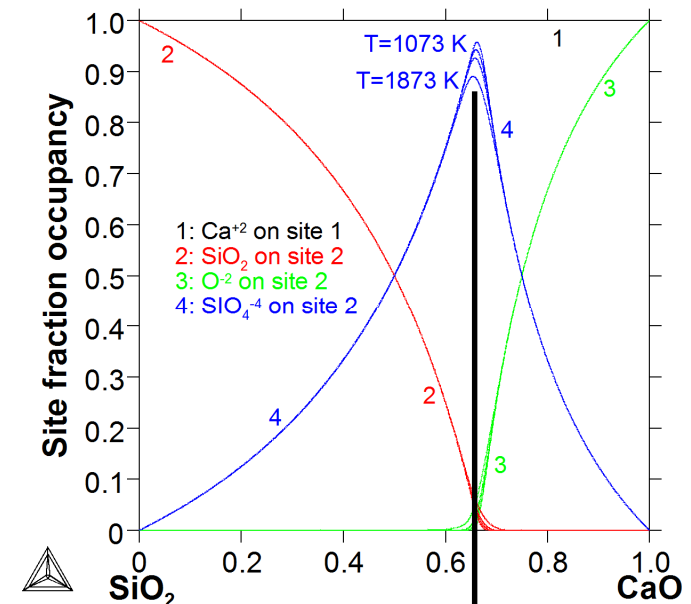
## Lacune de miscibilité dans la phase liquide

**Système CaO-SiO<sub>2</sub>**  
**Enthalpie libre de la phase liquide**



**Minimum pour Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> liquide**  
**End-member (Ca<sup>+2</sup>)<sub>4</sub> : (SiO<sub>4</sub><sup>-4</sup>)<sub>2</sub>**

**Système CaO-SiO<sub>2</sub>**  
**Occupation des sous-réseaux**



**Ce minimum pour Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> liquide**  
**correspond au maximum d'occupation**  
**du 2<sup>nd</sup> sous-réseau par SiO<sub>4</sub><sup>-4</sup>**

SiO<sub>2</sub> est utilisé pour reproduire le réseau silicaté (CN=4 et environnement tétraédrique)

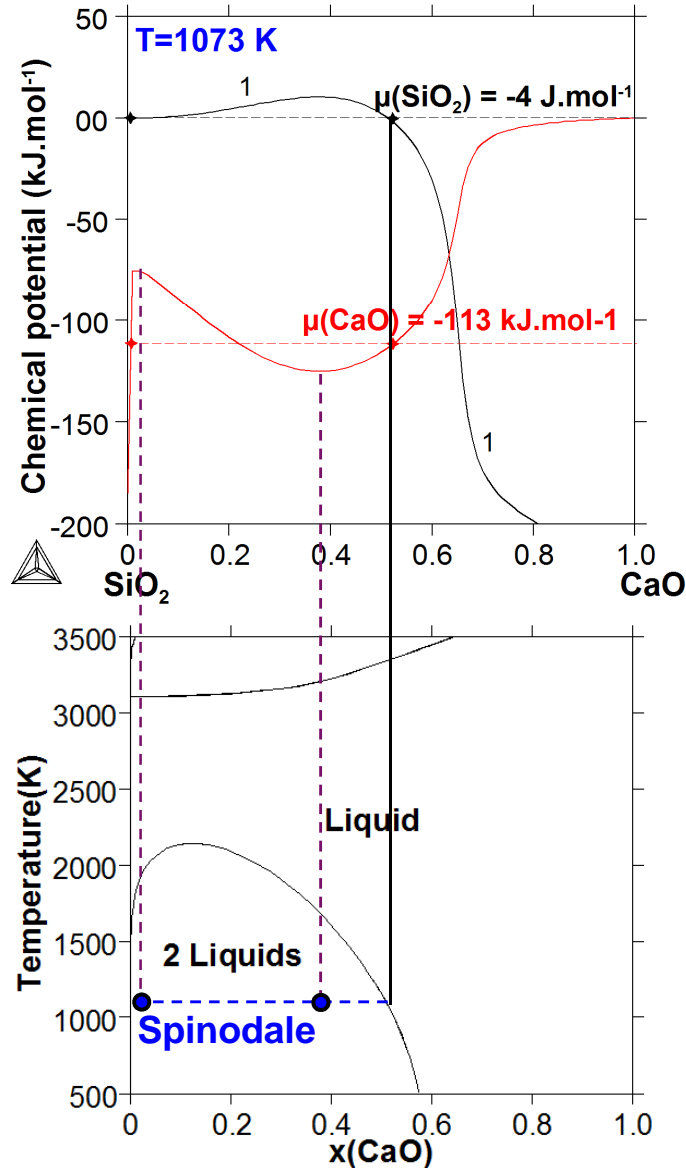
Le réseau disparaît par addition d'oxygène O<sup>2-</sup> liée à la basicité de CaO

Finalement, les atomes de Si forment des espèces SiO<sub>4</sub><sup>-4</sup> ; Si est toujours entouré de 4 O<sup>2-</sup>

**La présence de SiO<sub>4</sub><sup>-4</sup> permet de reproduire la modification du réseau par addition de CaO**

# Le système CaO-SiO<sub>2</sub>

## Lacune de miscibilité dans la phase liquide



### Système CaO-SiO<sub>2</sub>

#### Potentiels chimiques dans la lacune liquide

Potentiels chimiques de CaO et de SiO<sub>2</sub>  
(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

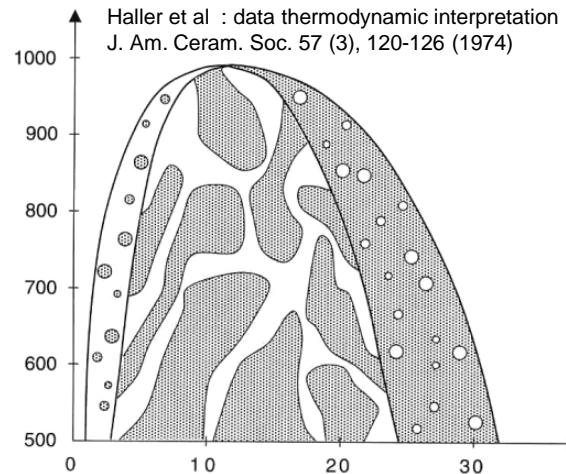
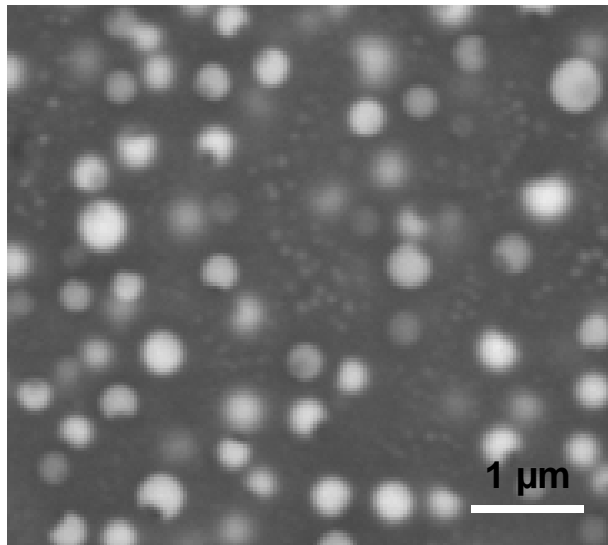
Les compositions spinodales sont indiquées par les lignes verticales

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

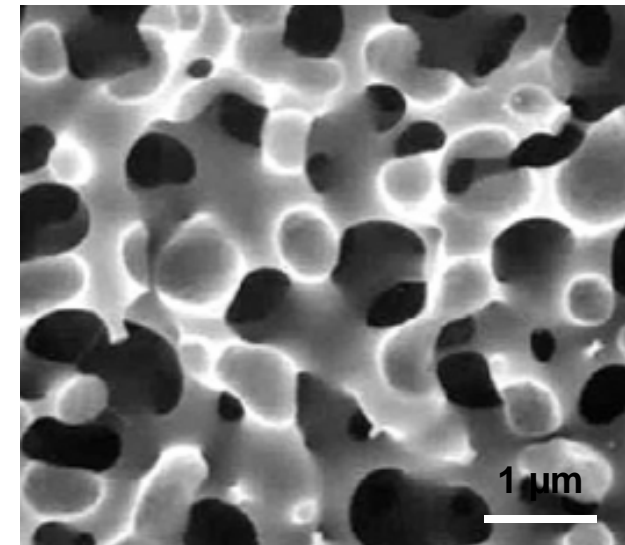
**EXEMPLES & APPLICATIONS**  
**Lacunes de miscibilités**  
**dans les systèmes oxydes**

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

### Nucléation et croissance



### Décomposition spinodale



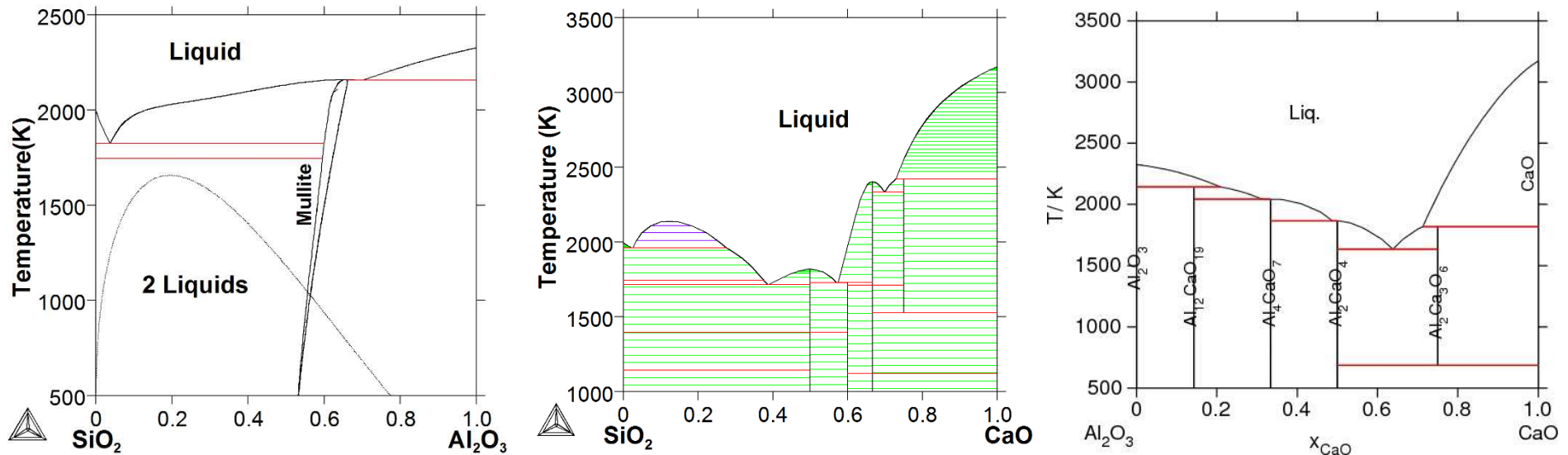
**Mécanisme de croissance par nucléation : Formation de globules**

**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**





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

### **Modélisation du liquide ternaire avec $\text{Al}_2\text{O}_3$**

La dynamique moléculaire et la RMN donnent  $\text{CN}=4$  pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$

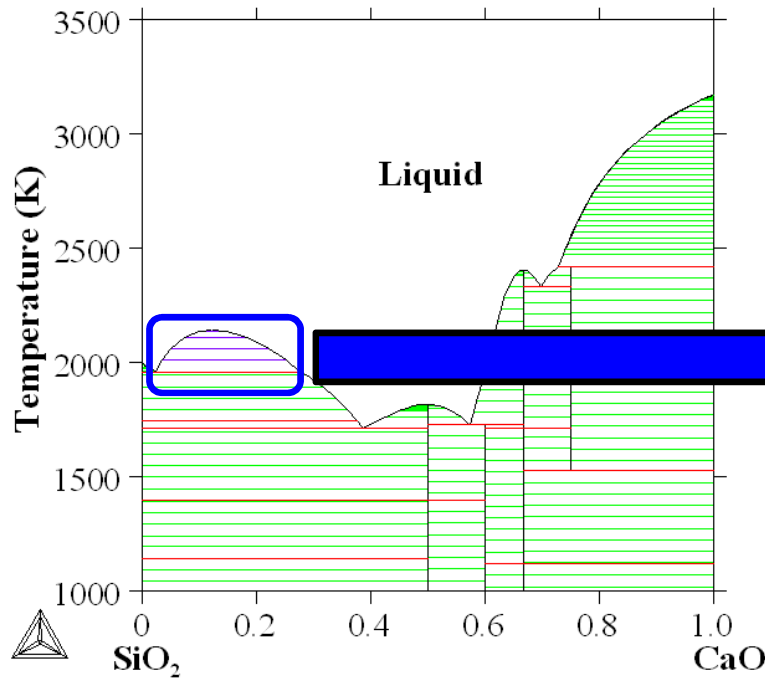
L'addition de  $\text{CaO}$  au liquide  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  ne casse pas les O pontants entre les atomes métalliques de  $\text{CN}=4$  mais augmente la proportion d'Al de  $\text{CN}=4$

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

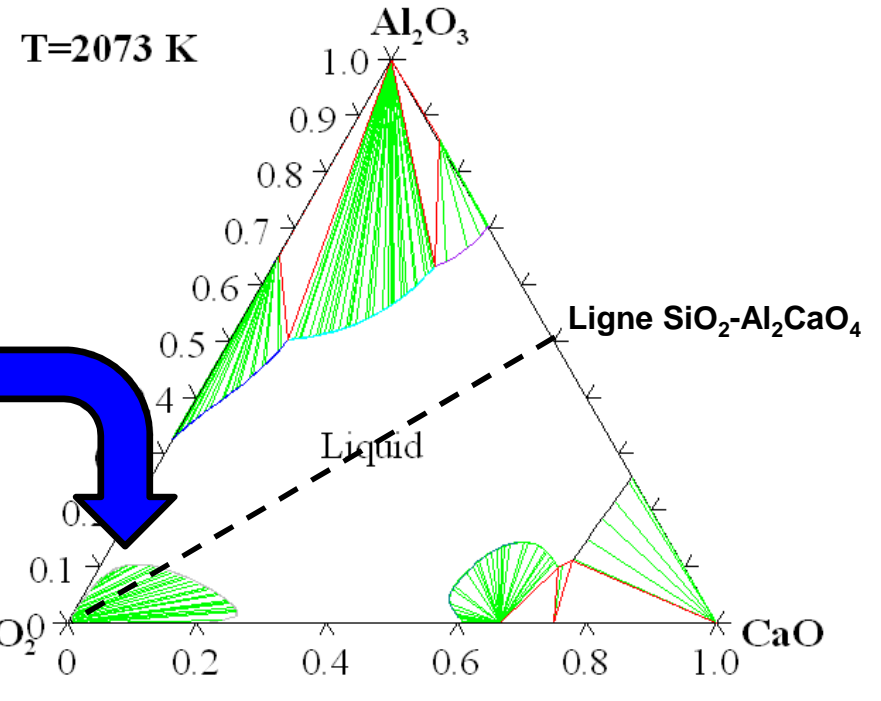
Le réseau liquide pourrait être modélisé par un mélange des espèces  $\text{SiO}_2$  et  $\text{AlO}_2^{-1}$

Les cations  $\text{Ca}^{+2}$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Quelques difficultés à modéliser l'étendue de la lacune  $\text{CaO-SiO}_2$  dans le ternaire

Quelques problèmes liés à l'apparition de lacunes ternaires métastables

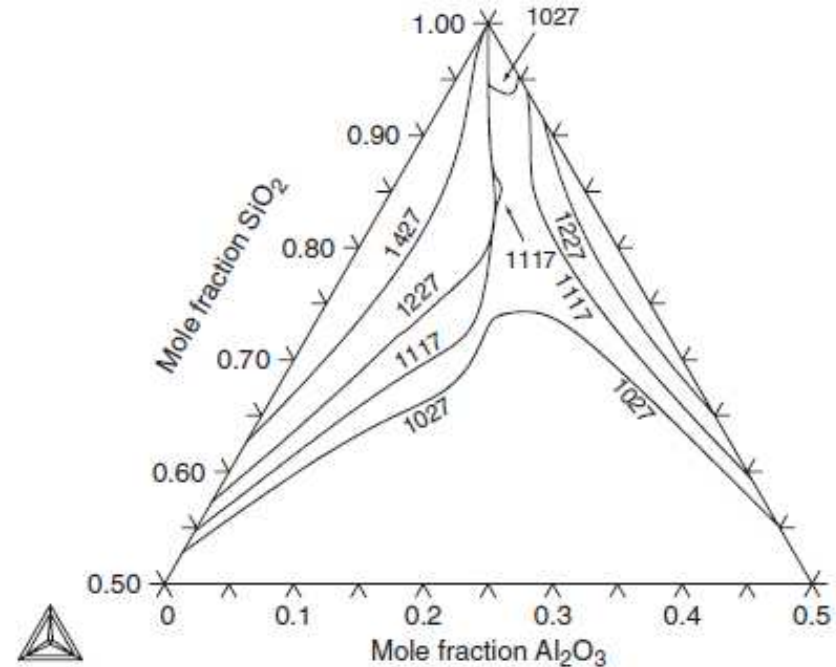
### Thermodynamic Assessment of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System

Huahai Mao,<sup>†</sup> 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  $\text{CaO-SiO}_2$
- 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  $\text{CaO-SiO}_2$

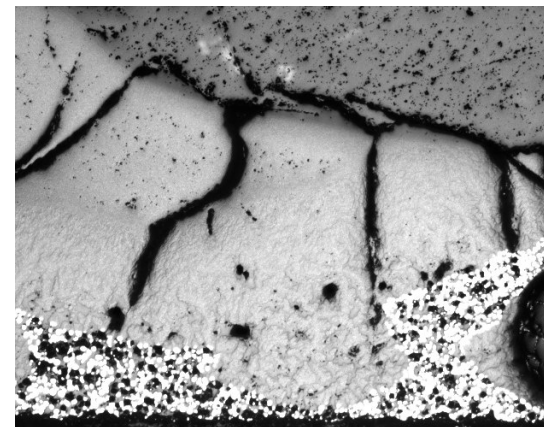
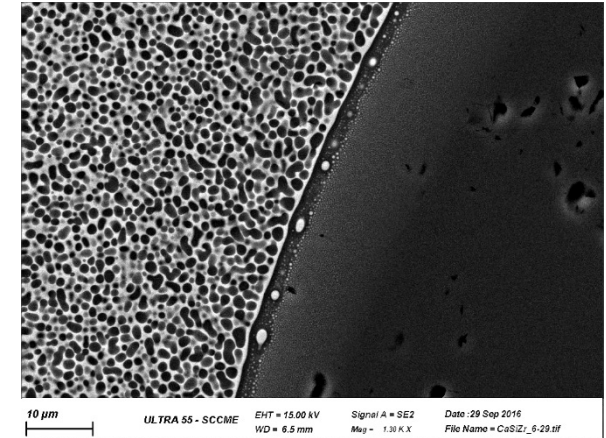
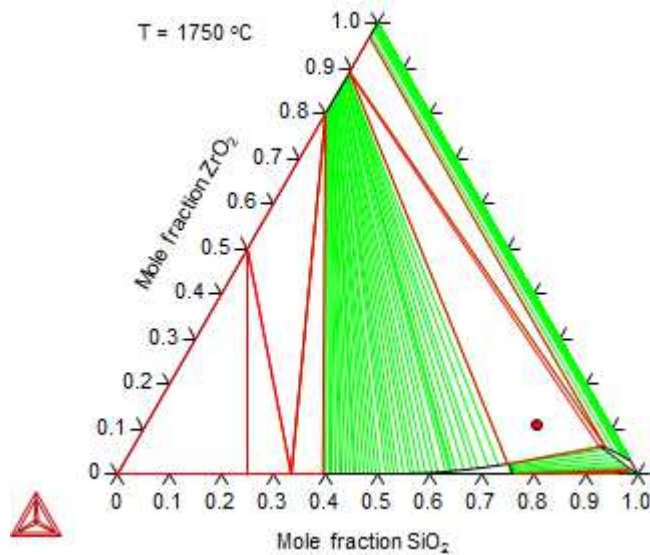
*Ce comportement traduit l'attraction des deux lacunes*

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

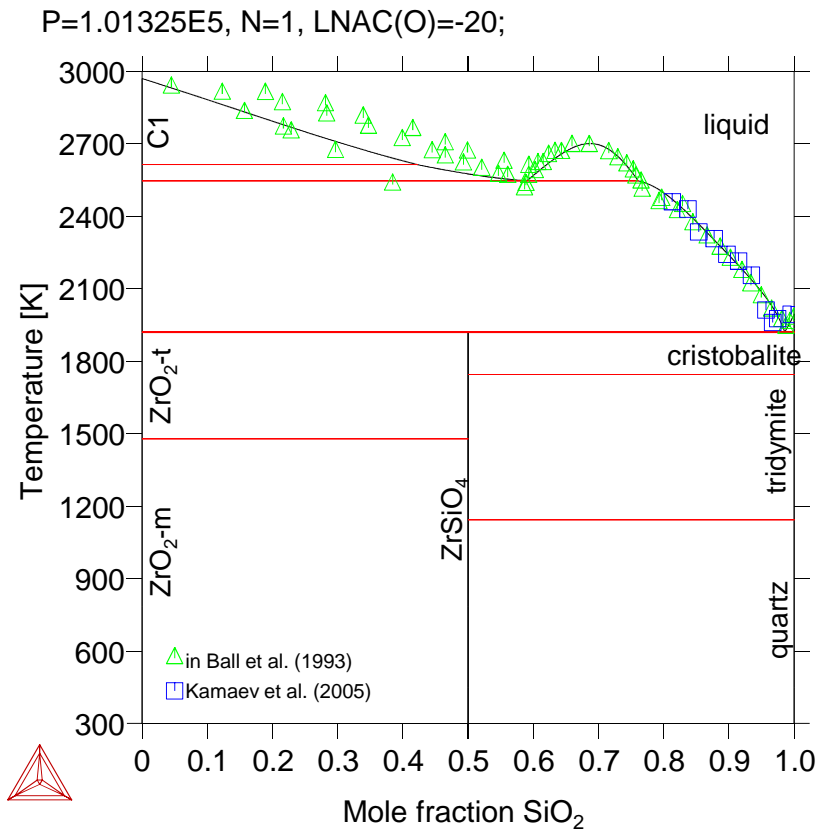
Application aux accidents graves

Sous-système chimique représentatif du corium formé par interaction avec le béton des

Equilibre triphasé : Liquide 1 + Liquide 2 + ZrO<sub>2</sub>  
Extrapolation à partir des systèmes binaires

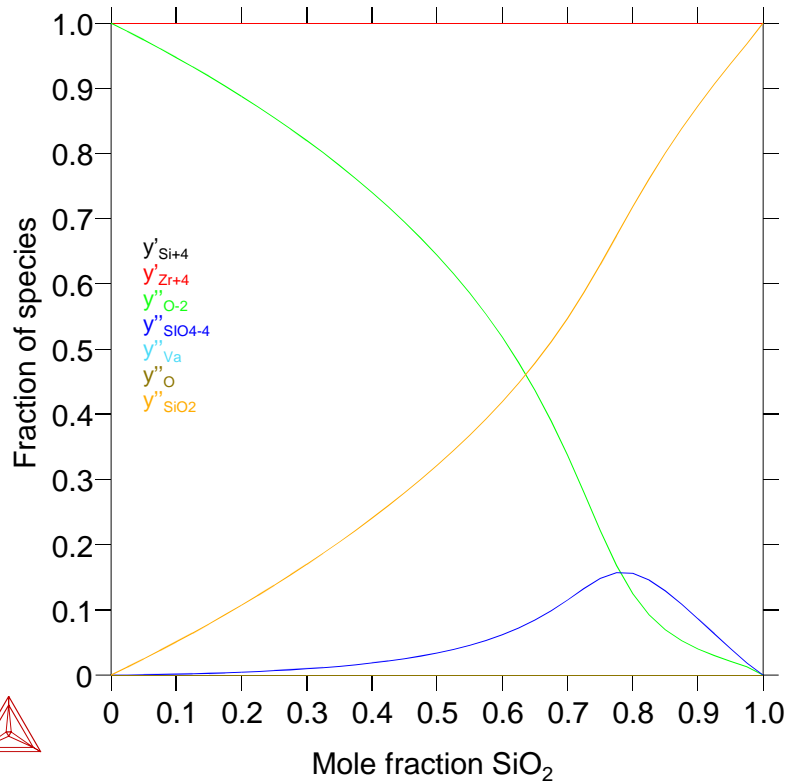


Microscope optique  
Liquide 1  
Liquide 2  
ZrO<sub>2</sub>



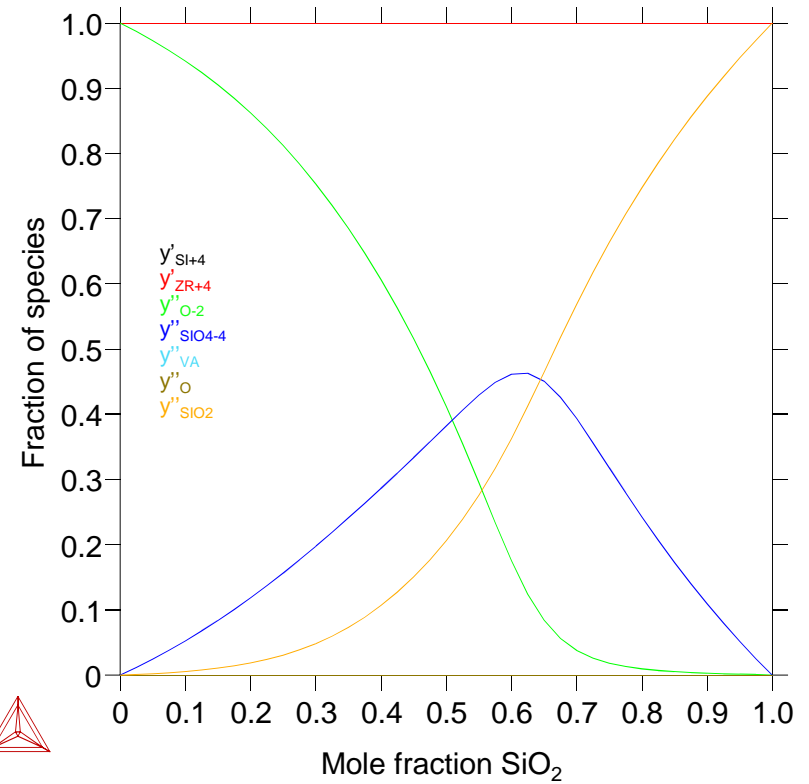
# SITE FRACTIONS IN THE LIQUID $ZrO_2-SiO_2$

T=3000, P=1E5, N=1., X(O2)=-1.15534E-17;

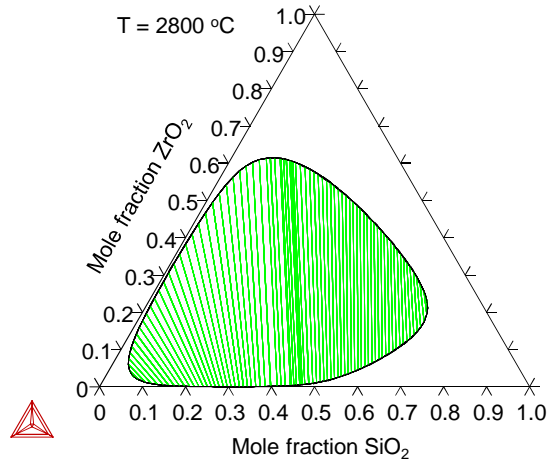


TAF  
←  
new  
→

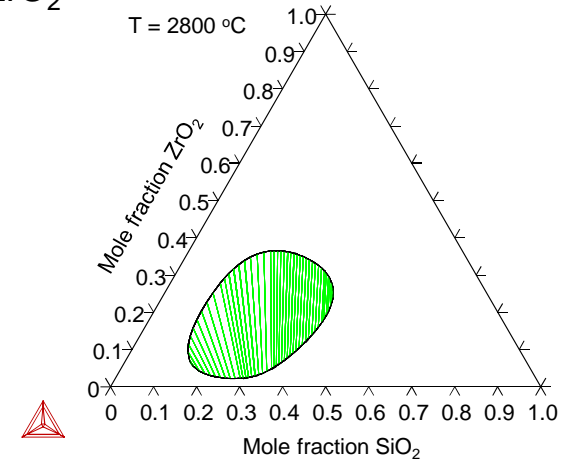
T=3000, P=1E5, N=1., X(O2)=1E-10;



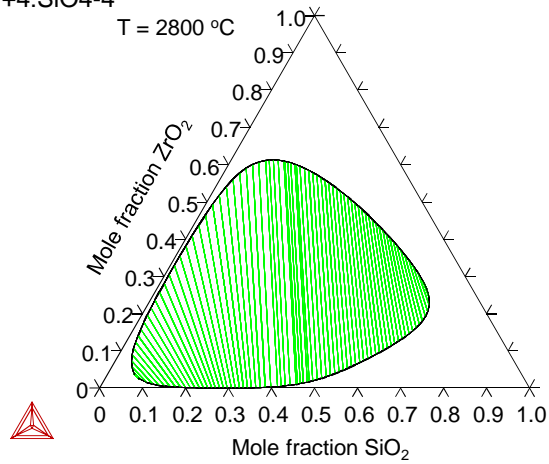
TAF



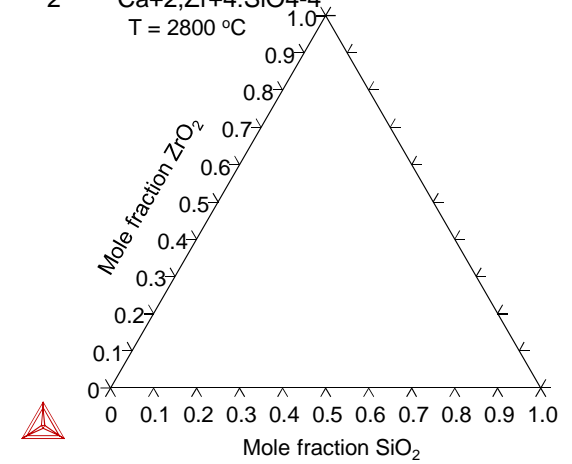
TAF+new  $SiO_2-ZrO_2$



TAF+ $^0L_{Ca+2,Zr+4:SiO4-4}$



TAF+new  $SiO_2-ZrO_2+^0L_{Ca+2,Zr+4:SiO4-4} = -100 \text{ kJ/mol}$



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

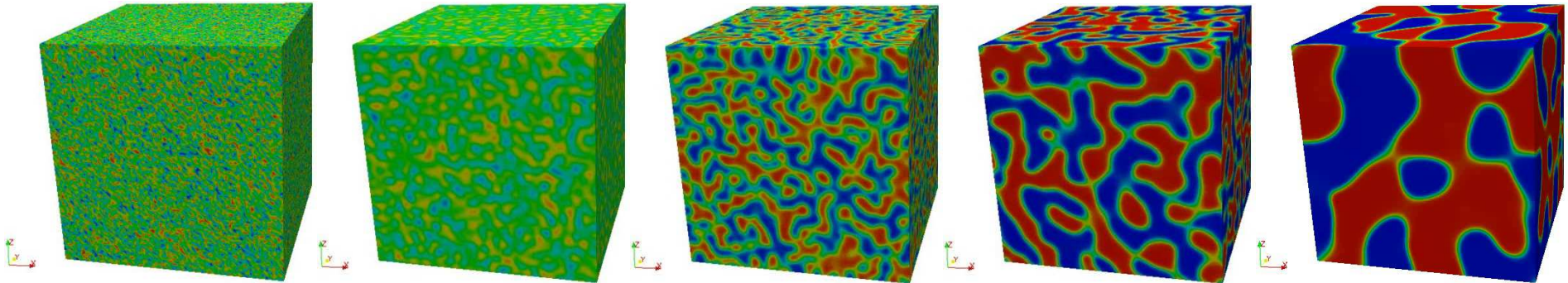
**Mécanisme**



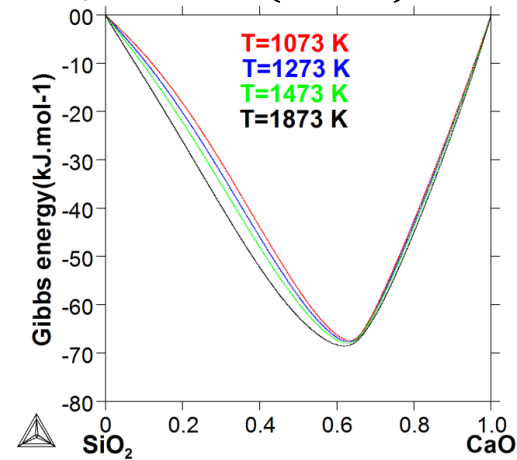
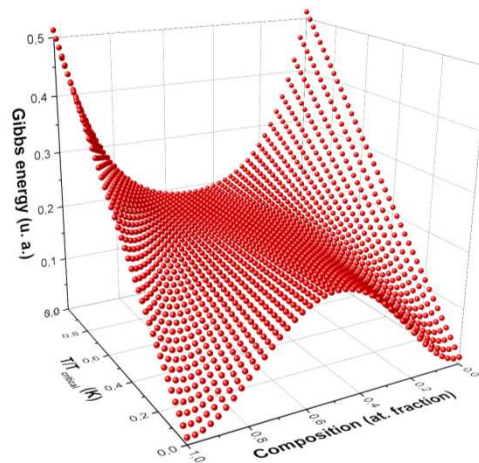
**Plusieurs mécanismes de démixtion lors de formation de lacunes de miscibilité liquides**

**Mécanisme**

**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 :  $\Delta G(x, T) = 3 \times (1 - x)^2 + 0,5 \times T \times (1 - x)^2$



Possibilité de calcul du double minimum de la fonction d'enthalpie libre avec Calphad

**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