

La méthode du champ de phase : un outil numérique pour la modélisation de la cinétique de stratification

Ce second chapitre présente le choix et la description d'un outil numérique pour la prise en compte de la cinétique de stratification des phases liquides dans le cadre d'une modélisation « fine » du comportement du bain de corium basée sur une approche CFD de la thermo-hydraulique.

Contenu du chapitre

- Description des critères de choix de l'outil numérique ;
- Description de la méthode du champ de phase : concepts, modèles phénoménologiques et champs d'applications ;
- Présentation des paramètres d'une modélisation par la méthode du champ de phase : description thermodynamique des systèmes multi-composants par l'approche CALPHAD, paramètres cinétiques de diffusion, propriétés interfaciales.

2.1 Description des critères de choix de l’outil numérique

Notre objectif est de proposer ici une modélisation de la cinétique de stratification d’un bain de corium oxyde-métal dans une approche « fine » du comportement du bain de corium. Le modèle ainsi proposé devra alors permettre de décrire la répartition des espèces dans un système multi-composants et multiphasique que représente le bain de corium oxyde-métal. Le choix de cet outil est fait selon 3 critères :

- garantir la cohérence avec les données thermodynamiques associées au système U-O-Zr-acier contenues dans les bases thermodynamiques ;
- être « compatible » avec une approche CFD de la modélisation de la convection naturelle d’un bain de corium en fond de cuve ;
- être suffisamment flexible pour permettre un « paramétrage » de la modélisation à partir de propriétés physiques du système U-O-Zr-acier disponibles ou qui pourront faire l’objet de mesures expérimentales.

Tout d’abord, notre approche de modélisation de la cinétique de ségrégation des phases liquides doit s’appuyer sur les bases de données thermodynamiques construites selon la méthode CALPHAD (CALculation of PHase Diagram) [48]. Ces bases de données font l’objet d’une consolidation expérimentale continue [49–51] et servent par exemple au calcul de l’équilibre thermodynamique isotherme de systèmes multi-composants. L’équilibre thermodynamique d’un système multi-composants est donné à température, pression et composition fixés, par la minimisation de l’énergie libre de Gibbs G du système :

$$\min(G) = \min \left(\sum_{\alpha} n^{\alpha} G_M^{\alpha} (T, P, \{y_i^{\alpha}\}_{i \in C}) \right) \quad (2.1)$$

G_M^{α} est l’énergie libre de Gibbs molaire de la phase α contenue dans les bases thermodynamiques, n^{α} la quantité de la phase α et y_i^{α} la fraction molaire du constituant i dans la phase α . Enfin, T et P désignent respectivement la température (en kelvin) et la pression (en pascal) du système.

L’équilibre thermodynamique associé est obtenu par un code de minimisation d’énergie de Gibbs. Dans le cadre de cette thèse, nous utilisons le minimiseur d’énergie de Gibbs Open

CALPHAD pour les calculs d'équilibres thermodynamiques (voir [52] pour une description de ce minimiseur et de l'algorithme de minimisation associé).

Cette information thermodynamique $G_M^\alpha(T, P, \{y_i^\alpha\}_{i \in C})$ est également utilisée pour décrire l'évolution des microstructures comme discuté dans [48], lorsqu'elle est couplée avec une base de données cinétiques de diffusion. Dans le cadre de la cinétique des transformations de phases, on peut faire référence au code DICTRA [53] qui met en jeu un formalisme de diffusion pour les systèmes multi-composants.

Ces données CALPHAD permettent de fournir une description thermodynamique pertinente des systèmes multi-composants puisque celle-ci est construite à partir de données expérimentales obtenues sur de tels systèmes.

Par ailleurs, pour le système physico-chimique qui nous intéresse ici, à savoir le système U-O-Zr-acier, l'équilibre thermodynamique décrit, dans la lacune de miscibilité, l'état stationnaire de stratification du bain en termes de répartitions des phases liquides oxyde et métallique tel que discuté dans le chapitre 1. Un couplage robuste de notre outil de modélisation avec ces bases de données thermodynamiques constitue donc un pré-requis dans notre choix de l'outil numérique. Cela permettra notamment de valider notre approche de modélisation en condition isotherme par le biais de comparaison entre les résultats obtenus avec notre outil numérique et des calculs d'équilibre thermo-chimique réalisés avec un code de minimisation de l'énergie de Gibbs.

Le deuxième critère de choix porte sur la « compatibilité » de notre outil numérique avec l'approche CFD envisagée pour la modélisation « fine » du comportement du bain de corium.

L'échelle de la modélisation « fine » visée ici est une échelle « mésoscopique ». Dans ce cadre, pour limiter la complexité de cette modélisation de configurations 2D ou 3D, il semble pertinent de considérer une description eulérienne du fluide sans suivi explicite des interfaces.

A ce stade, on peut d'ores et déjà exclure l'approche DICTRA qui décrit le processus de diffusion au sein de systèmes multi-composants. Dans le formalisme de la diffusion multi-composants du code DICTRA, l'interface entre deux domaines α et β est considérée comme une surface mathématique d'épaisseur nulle. Pour chaque élément i du système,

l'équation (2.2) est résolue numériquement dans chaque phase $j = \alpha, \beta$:

$$\begin{cases} \frac{\partial c_i^j}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z} (J_i^j) \\ J_i^j = -\sum_{k=1}^{n-1} D_{i,k}^n \frac{\partial c_k^j}{\partial z} \end{cases} \quad (2.2)$$

où

- $D_{i,k}^n$ est le coefficient d'inter-diffusion ;
- c_i^j désigne la concentration de l'élément i dans la phase j ;
- J_i^j est le flux de diffusion de l'élément i dans la phase j .

A l'interface entre les domaines α et β , il y a conservation du nombre de moles de l'élément i :

$$v (c_i^\alpha - c_i^\beta) = J_i^\alpha - J_i^\beta \quad (2.3)$$

avec v la vitesse de déplacement de l'interface.

Un outil numérique de diffusion multi-composants comme DICTRA ne peut être retenu ici. Dans ce code de calcul il faut avoir recours à une méthode de suivi d'interface pour localiser précisément la position de celle-ci. Le formalisme DICTRA est donc limité à des géométries 1D puisque pour des géométries plus complexes 2D et 3D une telle méthode de suivi de l'interface présente une difficulté importante de mise en œuvre.

Pour finir, au vu des incertitudes relatives aux propriétés physico-chimiques du bain de corium oxyde-métal, notre outil numérique devra permettre une certaine « flexibilité » dans le paramétrage du modèle. La modélisation ainsi développée devra être construite à partir de paramètres (données d'entrée du modèle) qui pourront être obtenus à partir d'essais expérimentaux. On distingue alors deux grands types de paramètres :

- les propriétés thermo-physiques telles que la tension de surface ou la viscosité dont la mesure a été et pourra être effectuée dans l'installation VITI ;
- les données cinétiques de diffusion (calculs de dynamique moléculaire, mesures expérimentales, constitution de bases de données).

L'outil numérique que nous avons retenu à partir des 3 critères énoncés précédemment est la méthode du champ de phase qui constitue une approche de la diffusion dans le cadre des systèmes multi-composants et multiphasique.

La section suivante est consacrée à la description de la méthode du champ de phase. En particulier, nous détaillons les « concepts » de cette méthode qui repose sur la description diffuse de l'interface à partir d'un ensemble de variables spatio-temporelles. Nous présentons les modèles phénoménologiques les plus couramment utilisés et enfin nous précisons les paramètres d'une modélisation par la méthode du champ de phase.

2.2 La méthode du champ de phase

2.2.1 Description générale

La méthode du champ de phase a connu un développement important au cours des 2-3 décennies passées pour décrire l'évolution de microstructures complexes lors de transformations de phases (croissance de précipités dans une matrice, décomposition spinodale, croissance dendritique, transition de phase solide-solide, dynamique des dislocations, ...) [54–58].

Macroscopiquement, les interfaces séparant des phases α et β aux propriétés différentes apparaissent raides puisqu'elles sont d'épaisseur nulle : les propriétés physiques ϕ de chacune des phases présentent ainsi une discontinuité à cette interface comme représenté schématiquement à la Figure 2.1a. A l'échelle microscopique, l'interface entre deux domaines peut présenter un caractère diffus. C'est notamment le cas des interfaces liquide-liquide qui apparaissent comme une zone de transition entre deux phases liquides α et β d'épaisseur non nulle (quelques rangées atomiques).

L'interface peut être dotée d'un caractère diffus à cette échelle et les propriétés physiques du système varient ainsi de manière continue d'une phase à l'autre (Figure 2.1b).

C'est dans ce cadre qu'intervient la méthode du champ de phase puisque cette dernière s'appuie sur une description diffuse de l'interface en introduisant un ensemble de variables $\phi(\vec{r}, t)$, couramment appelé paramètre d'ordre, pour décrire l'état local du système. Cette approche fait ainsi apparaître une nouvelle échelle de longueur : l'épaisseur de l'interface diffuse entre deux domaines α et β .

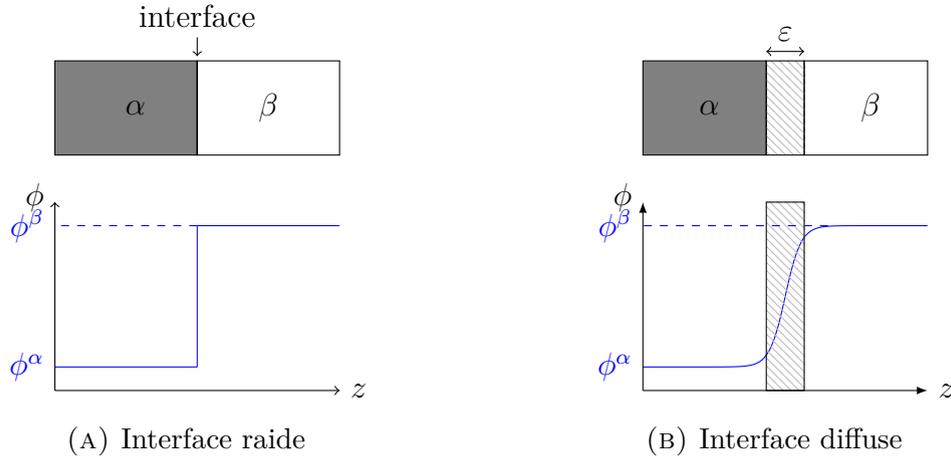


FIGURE 2.1 : Interface raide vs. interface diffuse

La localisation de l'interface est alors implicite dans la méthode du champ de phase puisque les valeurs prises par les paramètres d'ordre suffisent à déterminer sa position précise.

Le concept d'interface diffuse a été initialement introduit par *Van der Waals* dans son étude de la transition liquide-vapeur [59].

La notion de paramètre d'ordre a été introduite par *Landau* dans sa théorie phénoménologie des transitions de phase ordre-désordre qui se produisent à une température critique T_c . Pour caractériser cette transition entre un état ordonné (à basse température) et une phase désordonnée (à haute température) *Landau* a introduit une variable supplémentaire, le paramètre d'ordre, valant 0 dans la phase désordonnée et prenant une valeur non nulle dans la phase ordonnée.

L'idée de cette théorie a été de développer l'énergie libre en fonction du paramètre d'ordre au voisinage de la transition de phase :

$$F(\phi, T) = F_0 + A(T)\phi + B(T)\phi^2 + C(T)\phi^3 + \dots \quad (2.4)$$

F_0 étant l'énergie libre de la phase désordonnée à haute température. L'état d'équilibre du système correspond à l'atteinte d'un minimum du potentiel thermodynamique $F(\phi, T)$. En particulier, à $T > T_c$, l'énergie libre du système doit présenter un seul minimum en $\phi=0$, alors qu'en dessous de la température critique le système doit présenter un minimum d'énergie libre pour une valeur de ϕ non nulle. Le choix standard pour le potentiel thermodynamique $F(\phi, T)$ dans le cas d'un paramètre d'ordre scalaire avec symétrie est

un potentiel développé à l'ordre 4 de la forme

$$F(\phi, T) = F_0 + a(T - T_c)\phi^2 + c\phi^4 \quad a, c > 0 \quad (2.5)$$

La forme de ce potentiel est représentée à la Figure 2.2.

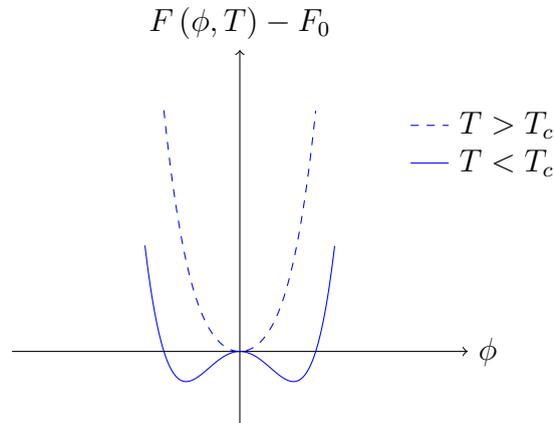


FIGURE 2.2 : Energie libre $F(\phi, T) - F_0$ pour $T > T_c$ et $T < T_c$

On qualifie l'approche phénoménologique de *Landau* de champ moyen : les variations spatiales du paramètre d'ordre ne sont pas prises en compte, la valeur du paramètre d'ordre ϕ est une valeur moyenne obtenue sur l'ensemble des configurations spatiales.

En 1937, *Ginzburg et Landau* ont proposé une approche phénoménologique pour décrire l'énergie libre d'un système présentant des inhomogénéités spatiales du paramètre d'ordre ϕ à partir d'une fonctionnelle \mathbb{F} de la forme

$$\mathbb{F}[\phi] = \int_V f(\phi, T) + \frac{\kappa}{2} \|\nabla\phi\|^2 dV \quad (2.6)$$

avec $f(\phi, T)$ la densité d'énergie libre exprimée en $\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$.

Les inhomogénéités spatiales sont prises en compte au plus bas ordre par le terme de gradient carré qui traduit la pénalisation énergétique de la formation d'une interface. Cette fonctionnelle d'énergie libre est appelée fonctionnelle de *Ginzburg-Landau* et elle est qualifiée de théorie de champ moyen inhomogène. En effet, les fluctuations du paramètre d'ordre sur une longueur de corrélation inférieure à l'échelle spatiale sur laquelle se produisent les fluctuations $\|\nabla\phi\|^2$ du paramètre d'ordre ϕ ne sont pas prises en compte. Cette fonctionnelle présente un caractère mésoscopique puisque la variable de champ de phase ϕ résulte d'une moyenne locale sur l'ensemble des configurations microscopiques (par une opération de *coarse-graining*) et conduit à un modèle où l'interface est diffuse à

cette échelle dite « mésoscopique ». Pour plus de détails sur ces aspects, le lecteur peut se référer à la thèse de Q. Bronchart [60] sur les fondements mésoscopiques des méthodes du champ de phase.

Dans leur travaux [61, 62], *Cahn et Hilliard* ont proposé la fonctionnelle de *Ginzburg-Landau* où le paramètre d'ordre est la composition locale c en élément B d'un alliage binaire A-B :

$$\mathbb{F}[c] = \int_V f(c, T) + \frac{1}{2} \kappa \|\nabla c\|^2 dV \quad (2.7)$$

Cette fonctionnelle est obtenue, en considérant de faibles variations de la composition c , à partir d'un développement de Taylor autour d'une composition moyenne et en ne prenant que le terme $\|\nabla c\|^2$ pour les dérivées spatiales de la concentration.

Ces travaux ont jeté les bases sur lesquelles la méthode du champ de phase s'appuie : la notion de paramètre d'ordre, le caractère diffus de l'interface et la représentation du système au travers d'une fonctionnelle d'énergie libre.

Dans la partie suivante, nous présenterons tout d'abord la classification des paramètres d'ordre, puis nous nous attacherons à décrire la généralisation de la fonctionnelle d'énergie libre de *Ginzburg-Landau* à un ensemble de N paramètres d'ordre.

Enfin, pour rendre compte de l'évolution temporelle de ces paramètres d'ordre, nous aborderons les modèles cinétiques phénoménologiques obtenus à partir de cette fonctionnelle et construits sur des arguments thermodynamiques.

2.2.2 Les modèles phénoménologiques

2.2.2.1 La fonctionnelle de *Ginzburg-Landau* généralisée

Dans ce formalisme du champ de phase, on distingue les paramètres d'ordre qui représentent une quantité physique conservée de ceux qui ne présentent pas de caractère conservé.

Les paramètres d'ordre conservés sont des variables relatives à la composition locale du système et qui obéissent à une loi de conservation de la forme

$$\frac{\partial \phi}{\partial t}(\vec{r}, t) = -\nabla \cdot J \quad (2.8)$$

où J désigne le flux de diffusion associé à la variable de composition ϕ .

Pour décrire la composition du système, le paramètre d'ordre pertinent est la fraction molaire ou la concentration des éléments d'un tel système.

Les paramètres d'ordre non conservés quant à eux n'obéissent pas à cette contrainte de conservation (équation (2.8)). De tels paramètres d'ordre peuvent jouer le rôle d'indicatrices de phases puisqu'ils permettent de localiser en un point de l'espace la phase présente. Dans la littérature, ces paramètres sont couramment appelés champs de phase. Ce concept a été initialement introduit par *Langer* [63]. Le champ de phase prend des valeurs bien définies dans chacune des phases et varie de manière continue entre ces deux valeurs dans la zone de l'interface.

Par exemple, dans le cadre de la solidification [64, 65], un champ de phase ϕ est introduit pour décrire la nature de la phase thermodynamique présente. Le plus souvent cette indicatrice ϕ est définie comme suit :

$$\phi = \begin{cases} -1 & \text{dans le liquide} \\ 1 & \text{dans le solide} \end{cases} \quad (2.9)$$

et dans la zone de l'interface diffuse

$$-1 < \phi < 1 \quad (2.10)$$

Pour construire une modélisation par une approche champ de phase, la première étape consiste à définir un ensemble minimum de paramètres d'ordre (conservés et non conservés) permettant de décrire l'état local du système.

Une fois ces paramètres déterminés, il convient de décrire l'énergie libre du système au moyen d'une fonctionnelle d'énergie libre de *Ginzburg-Landau*.

Ici nous présentons la généralisation de la fonctionnelle de *Ginzburg-Landau* (équation (2.6)). Pour cela, nous considérons un système multi-composant constitué de n éléments. La description locale d'un tel système implique le choix de N paramètres d'ordre qui peuvent être de nature conservée ou non.

On désigne alors par N_c le nombre de variables conservées nécessaires pour décrire la

composition locale du système. Puisque le système est fermé, nous avons

$$\sum_{i=1}^n \phi_i = 1 \quad \Longrightarrow \quad \phi_n = 1 - \sum_{i=1}^{n-1} \phi_i \quad (2.11)$$

Ainsi, $(n - 1)$ variables de composition sont indépendantes, et le nombre de variables requises pour définir la composition locale du système est $N_c = n - 1$.

Ensuite, l'état local du système est également décrit par $(N - N_c)$ variables non conservées qui peuvent par exemple être associées à :

- des indicatrices de phases ;
- une grandeur physique nécessaire pour caractériser par exemple les transformations de phase solide-solide. Dans [66], une revue des approches de modélisation de la transformation martensitique par une méthode de champ de phase est donnée. Au cours de cette transformation se produit un changement de structure cristallographique qui s'accompagne d'une déformation du réseau cristallin. Les paramètres d'ordre sont notamment associés aux orientations cristallographiques et aux composantes du tenseur de déformation.

A partir de là, on définit la densité d'énergie libre homogène \tilde{f} (en $\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$) telle que

$$\tilde{f}(\phi_1, \dots, \phi_{N_c}, \phi_{N_c+1}, \dots, \phi_N) = f\left(\phi_1, \dots, \phi_{N_c}, \phi_n = 1 - \sum_{i=1}^{N_c} \phi_i, \phi_{N_c+1}, \dots, \phi_N\right) \quad (2.12)$$

Cette densité d'énergie libre s'obtient par le rapport de l'énergie libre molaire sur le volume molaire. Dans notre dérivation, ce volume molaire sera supposé constant. Cette hypothèse est souvent faite dans les modèles de *Cahn-Hilliard*. Néanmoins, bien que plus compliquée, la dérivation lorsque le volume molaire n'est pas constant est possible [67, 68].

La fonctionnelle de *Ginzburg-Landau* \mathbb{F} du système est de la forme [69] :

$$\mathbb{F}[\phi_1, \dots, \phi_N] = \int_V \tilde{f}(\phi_1, \dots, \phi_{N_c}, \dots, \phi_N) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \kappa_{i,j} \nabla \phi_i \cdot \nabla \phi_j \, dV \quad (2.13)$$

Cette fonctionnelle présente deux contributions :

- la densité d'énergie libre \tilde{f} fonction des valeurs locales des variables de composition $\phi_{i \in \llbracket 1, N_c \rrbracket}$ et des paramètres d'ordre non conservés $\phi_{i \in \llbracket N_c+1, N \rrbracket}$. Cette densité d'énergie

libre traduit les conditions d'équilibre et de coexistence de phases. En particulier, pour deux phases α et β en coexistence, la condition d'équilibre thermodynamique est donnée par

$$\begin{cases} \tilde{f}^{\alpha,eq} - \sum_{i=1}^{N_c} \tilde{\mu}_i^{eq} \phi_i^{\alpha,eq} = \tilde{f}^{\beta,eq} - \sum_{i=1}^{N_c} \tilde{\mu}_i^{eq} \phi_i^{\beta,eq} \\ \left. \frac{\partial \tilde{f}}{\partial \phi_i} \right|_{\phi_i^{\alpha,eq}} = \left. \frac{\partial \tilde{f}}{\partial \phi_i} \right|_{\phi_i^{\beta,eq}} = \tilde{\mu}_i^{eq} \end{cases} \quad (2.14)$$

$\tilde{f}^{\alpha,eq}$ et $\tilde{f}^{\beta,eq}$ désignent respectivement la densité d'énergie libre de la phase α et de la phase β aux valeurs locales respectives $\phi_i^{\alpha,eq}$ et $\phi_i^{\beta,eq}$.

$\tilde{\mu}_i^{eq}$ désigne le potentiel de diffusion (en $\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$) de l'élément i à l'équilibre, il est donné par

$$\tilde{\mu}_i^{eq} = \frac{1}{V_m} \hat{\mu}_i^{eq} \quad (2.15)$$

$$\hat{\mu}_i^{eq} = \mu_i^{eq} - \mu_n^{eq} \quad (2.16)$$

où V_m désigne le volume molaire, μ_i^{eq} et μ_n^{eq} sont respectivement les potentiels chimiques (en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) des éléments i et n . Le potentiel chimique μ_i de l'élément i est défini par

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{N_{j \neq i}}, \quad F = V_m f \quad (2.17)$$

- le terme $\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \kappa_{i,j} \nabla \phi_i \cdot \nabla \phi_j$ est la contribution des inhomogénéités spatiales à l'énergie libre du système. Ce terme apporte une contribution positive à l'énergie libre puisque la création d'une interface « coûte » de l'énergie au système. Les coefficients de gradients $\kappa_{i,j}$ rendent compte de la pénalisation des termes de gradients dans la zone d'interface du point de vue énergétique.

Il faut discuter un peu plus en détails la signification physique de ces coefficients de gradients et la manière de les obtenir qui dépendra de l'échelle spatiale du problème étudié. Pour cela on se place à deux échelles très différentes.

Par exemple, à une échelle microscopique, ces coefficients vont résulter des interactions qui interviennent à cette échelle. Cette origine microscopique est notamment discuté dans [70] où les auteurs, à partir d'une description de champ moyen du modèle d'Ising, établissent explicitement une relation entre le coefficient de gradient et l'énergie d'interaction microscopique.

A une échelle macroscopique, les coefficients de gradients vont s'obtenir à partir des

propriétés macroscopiques de l'interface, en particulier la tension de surface σ et l'épaisseur d'interface ε (voir par exemple [54, 71–73]).

Nous avons présenté ici la forme généralisée de la fonctionnelle de *Ginzburg-Landau* pour rendre compte des inhomogénéités spatiales sur l'énergie libre du système. Ce système étant amené à évoluer au cours du temps pour réduire son énergie libre, les variations temporelles des paramètres d'ordre doivent donc être décrites par le biais de modèles cinétiques.

Ce point fait l'objet de la partie suivante où seront décrits les modèles cinétiques phénoménologiques pour les paramètres d'ordre conservés et non conservés.

2.2.2.2 Modèles cinétiques

Les modèles phénoménologiques pour décrire les évolutions spatio-temporelles des paramètres d'ordre $\phi(\vec{r}, t)$ mettent en jeu un système d'équations différentielles aux dérivées partielles obtenus à partir d'une approche variationnelle.

L'énergie libre de Gibbs (resp. de Helmholtz) constitue le potentiel thermodynamique pertinent pour décrire les transitions de phases à température constante et pression constante (resp. volume constant) .

Le système évolue de telle manière à réduire son énergie libre de Gibbs ou de Helmholtz pour atteindre un minimum à l'équilibre thermodynamique. Ces modèles phénoménologiques doivent donc prendre en compte que l'énergie libre \mathbb{F} du système doit décroître au cours du temps pour atteindre un minimum à l'équilibre thermodynamique :

$$\frac{d\mathbb{F}}{dt} \leq 0 \quad (2.18)$$

Cas d'un paramètre conservé

L'évolution d'un paramètre conservé $\phi_{i \in [1, N_c]}$ est régie par une équation de conservation de la forme

$$\frac{\partial \phi_i(\vec{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot J_i = 0 \quad (2.19)$$

J_i est le flux de diffusion chimique relatif à la variable locale de composition ϕ_i . La thermodynamique des systèmes hors-équilibre [74] s'appuie sur la théorie macroscopique des phénomènes irréversibles développée par *Onsager* en 1931 [75] qui postule un couplage

linéaire entre les forces thermodynamiques F_j et les flux J_i :

$$J_i = \sum_j \Omega_{i,j} F_j \quad (2.20)$$

où $\Omega_{i,j}$ est un coefficient phénoménologique qui caractérise la réponse linéaire du système à la force F_j . Les coefficients $\Omega_{i,j}$ et $\Omega_{j,i}$ sont soumis à la relation de réciprocité de *Onsager* :

$$\Omega_{i,j} = \Omega_{j,i} \quad (2.21)$$

Pour le paramètre conservé ϕ_i , la force motrice d'évolution est la réduction de son énergie libre, le flux J_i s'exprime alors d'après (2.20) comme

$$J_i = - \sum_{j=1}^{N_c} \mathcal{M}_{i,j} \nabla \left(\frac{\delta \mathbb{F}}{\delta \phi_j} \right) \quad (2.22)$$

où $\frac{\delta \mathbb{F}}{\delta \phi_j}$ est la dérivée variationnelle de l'énergie libre \mathbb{F} par rapport à la variable de composition ϕ_j , qui s'identifie au potentiel de diffusion de l'élément j :

$$\tilde{\mu}_j = \frac{\delta \mathbb{F}}{\delta \phi_j} = \left(\frac{\partial \tilde{f}}{\partial \phi_j} \right)_{\phi_{l \neq j}} - \sum_{l=1}^N \kappa_{j,l} \nabla^2 \phi_l \quad (2.23)$$

A cette dérivation sont associées des conditions aux limites de Neumann homogènes pour la variable ϕ_j . En combinant les équations (2.19) et (2.22), on obtient :

$$\frac{\partial \phi_i(\vec{r}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\sum_{j=1}^{N_c} \mathcal{M}_{i,j} \nabla \left(\frac{\delta \mathbb{F}}{\delta \phi_j} \right) \right) \quad (2.24)$$

Les conditions aux bords pour le potentiel de diffusion $\tilde{\mu}_j$ sont du type Neumann homogènes : il n'y a pas de flux de diffusion aux bords du domaine et le système est fermé au sens de la contrainte de conservation

$$\frac{d}{dt} \left(\int_V \phi_i(\vec{r}, t) dV \right) = 0 \quad (2.25)$$

$\mathcal{M}_{i,j}$ est un paramètre cinétique pouvant dépendre des valeurs locales des paramètres d'ordre conservés $\phi_{i \in [1, N_c]}$. Nous discuterons en section 2.3.2.2 la manière d'obtenir

ces paramètres cinétiques dans le cadre du formalisme DICTRA de la diffusion multi-composants.

Pour un système binaire décrit par un seul paramètre d'ordre conservé ϕ , l'équation (2.24) est l'équation de *Cahn-Hilliard* [76]. Dans la littérature cette équation est également connue sous le nom de *modèle B* [77].

En régime stationnaire

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} = 0 \quad (2.26)$$

et le système atteint un minimum d'énergie libre tel que

$$\frac{\delta \mathbb{F}}{\delta \phi_j} = \tilde{\mu}_j^{eq} \quad (2.27)$$

Cas d'un paramètre non conservé

Pour un paramètre d'ordre non conservé $\phi_{i \in \llbracket N_c+1, N \rrbracket}$, son évolution n'est pas régie par une contrainte de conservation, et l'évolution du paramètre d'ordre est couramment décrite par

$$\frac{\partial \phi_i(\vec{r}, t)}{\partial t} = - \sum_{j=N_c+1}^N \mathcal{L}_{i,j} \left(\frac{\delta \mathbb{F}}{\delta \phi_j} \right) \quad (2.28)$$

$\mathcal{L}_{i,j}$ est un paramètre cinétique associé à une échelle temporelle de relaxation du système. L'équation (2.28) est l'équation d'Allen-Cahn [78], également connue sous le nom de *modèle A* [77]. Cette équation n'est rien d'autre qu'une équation de relaxation vers un état d'équilibre correspondant à

$$\frac{\delta \mathbb{F}}{\delta \phi_j} = 0 \quad , \quad j \in \llbracket N_c+1, N \rrbracket \quad (2.29)$$

Ici nous avons décrit les modèles phénoménologiques les plus utilisés à partir de la définition d'une fonctionnelle d'énergie libre \mathbb{F} . Cela implique notamment que les transformations de phases étudiées s'effectuent à température constante. Lorsque la température est assujettie à des variations, l'énergie libre (de Gibbs ou de Helmholtz) n'est

plus le potentiel thermodynamique pertinent pour décrire la transformation de phase, il faut alors avoir recours à l'entropie. Un cadre général est présenté dans [79] pour décrire les transformations de phases en condition isotherme et anisotherme. Ce formalisme a également été repris par [54]. La fonctionnelle d'entropie y est décrite ainsi que les modèles cinétiques qui en découlent.

Dans ce qui suit, nous resterons dans le cadre de transformations de phase à température constante puisque le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans ce cadre. Le raisonnement que nous tiendrons par la suite n'est pas restrictif et pourra être étendu à des situations où le système n'est plus en condition isotherme. Nous discuterons ce point de modélisation dans le cadre des perspectives de travail de la thèse présentée dans ce manuscrit.

Par ailleurs, pour l'ensemble des développements réalisés, nous nous sommes placés dans des conditions isobares, et le potentiel thermodynamique pertinent est alors l'énergie libre de Gibbs G . La fonctionnelle de *Ginzburg-Landau* pour les divers systèmes physico-chimiques sera donc construite à partir de ce potentiel thermodynamique.

Il nous faut également discuter du potentiel thermodynamique en vu du couplage avec l'hydrodynamique. La convection naturelle dans un bain de corium peut être simulée de manière satisfaisante avec l'approximation de *Boussinesq* (voir par exemple [30]). La densité est alors supposée constante dans les équations de l'hydrodynamique excepté dans le terme gravitaire de l'équation de conservation de la quantité de mouvement, autrement dit les forces de compression sont négligées hormis dans le terme de flottabilité. Dans le cadre de cette approximation, le potentiel thermodynamique pertinent est l'énergie libre de Gibbs G comme discuté dans [80]. Les développements présentés dans ce manuscrit pourront donc être directement utilisés pour un couplage avec l'hydrodynamique, ce couplage sera en particulier discuté dans le chapitre des perspectives à ce travail de thèse.

Après avoir présenté les modèles phénoménologiques qui décrivent la dynamique des paramètres d'ordre conservés et non conservés, nous allons justifier de la pertinence de cet outil numérique au regard des critères fixés par notre modélisation de la cinétique de stratification d'un bain de corium oxyde-métal.

2.2.2.3 Pertinence de la méthode du champ de phase pour la modélisation « fine » du comportement d'un bain de corium

Dans cette partie, nous allons, à partir d'une revue des domaines d'applications de la méthode du champ de phase qui ne se veut pas exhaustive, souligner la pertinence de cet outil pour la modélisation détaillée du comportement du bain de corium.

Une des données d'entrée d'une modélisation par champ de phase est la densité d'énergie libre « homogène » décrivant les équilibres de phases dans un système multi-composants.

La méthode CALPHAD constitue un outil pertinent pour la description de l'énergie libre de Gibbs de ce type de système. L'intégration de cette donnée thermodynamique dans une modélisation par champ de phase a fait l'objet de travaux récents. En particulier, le travail de [81] sur la solidification de superalliages a initié le couplage numérique entre la description thermodynamique du système par une approche CALPHAD avec le modèle proposé par [82] pour l'extension aux problèmes multiphasiques dans les alliages multi-composants. Cela a également été discuté dans [83, 84] pour la solidification d'alliage multi-composants, par [85] pour la séparation des phases liquides dans le système binaire Bi-Zn ou encore par [86] dans leur modélisation mésoscopique de la stabilité des phases liquides et solides dans le système ternaire U-O-Zr.

Du point de vue logiciel, ce couplage est permis par le développement d'interfaces informatiques permettant de coupler ces différents outils. Par exemple, le code MICRESS (MICROstructure Evolution Simulation Software) [87] basé sur le modèle de champ multiphasique de [82] est couplé avec le code THERMOCALC [88, 89] qui permet le calcul des diagrammes de phases ainsi que les équilibres thermodynamiques des systèmes multi-composants. Le formalisme de la méthode du champ de phase permet ainsi de s'appuyer sur une description thermodynamique des systèmes complexes par une approche CALPHAD.

L'approche du champ de phase trouve également des applications dans la description de fluides multiphasiques. En la matière, on peut citer l'article d'*Anderson*, de *McFadden* et de *Wheeler* [90] sur la revue des modèles à interface diffuse et de leurs applications en hydrodynamique.

Les auteurs ont proposé dans [91] un modèle de champ de phase pour la solidification en y incluant la convection de la phase liquide.

La question primordiale qui se pose dans ces modèles à interface diffuse est la prise en compte de la tension interfaciale. Cette dernière, pour des interfaces diffuse, n'est plus donnée par la loi de *Laplace-Young*. Cette tension interfaciale est alors prise en compte dans l'équation bilan de la quantité de mouvement par une force volumique. Ce point est discuté dans le papier de revue générale de *Kim* [92] où des modèles de tension de surface sont donnés.

Dans les applications de la méthode du champ de phase à la description de systèmes multiphasiques, on peut par exemple faire référence à [93] pour la prise en compte des mouvements hydrodynamiques dans le processus de séparation de phase entre deux liquides d'un système binaire. Le paramètre d'ordre est la composition locale de l'alliage binaire et il est fait l'hypothèse que le fluide est incompressible et que la densité est indépendante de cette composition locale.

Dans la thèse de C. Lapuerta [94] sur la problématique des échanges de masse et de chaleur entre une phase oxyde et métallique lors du passage de bulles de gaz au cours de l'interaction corium-béton, le formalisme du champ de phase a également été utilisé. Dans ce travail, un modèle de *Cahn-Hilliard* à 3 paramètres d'ordre représentant la concentration de chacune des phases (oxyde, métallique, gazeuse) a été développé. La consistance de ce modèle triphasique avec le modèle biphasique lorsque l'une des phases est absente (autrement dit une des 3 concentrations est nulle) a été étudiée mathématiquement. Les auteurs ont alors proposé une forme de la densité d'énergie libre « homogène » qui permet ainsi de satisfaire à cette contrainte. Dans ce travail, la mobilité est prise constante. Le système d'équations de *Cahn-Hilliard* est couplé à l'hydrodynamique à travers les équations de *Navier-Stokes* pour un écoulement anisotherme incompressible.

Dans la thèse de C. Introïni [95] relative à la modélisation des échanges de masse et de chaleur au cours de l'interaction corium-béton, un modèle de *Cahn-Hilliard* a été développé. En particulier, le système est décrit par 3 paramètres d'ordre $\phi_{i \in \llbracket 1,3 \rrbracket}$ qui correspondent respectivement à la phase gazeuse, au corium liquide et au béton fondu. Le modèle est qualifié de compositionnel : le couple $(\phi_1, (\phi_2 + \phi_3))$ décrit le système diphasique liquide-gaz et (ϕ_2, ϕ_3) décrit l'aspect compositionnel du liquide. Dans ce modèle, la densité d'énergie « homogène » a une forme analytique. Pour respecter la contrainte de consistance avec le système purement diphasique : un des deux constituants du liquide est absent (*i.e.* $\phi_2 = 0$ ou $\phi_3 = 0$) et le système purement compositionnel lorsque la phase gazeuse est absente (*i.e.* $\phi_1 = 0$), les auteurs proposent des formes des mobilités chimiques qui permettent alors de respecter ces deux contraintes. Enfin, le

système d'équations de *Cahn-Hilliard* est couplé avec les équations de *Navier-Stokes* pour la prise en compte de l'hydrodynamique.

Du point de vue de la résolution numérique du système d'équations *Cahn-Hilliard/Navier-Stokes*, on peut citer les travaux de [96] sur le couplage numérique entre une équation de *Cahn-Hilliard* advectif et l'équation de conservation de la quantité de mouvement.

La littérature existante met ainsi en évidence le couplage entre les équations dynamiques du champ de phase et les équations de *Navier-Stokes* pour des applications en hydrodynamique.

Le dernier critère de choix de notre outil numérique porte sur sa flexibilité vis-à-vis de paramètres physiques comme données d'entrée.

Dans la méthode du champ de phase, les coefficients de gradients sont généralement obtenus à partir de valeurs de tension de surface et d'épaisseur d'interface [54, 83] pour des profils stationnaires 1D.

Par ailleurs, les paramètres cinétiques qui caractérisent la réponse du système sont obtenus à partir de données cinétiques de la diffusion. Par exemple, dans l'équation de *Cahn-Hilliard*, les paramètres cinétiques de mobilité chimique $\mathcal{M}_{i,j}$, qui peuvent dépendre des valeurs locales de composition, sont obtenus à partir :

- des bases de données de mobilités atomiques [54, 97] M_k associées au code DICTRA (Diffusion-Controlled TRANSformation) [53] lorsque pour le système étudié ces données sont disponibles ;
- de données expérimentales de diffusion, et en particulier les coefficients de diffusion de traceurs D_k^* . On appelle traceur une espèce chimique diffusante en concentration suffisamment faible pour ne pas modifier la composition du système physico-chimique, et qui peut être de même nature chimique (auto-diffusion) ou de nature chimique différent (hétéro-diffusion) du système étudié. En l'absence d'effets isotopiques ces coefficients peuvent être assimilés aux coefficients d'auto-diffusion D_k ;
- les coefficients d'auto-diffusion D_k obtenus par des calculs de dynamique moléculaire.

Pour l'équation d'*Allen-Cahn*, le paramètre cinétique est associé à une échelle de temps de relaxation du système étudié, et dépend de la nature du paramètre d'ordre non conservé.

Cette revue de la littérature existante sur les méthodes de champ de phase et en particulier sur ses domaines d'application montre que le champ de phase constitue un

outil numérique pertinent pour notre problématique de la modélisation de la stratification d'un bain de corium oxyde-métal.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons orienter notre propos sur la description des données d'entrée nécessaires à la construction d'un modèle cinétique par une approche du type champ de phase.

Pour cela nous allons décrire l'information thermodynamique relative aux équilibres de phases basée sur l'approche CALPHAD. En particulier, pour décrire ces équilibres de phases, le potentiel thermodynamique pertinent est l'énergie libre de Gibbs puisque ces équilibres sont à température et pression constantes.

Enfin, nous nous intéresserons au calibrage des paramètres des modèles cinétiques, à savoir les coefficients de gradients et les paramètres cinétiques des équations de *Cahn-Hilliard* et d'*Allen-Cahn*.

2.3 Les données d'entrée d'une modélisation par la méthode du champ de phase

2.3.1 L'information thermodynamique relative aux équilibres de phases : la méthode CALPHAD

La méthode CALPHAD [48] est une technique semi-empirique de modélisation et de calcul des diagrammes de phases. Cette approche consiste à déterminer les énergies de Gibbs des différentes phases d'un système multi-composants. Cette énergie libre de Gibbs est alors décrite par un modèle mathématique qui dépend des variables d'état : composition, température, pression ainsi que d'un ensemble de coefficients ajustables. Ces paramètres sont déterminés à partir de données expérimentales (limite de solubilité, analyse calorimétrique, etc ...) et de résultats de calculs *ab initio* et éventuellement à partir de données prédites par des modèles empiriques. Les valeurs de ces paramètres ajustables sont alors obtenues par une procédure d'optimisation itérative [48] au cours de laquelle on cherche à reproduire au mieux les données expérimentales disponibles (diagrammes de phases, données thermodynamiques). Ces paramètres ajustables dépendent du modèle thermodynamique de la phase.

L'approche CALPHAD pour la constitution des bases de données thermodynamiques est illustrée à la Figure 2.3. Dans le cadre de cette approche la description des systèmes d'ordres élevés (à partir du système quaternaire) est en pratique obtenue à partir de l'extrapolation des systèmes d'ordre inférieur (systèmes binaires et ternaires). Ainsi, la description des systèmes d'ordre élevé ne fait intervenir qu'un faible nombre de paramètres ajustables supplémentaires par rapport aux systèmes binaires et ternaires.

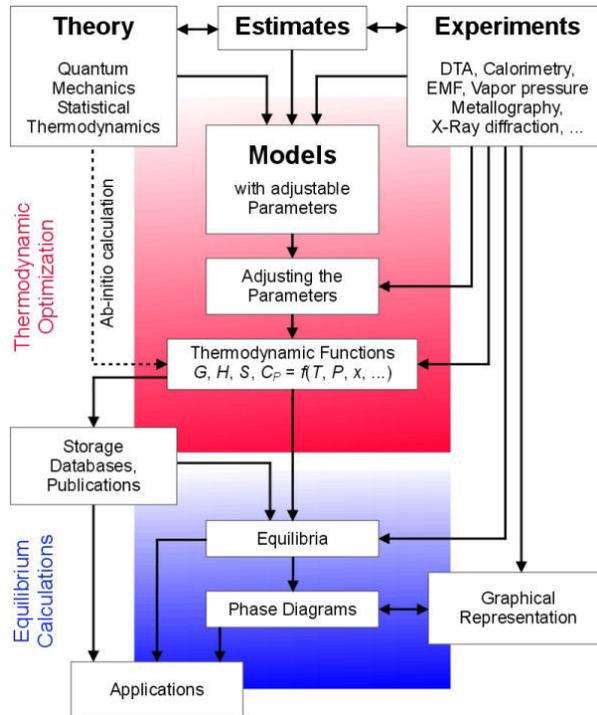


FIGURE 2.3 : La méthode CALPHAD (schéma extrait de [48])

L'énergie libre de Gibbs molaire G_M^α d'une phase α est décrite par

$$G_M^\alpha = {}^{ref}G_M^\alpha + {}^{id}G_M^\alpha + {}^{ex}G_M^\alpha + {}^{phy}G_M^\alpha \quad (2.30)$$

avec

- ${}^{ref}G_M^\alpha$ est l'énergie libre de référence relative à chacun des constituants pris séparément ;
- ${}^{id}G_M^\alpha$ la contribution idéale du mélange, c'est à dire en l'absence d'interaction au sein du système multi-composants, et plus précisément il s'agit de l'entropie de mélange ;

- $^{ex}G_M^\alpha$ le terme qui traduit la non-idéalité du mélange et prend ainsi en compte les interactions au sein du système multi-composants ;
- $^{phy}G_M^\alpha$ la contribution éventuelle des différentes propriétés physiques (par exemple les propriétés magnétiques) à l'énergie de Gibbs de la phase α du système.

Concernant notre système d'intérêt, le système U-O-Zr-acier, l'énergie libre molaire de la phase liquide est décrite par un modèle associé pour la base NUCLEA [18, 49] (décrit en section 2.3.1.1) et par un modèle du liquide ionique pour la base TAF-ID (Thermodynamics of Advanced Fuels-International Database) [51] (présenté en section 2.3.1.2).

Nous allons décrire ces modèles en termes d'expression de l'énergie libre de Gibbs de la phase liquide, et présenter les caractéristiques de ces modèles.

2.3.1.1 Le modèle associé de la base NUCLEA

Le modèle associé présente la particularité de prendre en compte les interactions à courte distance entre les éléments du système multi-composants. Par exemple deux éléments A et B peuvent interagir à courte distance pour former une espèce associée de la forme A_aB_b . Dans la suite du document, nous ferons la distinction entre la fraction molaire x_i de l'élément i et la fraction molaire y_j de l'espèce associée j . La fraction molaire de l'élément i est donnée par

$$x_i = \frac{\sum_j b_{i,j} y_j}{\sum_k \sum_j b_{k,j} y_j} \quad (2.31)$$

où $b_{i,j}$ est le facteur stœchiométrique de l'élément i dans l'espèce j .

L'énergie libre de Gibbs par mole d'espèces de la phase liquide est décrite par

$$G_M^{liq} = {}^{ref}G_M^{liq} + {}^{id}G_M^{liq} + {}^{ex}G_M^{liq} \quad (2.32)$$

L'énergie libre de référence est donnée par

$${}^{ref}G_M^{liq} = \sum_{i=1}^n y_i {}^0G_i \quad (2.33)$$

où 0G_i est l'énergie de Gibbs de formation de l'espèce associée i et n le nombre d'espèces associées du type A_aB_b .

2.3. Les données d'entrée d'une modélisation par la méthode du champ de phase

La contribution idéale ${}^{id}G_M^{liq}$ à l'énergie libre molaire de la phase liquide est :

$${}^{id}G_M^{liq} = RT \sum_{i=1}^n y_i \ln(y_i) \quad (2.34)$$

avec $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ la constante des gaz parfaits.

La contribution d'excès ${}^{ex}G_M^{liq}$ est :

$${}^{ex}G_M^{liq} = {}^{ex,bin}G_M^{liq} + {}^{ex,tern}G_M^{liq} + {}^{ex,high}G_M^{liq} \quad (2.35)$$

où ${}^{ex,bin}G_M^{liq}$ est la contribution du système binaire au terme d'excès

$${}^{ex,bin}G_M^{liq} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n y_i y_j L_{i,j} \quad (2.36)$$

$L_{i,j}$ est le paramètre d'interaction entre les espèces i et j , également appelé polynôme de Redlich-Kister :

$$L_{i,j} = \sum_{\nu=0}^k (y_i - y_j)^\nu \cdot {}^\nu L_{i,j} \quad (2.37)$$

où k est l'ordre le plus élevé du paramètre d'interaction $L_{i,j}$. Le paramètre ${}^\nu L_{i,j}$ peut éventuellement dépendre de la température.

La contribution du système ternaire ${}^{ex,tern}G_M^{liq}$ au terme d'excès est donnée par

$${}^{ex,tern}G_M^{liq} = \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j=i+1}^{n-1} \sum_{k=j+1}^n y_i y_j y_k L_{i,j,k} \quad (2.38)$$

$L_{i,j,k}$ est un paramètre d'interaction ternaire.

Si un paramètre d'interaction quaternaire est nécessaire pour décrire le système, ce dernier peut être obtenu par

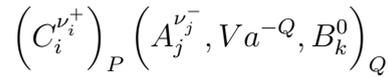
$${}^{ex,quat}G_M^{liq} = \sum_{i=1}^{n-3} \sum_{j=i+1}^{n-2} \sum_{k=j+1}^{n-1} \sum_{l=k+1}^n y_i y_j y_k y_l L_{i,j,k,l} \quad (2.39)$$

En pratique, la description des systèmes d'ordre supérieur est obtenue à partir d'une extrapolation de la description des systèmes binaires et ternaires.

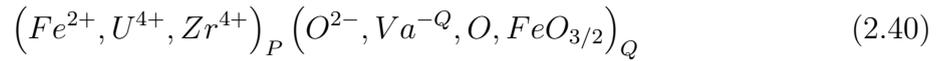
2.3.1.2 Le modèle du liquide ionique de la base TAF-ID

Dans la base de données thermodynamiques TAF-ID, la phase liquide est décrite par un modèle ionique à deux sous-réseaux [98, 99]. Ce modèle permet de décrire les liquides métalliques et oxydes.

Le premier sous-réseau contient les espèces cationiques $C_j^{\nu_j^+}$ alors que le second sous-réseau contient les espèces anioniques $A_j^{\nu_j^-}$, les espèces neutres B_k^0 et lacunes chargées Va^{-Q} introduites pour respecter l'électroneutralité du liquide.



A titre d'illustration, la phase liquide du système U-O-Zr-Fe (que nous considérons comme notre système physico-chimique d'intérêt pour la problématique de la stratification des phases liquides oxyde et métalliques) est décrite par le modèle à deux sous-réseaux suivant :



Revenons à la forme générale de ce modèle du liquide ionique. Le nombre de sites P et Q sur chaque sous réseau varie avec la composition :

$$P = \sum_j \nu_j y_{A_j} + Q y_{Va} \quad (2.41)$$

$$Q = \sum_i \nu_i y_{C_i} \quad (2.42)$$

avec ν_i et y_i désignant respectivement la charge et la fraction molaire de l'espèce i .

La fraction molaire x_{C_i} de l'élément C_i est donnée par

$$x_{C_i} = \frac{P y_{C_i}}{P + Q(1 - y_{Va})} \quad (2.43)$$

et la fraction molaire x_{D_i} de l'élément D_i associé aux espèces anioniques ou neutres sur la second sous-réseau est :

$$x_{D_i} = \frac{Q y_{D_i}}{P + Q(1 - y_{Va})} \quad (2.44)$$

L'expression de l'énergie libre molaire pour ce modèle ionique à deux sous-réseaux est

donnée par [48]

$$G_M^{liq} = {}^{ref}G_M^{liq} + {}^{id}G_M^{liq} + {}^{ex}G_M^{liq} \quad (2.45)$$

avec

$${}^{ref}G_M^{liq} = \sum_i \sum_j y_{C_i} y_{A_j} {}^0G_{C_i:A_j} + Q y_{V_a} \sum_i y_{C_i} {}^0G_{C_i} + Q \sum_k y_{B_k} {}^0G_{B_k} \quad (2.46)$$

$${}^{id}G_M^{liq} = RT \left[P \sum_i y_{C_i} \ln(y_{C_i}) + Q \left(\sum_j y_{A_j} \ln(y_{A_j}) + y_{V_a} \ln(y_{V_a}) + \sum_k y_{B_k} \ln(y_{B_k}) \right) \right] \quad (2.47)$$

$$\begin{aligned} {}^{ex}G_M^{liq} = & \sum_{i_1} \sum_{i_2} \sum_j y_{C_{i_1}} y_{C_{i_2}} y_{A_j} L_{C_{i_1}, C_{i_2}:A_j} + \sum_{i_1} \sum_{i_2} y_{C_{i_1}} y_{C_{i_2}} y_{V_a}^2 L_{C_{i_1}, C_{i_2}:V_a} \\ & + \sum_i \sum_{j_1} \sum_{j_2} y_{C_i} y_{A_{j_1}} y_{A_{j_2}} L_{C_i:A_{j_1}, A_{j_2}} + \sum_i \sum_j y_{C_i} y_{A_j} y_{V_a} L_{C_i:A_j, V_a} \\ & + \sum_i \sum_j \sum_k y_{C_i} y_{A_j} y_{B_k} L_{C_i:A_j, B_k} + \sum_i \sum_k y_{C_i} y_{B_k} y_{V_a} L_{y_{C_i}:V_a, B_k} \\ & + \sum_{k_1} \sum_{k_2} y_{B_{k_1}} y_{B_{k_2}} L_{B_{k_1}, B_{k_2}} \end{aligned} \quad (2.48)$$

où ${}^0G_{C_i:A_j}$ est l'énergie libre de Gibbs de formation de $(\nu_i + \nu_j)$ moles d'atomes du liquide $C_i A_j$, ${}^0G_{C_i}$ et ${}^0G_{B_i}$ désignent respectivement les énergies libre de Gibbs molaire de formation des liquides C_i et B_i .

Enfin, les paramètres L représentent les interactions entre les espèces dans chaque sous-réseau.

Nous avons présenté dans cette partie la description de l'énergie de Gibbs de la phase liquide dans les bases thermodynamiques NUCLEA et TAF-ID pour le système U-O-Zr-acier. Le modèle de la base NUCLEA fait intervenir la notion d'espèces associées résultant de la prise en compte d'interactions à courte distance entre les éléments du système. Dans la base TAF-ID, le modèle s'appuie sur une description de la phase liquide par un modèle du liquide ionique à deux sous réseaux et met en jeu des espèces cationiques, anioniques et neutres, ainsi que des lacunes chargées pour respecter l'électroneutralité.

Dans le cadre du travail de modélisation présenté dans ce manuscrit, nous avons utilisé la base de données thermodynamiques NUCLEA09 pour laquelle nous avons extrait les paramètres d'interaction $L_{i,j}$ du modèle associé. La perspective de calculs avec la base thermodynamique TAF-ID est évoquée dans le cadre de la conclusion générale et des perspectives associées à cette thèse.

2.3.2 Les paramètres d'une modélisation par champ de phase

Nous considérons ici pour notre raisonnement une description générale d'un système à partir de N paramètres d'ordre (N_c paramètres conservés et $(N - N_c)$ paramètres non conservés). La fonctionnelle \mathbb{F} de *Ginzburg-Landau* s'exprime comme suit

$$\mathbb{F}[\phi_1, \dots, \phi_N] = \int_V \tilde{f}(\phi_1, \dots, \phi_N) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \kappa_{i,j} \nabla \phi_i \cdot \nabla \phi_j \, dV \quad (2.49)$$

Les N_c paramètres d'ordre conservés sont relatifs à des variables locales de composition et leur évolution est régie par une équation de *Cahn-Hilliard* :

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\sum_{j=1}^{N_c} \mathcal{M}_{i,j} \nabla \tilde{\mu}_j \right) \quad (2.50)$$

$$\tilde{\mu}_j = \frac{\delta \mathbb{F}}{\delta \phi_j} = \left(\frac{\partial \tilde{f}}{\partial \phi_j} \right)_{\phi_l \neq j} - \sum_{l=1}^N \kappa_{j,l} \nabla^2 \phi_l \quad (2.51)$$

Il peut être nécessaire d'avoir recours à des variables non conservées pour décrire l'état local du système. Leur évolution obéit à une équation d'*Allen-Cahn* de la forme

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} = - \sum_{j=N_c+1}^N \mathcal{L}_{i,j} \left(\frac{\delta \mathbb{F}}{\delta \phi_j} \right) \quad (2.52)$$

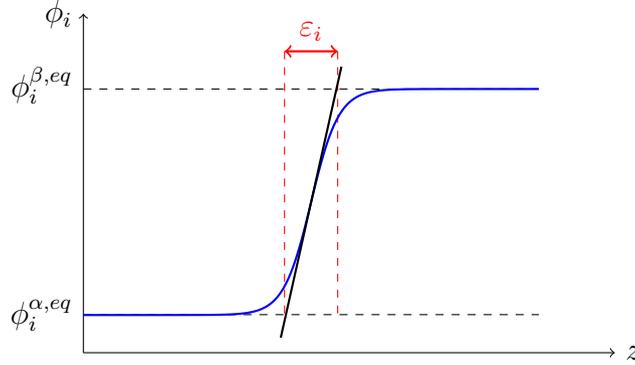
2.3.2.1 Les paramètres d'interface

Les variations spatiales des paramètres d'ordre contenues dans le terme $\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \kappa_{i,j} \nabla \phi_i \cdot \nabla \phi_j$ de la fonctionnelle d'énergie libre contribuent à la tension interfaciale σ et à l'épaisseur ε de l'interface entre les domaines α et β .

On considère ici une interface plane entre ces deux domaines. La Figure 2.4 représente de manière schématique le profil d'équilibre associé au paramètre d'ordre ϕ_i .

On rappelle que la condition de coexistence d'équilibre des phases α et β est

$$\tilde{f}^{\alpha,eq} - \sum_{i=1}^{N_c} \tilde{\mu}_i^{eq} \phi_i^{\alpha,eq} = \tilde{f}^{\beta,eq} - \sum_{i=1}^{N_c} \tilde{\mu}_i^{eq} \phi_i^{\beta,eq} \quad (2.53)$$


 FIGURE 2.4 : Interface plane et profil d'équilibre $\phi_i(z)$

Nous désignons respectivement par $\tilde{\mathbb{F}}$ et par $\tilde{\mathbb{F}}_{hom}$:

$$\tilde{\mathbb{F}} = \int_V \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \kappa_{i,j} \nabla \phi_i \cdot \nabla \phi_j + \tilde{f}(\phi_1, \dots, \phi_N) - \sum_{i=1}^{N_c} \tilde{\mu}_i^{eq} \phi_i \, dV \quad (2.54)$$

$$\tilde{\mathbb{F}}_{hom} = \int_V \tilde{f}^{\alpha,eq} - \sum_{i=1}^{N_c} \tilde{\mu}_i^{eq} \phi_i^{\alpha,eq} \, dV \quad (2.55)$$

La tension interfaciale σ représente l'excès d'énergie libre par unité de surface associée à la création d'une interface entre deux domaines α et β . Cette quantité d'interface correspond à la différence entre l'énergie libre totale $\tilde{\mathbb{F}}$ du système avec une interface entre les domaines α et β et l'énergie libre « homogène » $\tilde{\mathbb{F}}_{hom}$ (en l'absence d'une interface) par unité de surface [57] :

$$\sigma = \frac{\tilde{\mathbb{F}} - \tilde{\mathbb{F}}_{hom}}{S} \quad (2.56)$$

Dans notre discussion en section 2.2.2.3 nous avons mentionné que les coefficients de gradients sont, de manière générale, obtenus pour des profils 1D. Nous allons dans la suite de notre dérivation travailler dans ce cadre.

Pour un domaine spatial 1D de longueur L , la tension interfaciale est donnée par

$$\sigma = \int_0^L \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} \kappa_{i,j} \left(\frac{d\phi_i}{dz} \right) \left(\frac{d\phi_j}{dz} \right) + \tilde{f}(\phi_1, \dots, \phi_N) - \tilde{f}^{\alpha,eq} - \sum_{i=1}^{N_c} \tilde{\mu}_i^{eq} (\phi_i - \phi_i^{\alpha,eq}) \, dz \quad (2.57)$$

z est la coordonnée spatiale dans la direction normale à l'interface.

Les profils d'équilibre des paramètres d'ordre ϕ_i sont donnés par

$$\sum_{j=1}^N \kappa_{i,j} \frac{d^2 \phi_j}{dz^2} = \left(\frac{\partial \tilde{f}}{\partial \phi_i} \right)_{\phi_j \neq i} - \tilde{\mu}_i^{eq} \quad i \in \llbracket 1, N_c \rrbracket \quad (2.58)$$

$$\sum_{j=1}^N \kappa_{i,j} \frac{d^2 \phi_j}{dz^2} = \left(\frac{\partial \tilde{f}}{\partial \phi_i} \right)_{\phi_j \neq i} \quad i \in \llbracket N_{c+1}, N \rrbracket$$

On obtient, en multipliant les membres de gauche et de droite de l'équation du profil d'équilibre du paramètre d'ordre ϕ_i (équation (2.58)) par $\frac{d\phi_i}{dz}$, et en sommant sur l'ensemble des équations pour les paramètres d'ordre ϕ_i :

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \kappa_{i,j} \left(\frac{d\phi_i}{dz} \right) \left(\frac{d^2 \phi_j}{dz^2} \right) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \tilde{f}}{\partial \phi_i} \right) \left(\frac{d\phi_i}{dz} \right) - \sum_{i=1}^{N_c} \tilde{\mu}_i^{eq} \frac{d\phi_i}{dz} \quad (2.59)$$

On intègre ensuite entre 0 et z les membres de droite et de gauche de l'équation (2.59), et on obtient :

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \kappa_{i,j} \left(\frac{d\phi_i}{dz} \right) \left(\frac{d\phi_j}{dz} \right) = \tilde{f}(\phi_1, \dots, \phi_N) - \tilde{f}^{\alpha, eq} - \sum_{i=1}^{N_c} \tilde{\mu}_i^{eq} (\phi_i - \phi_i^{\alpha, eq}) \quad (2.60)$$

Finalement, la tension interfaciale σ s'exprime comme

$$\sigma = \int_0^L \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \kappa_{i,j} \left(\frac{d\phi_i}{dz} \right) \left(\frac{d\phi_j}{dz} \right) dz \quad (2.61)$$

Désormais, discutons un peu plus précisément cette expression de la tension interfaciale. Pour mener notre discussion nous allons considérer un système décrit par un seul paramètre d'ordre ϕ . L'expression de la tension interfaciale σ (équation (2.61)) est donc

$$\sigma = \int_0^L \kappa \left(\frac{d\phi}{dz} \right)^2 dz \quad (2.62)$$

Il nous faut exprimer analytiquement la quantité $\left(\frac{d\phi}{dz} \right)$. Le profil du paramètre d'ordre ϕ

en régime stationnaire est donné par l'équation d'équilibre suivante :

$$\kappa \frac{d^2\phi}{dz^2} = \frac{d\tilde{f}}{d\phi} - \tilde{\mu}^{eq} \quad (2.63)$$

En multipliant chaque membre de l'équation (2.63) par $\frac{d\phi}{dz}$, nous obtenons

$$\kappa \left(\frac{d\phi}{dz} \right) \left(\frac{d^2\phi}{dz^2} \right) = \left(\frac{d\tilde{f}}{d\phi} \right) \left(\frac{d\phi}{dz} \right) - \tilde{\mu}^{eq} \left(\frac{d\phi}{dz} \right) \quad (2.64)$$

En intégrant l'équation (2.64) entre 0 et la position z , et en prenant la racine carré du résultat de l'intégration, nous obtenons

$$\frac{d\phi}{dz} = \sqrt{\frac{2}{\kappa} \sqrt{\tilde{f} - \tilde{\mu}^{eq}\phi - (\tilde{f}^{\alpha,eq} - \tilde{\mu}^{eq}\phi^{\alpha,eq})}} \quad (2.65)$$

La tension interfaciale (équation (2.62)) s'exprime finalement comme

$$\sigma = \sqrt{2\kappa} \int_{\phi^{\alpha,eq}}^{\phi^{\beta,eq}} \sqrt{\tilde{f} - \tilde{\mu}^{eq}\phi - (\tilde{f}^{\alpha,eq} - \tilde{\mu}^{eq}\phi^{\alpha,eq})} d\phi \quad (2.66)$$

La Figure 2.5 présente de manière schématique la densité d'énergie libre \tilde{f} relative à la coexistence des phases α et β pour un système décrit par un seul paramètre d'ordre ϕ .

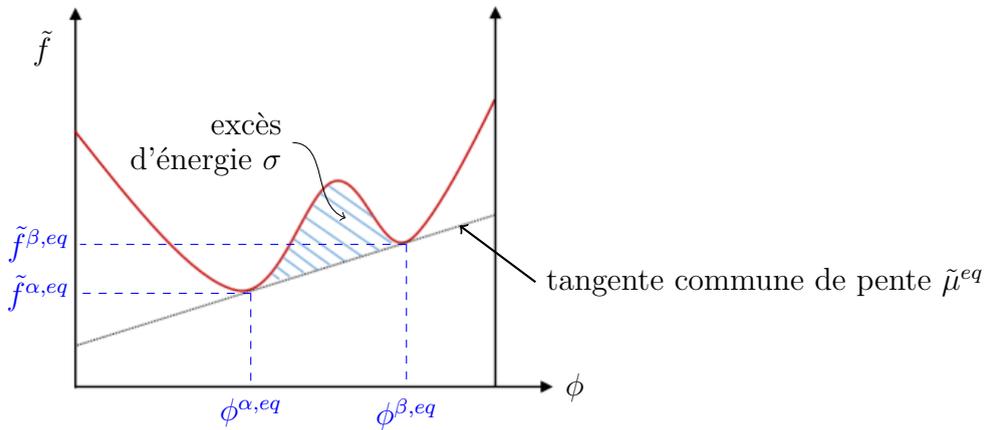


FIGURE 2.5 : Densité d'énergie libre « homogène » \tilde{f} et excès d'énergie libre à l'interface

Les compositions d'équilibre $\phi^{\alpha,eq}$ et $\phi^{\beta,eq}$ sont données par la construction de la double tangente dont la pente est égale au potentiel de diffusion à l'équilibre $\tilde{\mu}^{eq}$.

On peut illustrer l'expression analytique de la tension interfaciale (équation (2.66)) à l'aide du schéma de la Figure 2.5. En effet, l'excès d'énergie associé à l'interface s'interprète comme l'aire entre la densité d'énergie libre « homogène » \tilde{f} et la tangente commune qui donne les équilibres de phases.

A partir de l'équation (2.66), on peut déterminer la valeur du coefficient de gradient κ pour une valeur de la tension interfaciale σ entre les domaines α et β . En général dans la littérature les données disponibles sont les tensions de surface pour une interface liquide-gaz. Le modèle de *Girifalco* [35], permet d'évaluer la tension interfaciale σ entre un domaine α et β à partir des données de tension de surface respectives $\sigma_{\alpha/G}$ et $\sigma_{\beta/G}$ associées à une interface α/gaz et β/gaz :

$$\sigma = \sigma_{\alpha/G} + \sigma_{\beta/G} - 2\Phi \sqrt{\sigma_{\alpha/G} \sigma_{\beta/G}} \quad (2.67)$$

où Φ est un paramètre qui s'exprime à partir des volumes molaires $V_{m,\alpha}$ et $V_{m,\beta}$ des phases α et β :

$$\Phi = \frac{4(V_{m,\alpha})^{1/3} (V_{m,\beta})^{1/3}}{\left((V_{m,\alpha})^{1/3} + (V_{m,\beta})^{1/3}\right)^2} \quad (2.68)$$

Si le volume molaire est supposé constant, l'équation (2.67) devient alors

$$\sigma = \sigma_{\alpha/G} + \sigma_{\beta/G} - 2 \sqrt{\sigma_{\alpha/G} \sigma_{\beta/G}} \quad (2.69)$$

Ce modèle a fait l'objet de comparaisons avec des mesures expérimentales de tensions interfaciales pour des interfaces entre acier et laitier fondus [100] et pour des interfaces entre liquides organiques [101] : les résultats obtenus présentent un bon accord avec les données expérimentales.

Dans ce document, nous utiliserons une épaisseur ε_i de l'interface associée au profil $\phi_i(z)$ définie par

$$\varepsilon_i = \frac{\phi_i^{\beta,eq} - \phi_i^{\alpha,eq}}{\max\left(\frac{d\phi_i}{dz}\right)} \quad (2.70)$$

et comme illustré à la Figure 2.4.

En suivant le raisonnement précédent pour un système décrit par un seul paramètre

d'ordre ϕ , nous pouvons exprimer analytiquement l'épaisseur de l'interface ε . En effet, en remplaçant $\frac{d\phi}{dz}$ par son expression (équation (2.65)) nous obtenons

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{\kappa}{2}} \frac{\phi^{\beta,eq} - \phi^{\alpha,eq}}{\max\left(\sqrt{\tilde{f} - \tilde{\mu}^{eq}\phi - (\tilde{f}^{\alpha,eq} - \tilde{\mu}^{eq}\phi^{\alpha,eq})}\right)} \quad (2.71)$$

Nous pouvons dès à présent voir qu'une fois le coefficient de gradient κ fixé à partir de la tension interfaciale σ , l'épaisseur de l'interface ε sera alors complètement déterminée et sera de l'ordre du nanomètre, ce qui correspond à l'échelle spatiale des interactions atomiques. Ainsi, en l'état il nous est impossible de fixer indépendamment la tension interfaciale et l'épaisseur de l'interface.

Dans la modélisation proposée dans ce manuscrit, nous ne pouvons, au vu des échelles spatiales mises en jeu, modéliser une telle échelle de longueur pour l'épaisseur d'interface. En effet, pour notre système *i.e* le bain de corium en cuve, l'échelle des interfaces est donnée par les instabilités de *Rayleigh-Taylor* qui se développent à l'interface entre la phase oxyde et métallique. C'est justement à cette échelle de longueur que nous souhaitons travailler. L'épaisseur de l'interface, donnée d'entrée du modèle, devient alors un paramètre numérique fixé par le maillage de telle manière à résoudre ces instabilités.

Ainsi, afin de pouvoir fixer indépendamment l'épaisseur d'interface et la tension interfaciale, il nous faut un degré de liberté supplémentaire. Pour cela, il convient d'inclure à la densité d'énergie libre homogène un facteur multiplicatif supplémentaire (noté a ici) [54, 71–73]. Les expressions de la tension interfaciale σ et de l'épaisseur de l'interface ε (équations (2.66) et (2.71)) s'écrivent alors

$$\sigma = \sqrt{2a\kappa} \int_{\phi^{\alpha,eq}}^{\phi^{\beta,eq}} \sqrt{\tilde{f} - \tilde{\mu}^{eq}\phi - (\tilde{f}^{\alpha,eq} - \tilde{\mu}^{eq}\phi^{\alpha,eq})} d\phi \quad (2.72)$$

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{\kappa}{2a}} \frac{\phi^{\beta,eq} - \phi^{\alpha,eq}}{\max\left(\sqrt{\tilde{f} - \tilde{\mu}^{eq}\phi - (\tilde{f}^{\alpha,eq} - \tilde{\mu}^{eq}\phi^{\alpha,eq})}\right)} \quad (2.73)$$

Maintenant avec ce degré de liberté supplémentaire a , nous pouvons fixer indépendamment la tension interfaciale σ et l'épaisseur de l'interface ε .

Il faut néanmoins préciser que pour une description d'un système physique à partir de plusieurs paramètres d'ordre, il n'est plus possible d'exprimer analytiquement la tension interfaciale et l'épaisseur d'interface en fonction des coefficients de gradients et du paramètre

supplémentaire a inclus dans la densité d'énergie libre. Ce point sera discuté dans les prochains chapitres consacrés au développement des différentes modélisations effectuées dans le cadre de cette thèse.

2.3.2.2 Les paramètres cinétiques

De manière générale, une équation de conservation de la masse écrite pour la concentration c_i de l'élément i d'un système multi-composants constitué de n éléments est de la forme

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \tilde{J}_i \quad (2.74)$$

où \tilde{J}_i est le flux de diffusion dans le référentiel du réseau atomique.

Comme décrit précédemment, dans le cadre de la théorie de *Onsager*, le flux \tilde{J}_i s'exprime de façon linéaire à partir des forces thermodynamiques F_j . En condition isobare et isotherme, le flux \tilde{J}_i s'exprime comme

$$\tilde{J}_i = -\sum_{j=1}^n \tilde{\Omega}_{i,j} \nabla \mu_j \quad (2.75)$$

où $\tilde{\Omega}_{i,j}$ est un paramètre phénoménologique et la force thermodynamique à l'origine du processus de diffusion est le gradient $\nabla \mu_j$ du potentiel chimique μ_j .

Dans le cas où la force thermodynamique motrice de la diffusion est le gradient de concentration ∇c_j , le flux \tilde{J}_i s'exprime comme

$$\tilde{J}_i = -\sum_{j=1}^n \tilde{D}_{i,j} \nabla c_j \quad (2.76)$$

où $\tilde{D}_{i,j}$ est le paramètre de diffusion que l'on peut relier au paramètre $\tilde{\Omega}_{i,j}$ par

$$\tilde{D}_{i,j} = \sum_{k=1}^n \tilde{\Omega}_{i,k} \frac{\partial \mu_k}{\partial c_j} \quad (2.77)$$

Les expressions de ces flux (équations (2.75) et (2.76)) diffèrent par les forces thermodynamiques considérées et donc par les coefficients phénoménologiques.

Ces coefficients phénoménologiques sont reliés aux données cinétiques de diffusion chimique. Les deux sources d'informations sont d'une part les données de mobilités atomiques M_k contenues dans les bases de données associées à un code tel que DICTRA et construites selon un formalisme inspiré de l'approche CALPHAD [102]. Et d'autre part, lorsque

pour un système physico-chimique ces données ne sont pas disponibles, une autre source d'information est les coefficients d'auto-diffusion D_k . Ces coefficients peuvent être obtenus par des calculs de dynamique moléculaire ou identifiés, en l'absence d'effets isotopiques, aux coefficients de diffusion D_k^* des traceurs mesurés expérimentalement. Le coefficient d'auto-diffusion D_k est relié à la mobilité atomique par la relation d'*Einstein* :

$$D_k = RTM_k \quad (2.78)$$

Le coefficient phénoménologique $\tilde{\Omega}_{i,j}$ s'exprime en fonction de la mobilité atomique M_j par

$$\tilde{\Omega}_{i,j} = \begin{cases} \frac{x_i}{V_m} M_i & \text{si } i=j \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (2.79)$$

et à partir du coefficient d'auto-diffusion D_i de l'élément i en utilisant l'équation (2.78) :

$$\tilde{\Omega}_{i,i} = \frac{x_i}{V_m RT} D_i \quad (2.80)$$

Dans le référentiel du laboratoire (référentiel du formalisme DICTRA et des équations de *Cahn-Hilliard*), le flux de diffusion J_i s'exprime à partir du flux \tilde{J}_i dans le référentiel du réseau atomique comme

$$J_i = \tilde{J}_i - x_i \sum_{k=1}^n \tilde{J}_k \quad (2.81)$$

Le coefficient phénoménologique $\Omega_{i,j}$ relatif à ce flux de diffusion est donné par

$$\Omega_{i,j} = \sum_{k=1}^n [\delta_{k,i} - x_i] \tilde{\Omega}_{k,j} \quad (2.82)$$

$\delta_{k,i}$ est le symbole de Kronecker.

Le système étant fermé, il existe $(n - 1)$ forces thermodynamiques indépendantes qui sont les gradients de potentiels de diffusion notés $\nabla \hat{\mu}_i$. Le flux de diffusion J_i s'exprime comme

$$J_i = - \sum_{j=1}^{n-1} \Omega'_{i,j} \nabla \hat{\mu}_j \quad (2.83)$$

$\Omega'_{i,j}$ est un coefficient phénoménologique qui s'exprime en fonction de $\tilde{\Omega}_{k,l}$ par

$$\Omega'_{i,j} = \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n [\delta_{j,l} - x_j] [\delta_{k,i} - x_i] \tilde{\Omega}_{k,l} \quad (2.84)$$

Jusqu'à présent nous avons mené le raisonnement sur une équation d'évolution de la concentration c_i . Dans nos équations de *Cahn-Hilliard*, l'équation d'évolution porte sur la fraction molaire x_i , et nous identifions le paramètre de mobilité chimique $\mathcal{M}_{i,j}$ au coefficient phénoménologique $\Omega'_{i,j}$ par

$$\mathcal{M}_{i,j} = V_m^2 \Omega'_{i,j} \quad (2.85)$$

et en remplaçant $\Omega'_{i,j}$ par son expression nous obtenons l'expression suivante pour la mobilité chimique

$$\mathcal{M}_{i,j} = V_m \sum_{k=1}^n [\delta_{j,k} - x_j] [\delta_{k,i} - x_i] x_k M_k \quad (2.86)$$

Pour les systèmes physico-chimiques qui nous intéressent ici, nous n'avons pas à notre disposition de bases de données des mobilités atomiques. La mobilité chimique $\mathcal{M}_{i,j}$ est alors donnée par

$$\mathcal{M}_{i,j} = \frac{V_m}{RT} \sum_{k=1}^n [\delta_{j,k} - x_j] [\delta_{k,i} - x_i] x_k D_k \quad (2.87)$$

Pour une équation d'*Allen-Cahn*, le paramètre cinétique $\mathcal{L}_{i,j}$ dépend de la nature du paramètre d'ordre considéré. Par exemple, dans la modélisation de la solidification [65], le paramètre cinétique de l'équation d'*Allen-Cahn* est obtenu à partir d'un temps de relaxation. Dans [66], une revue des modèles de champ de phase associés à la transformation martensitique est présentée. Le paramètre d'ordre est une composante du tenseur de déformation plastique, et dans ce cas le paramètre cinétique caractérise la vitesse de déformation plastique.