

# Simulation à l'échelle mésoscopique des gels d'altération des verres nucléaires

*Mesoscopic scale simulation of alteration gels  
in nuclear glasses*

## Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n°579	Sciences Mécaniques et Énergétiques, Matériaux et Géosciences (SMEMaG)
Spécialité de doctorat Graduate School	Sciences des Matériaux Université Paris-Saclay GS Sciences de l'ingénierie et des systèmes
Référent	CentraleSupélec

Thèse préparée dans l'unité de recherche  
CEA/STMF – Service de Thermohydraulique et de Mécanique des Fluides,  
sous la direction de **Alain CARTALADE**, Directeur de recherche

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 28 avril 2025, par

**Téo Boutin**

### Composition du jury

<b>Virginie Marry</b> Professeure des universités, Sorbonne Université	Présidente du Jury
<b>Helena Zapolsky</b> Professeure des universités, Université de Rouen-Normandie	Rapporteuse & Examinatrice
<b>Franck Pigeonneau</b> Directeur de recherche, Mines ParisTech	Rapporteur & Examinateur
<b>Thomas Philippe</b> Chargé de recherche, CNRS, École Polytechnique	Examinateur
<b>Jean-Marc Delaye</b> Directeur de recherche, CEA Marcoule (DES/ISEC/DPME/SEME/LEMC)	Examinateur

**Titre:** Simulation à l'échelle mésoscopique des gels d'altération des verres nucléaires.....

**Mots clés:** Champ de phase, Verre, Gel d'altération, Dissolution, LBM.....

**Résumé:** Le stockage souterrain des déchets nucléaires de haute activité sous forme de colis vitrifiés nécessite de pouvoir garantir l'efficacité des différentes barrières protectrices, pour prévenir tout risque de pollution de l'environnement par la radioactivité. L'une de ces barrières est formée par le verre servant à immobiliser les éléments radioactifs extraits du combustible usé. Cette problématique a conduit les différents pays exploitant l'énergie nucléaire à s'intéresser à la dissolution du verre en milieu aqueux. Au CEA, cette recherche est menée par le projet VESTA, qui a pour but de quantifier la vitesse d'altération à long terme (plus de 10 000 ans) des colis de verre R7T7 produits à l'usine de retraitement de La Hague. En milieu aqueux, l'altération de certains verres (dont les verres borosilicatés utilisés pour le stockage des déchets nucléaires) conduit à la formation d'une couche poreuse et hydratée formée par un réseau vitreux amorphe, appelée gel d'altération, qui constitue une barrière cinétique à la dissolution du verre. L'évolution de la topologie de ce gel par dissolution, précipitation et réorganisation influe sur ses propriétés de transport et sur la vitesse d'altération du verre. Dans cette thèse, nous cherchons à modéliser l'évolution du gel d'altération à une échelle mésoscopique, dans laquelle la topologie de la porosité du verre est décrite explicitement. Dans ce but, nous proposons un modèle à champ de phase, méthode qui permet de modéliser des interfaces libres de

manière implicite, souvent appliquée à la simulation de formation de micro-structure. Le modèle proposé se limite à l'étude d'un verre simplifié à trois composants: l'eau, le silicium et le bore. Il vise à permettre la simulation de la formation du gel d'altération en suivant des hypothèses cohérentes avec les mécanismes chimiques principaux à l'origine de la formation du gel. Parmi ces mécanismes, l'hydratation du verre est modélisée par la diffusion de l'eau dans le verre. Pour résoudre le rapport de diffusion élevé entre les deux phases, nous proposons une méthode originale utilisant les propriétés du modèle à champ de phase pour imposer un coefficient de diffusion infini dans le liquide. La résolution numérique de ce modèle est effectuée par la méthode de Boltzmann sur réseau avec un code haute performance massivement parallèle. Par des simulations numériques, nous montrons que ce modèle est capable de simuler la formation d'une couche poreuse dans le verre. Dans un second temps, nous étudions un phénomène se produisant dans les couples de diffusion multicompONENTS: une déstabilisation de l'interface due à la diffusion pouvant conduire à la nucléation proche de l'interface. Nous montrons que notre modèle à champ de phase permet de simuler ce cas de figure et que le phénomène peut être appliqué à la formation d'un milieu poreux au sein du verre lors de l'altération par l'eau.

**Title:** Mesoscopic scale simulation of alteration gels in nuclear glasses.....

**Keywords:** Phase-field, Glass, Alteration gel, Dissolution, LBM.....

**Abstract:** Underground storage of vitrified high-level nuclear waste (HLW) requires assessing the effectiveness of the various protective layers, to prevent any possibility of radioactive contamination of the environment. One of these protective layers is the glass used to immobilize radioactive elements from used fuel. This subject has led all countries relying on nuclear energy to study the alteration of glass by an aqueous phase. At CEA, this subject is being researched by the VESTA project, which aims to quantify long-term behavior (more than 10,000 years) of R7T7 glass packages from the reprocessing facility at La Hague, France. Under aqueous environment, the alteration of some glasses leads to the formation of a porous and hydrated layer at its surface, called alteration gel. This layer acts as a kinetic barrier to the alteration of the glass package. The evolution of the topology of this gel layer, driven by dissolution and precipitation, impacts the transport properties and thus the alteration speed. In this thesis, we aim to model the evolution of the alteration layer at a mesoscopic scale, by explicitly tracking the topology of the porous media. To this end, we develop a phase-field model, a method of free interface tracking often used for the study of micro-structure formation. This model

is limited to the study of a simplified system with three components: water, silicon and boron. This model is meant to allow for the simulation of the formation of the alteration layer under assumptions that are consistent with the main chemical mechanisms driving the formation of the gel layer. Among these mechanisms is the hydration of the glass, modeled through the diffusion of water in the glass. To solve the large ratio of diffusion speed between both phases, an original method for considering infinite diffusion coefficient in the liquid phase in our phase field model is developed. The Lattice Boltzmann Method is used for the numerical resolution of our model. This method is implemented in a high performance and massively parallel code, LBM\_saclay. Through numerical simulation, we show that our method is able to simulate the formation of a porous layer in the glass. Then, in a second part, we investigate the potential destabilization of the interface in multi-component diffusion couples, which is due to an asymmetry of diffusivity between the phases. We show that our phase field model is able to accurately simulate this phenomenon and that it can lead to the formation of a porous layer in a material such as glass during alteration by water.

---

# Remerciements

---

Je tiens à remercier les membres de mon jury de thèse, pour les discussions passionnantes qui ont suivi la soutenance, en particulier pour l'intérêt qu'ils ont montré pour mes travaux et les compliments sur mon manuscrit. Je remercie en particulier mes rapporteurs, Helena Zapolsky, qui, malgré sa bienveillance, a terrorisé ma famille avec ses questions pointues, et Franck Pigeonneau. Un grand merci à Virginie Marry pour avoir présidé la soutenance, et aux examinateurs Thomas Philippe, qui s'est montré très intéressé par mon travail sur les instabilités thermodynamiques, sujet qui me tient beaucoup à cœur, et Jean-Marc Delaye.

Mes remerciements suivants sont pour mon directeur de thèse, Alain Cartalade, en particulier pour la grande confiance que tu m'as accordé durant la thèse. Je te remercie également pour avoir valorisé mon travail de développement sur LBM\_SACLAY, bien que je sois toujours loin d'être satisfait du résultat. Enfin, je te remercie pour avoir recommandé mon embauche auprès du laboratoire.

Je remercie tous les collègues du laboratoire, pour toutes les discussions passionnantes (scientifiques, mais pas seulement), et pour la bonne ambiance au LMSF pendant ces trois ans. Une pensée particulière va aux collègues doctorants et étudiants, qui sont toujours partants pour faire la fête, les co-bureaux : Andrew, Clément, Mathis, Nathalie et Jiayi; l'équipe LBM : Werner et Capucine; et tous les autres doctorants, ainsi que les nombreux stagiaires que je n'aurais sans doute pas la place de citer ici. Enfin, je remercie mes chefs de laboratoire, Nicolas et Julie, qui sont toujours à l'écoute, et qui m'ont fait confiance pour prendre en charge TrioCFD.

Cette fois, je n'oublie pas, merci à toi Charlotte pour être toujours présente, pour ton amour, pour ton soutien et pour les (nombreuses) répétition de soutenance.

Mes derniers remerciements vont à ma famille, qui m'a soutenu pendant les 27 dernières années, surtout dans les moments difficiles. Merci aussi de m'avoir donné le goût pour la science!

*Dédicace à Dylan et Thibault de la primaire : cet exposé sur  
les déchets nucléaire au CM2 m'a bien aidé!*



---

# Table des matières

---

Remerciements . . . . . 3

Table des matières . . . . . 5

Liste des figures . . . . . 9

Liste des tableaux . . . . . 11

## CHAPITRE I

Introduction . . . . . 13

I-1 Déchets radioactifs en France : problématique du stockage . . . . . 13

    I-1.1 Les déchets produits en France . . . . . 14

    I-1.2 Le conditionnement des déchets HA . . . . . 15

    I-1.3 Le stockage géologique . . . . . 19

I-2 Phénoménologie et modélisation de l'altération des verres de stockage . . . . . 20

    I-2.1 Phénoménologie des verres de stockages . . . . . 21

    I-2.2 Modélisations existantes de l'altération des verres de stockages . . . . . 26

I-3 Objectifs de cette thèse . . . . . 30

Références du chapitre . . . . . 31

## CHAPITRE II

Méthodes de modélisation et de simulation . . . . . 35

II-1 La théorie du champ de phase . . . . . 35

    II-1.1 Origines des méthodes champ de phase . . . . . 36

    II-1.2 Modélisations champ de phase pour la transition de phase . . . . . 47

    II-1.3 Analyse asymptotique des modèles à champ de phase . . . . . 54

II-2 La méthode de Boltzmann sur réseau (LBM) . . . . . 57

    II-2.1 Principe et origines . . . . . 58

    II-2.2 Les schémas LBM utilisés dans la thèse . . . . . 66

    II-2.3 Le code de simulation LBM\_saclay . . . . . 70

II-3 Conclusion du chapitre . . . . . 72

Références du chapitre . . . . . 72

## CHAPITRE III

Modèle à champ de phase pour la formation du gel d'altération . . . . . 77

III-1 Hypothèses et objectifs de modélisation . . . . . 78

III-2	<b>Modèle champ de phase ternaire</b>	79
III-2.1	<b>Fonctionnelle de grand-potentiel pour un système ternaire</b>	79
III-2.2	<b>Équations d'évolution</b>	82
III-2.3	<b>Modélisation des énergies libres</b>	84
III-2.4	<b>Modèle champ de phase ternaire</b>	90
III-2.5	<b>Méthode de diffusion instantanée</b>	91
III-2.6	<b>Discussion sur les limitations de ce modèle</b>	93
III-3	<b>Schémas numériques LBM pour les équations du modèles</b>	94
III-3.1	<b>Évolution du champ de phase</b>	95
III-3.2	<b>Évolution des compositions</b>	96
III-3.3	<b>Collision TRT</b>	96
III-4	<b>Implémentation de la diffusion instantanée</b>	97
III-4.1	<b>Détermination des composantes connexes</b>	98
III-4.2	<b>Application de la diffusion instantanée</b>	106
III-5	<b>Choix de paramètres pour l'application à la dissolution du verre</b>	108
III-6	<b>Validation numérique</b>	111
III-7	<b>Simulations de la formation du gel</b>	112
III-7.1	<b>Simulation 2D</b>	113
III-7.2	<b>Simulation 2D avec tension de surface plus faible</b>	117
III-7.3	<b>Simulation 3D</b>	120
III-8	<b>Conclusion du chapitre</b>	122
	<b>Références du chapitre</b>	123

## CHAPITRE IV

	<b>Instabilités thermodynamiques dans les couples de diffusion ternaires</b>	125
IV-1	<b>Présentation du phénomène d'instabilité</b>	126
IV-1.1	<b>Explication qualitative du phénomène</b>	126
IV-1.2	<b>Remarque sur l'évolution des potentiels thermodynamiques</b>	128
IV-1.3	<b>Bibliographie</b>	128
IV-2	<b>Instabilités dans les solutions analytiques du couple de diffusion</b>	130
IV-2.1	<b>Problème de Stefan</b>	130
IV-2.2	<b>Résolution analytique</b>	131
IV-2.3	<b>Quantification de la variation d'énergie totale</b>	132
IV-2.4	<b>Exemple d'instabilités : cas test de Maugis</b>	134
IV-3	<b>Problème de Stefan à quatre régions</b>	135
IV-3.1	<b>Modèle et résolution analytique</b>	136
IV-3.2	<b>Quantification de la variation d'énergie totale</b>	139
IV-3.3	<b>Application aux paramètres de Maugis</b>	140
IV-4	<b>Comparaison avec simulations champ de phase</b>	140
IV-4.1	<b>Simulation métastable</b>	142
IV-4.2	<b>Simulation avec nucléation</b>	144
IV-4.3	<b>Quantification de la condition de nucléation dans les simulations champ de phase</b>	145

IV-4.4	Discussion sur la simulation des instabilités d'interface par le modèle champ de phase . . . . .	150
IV-5	Application des instabilités à la formation d'un « gel d'altération » . . . . .	151
IV-5.1	Résultats théoriques pour les paramètres du verre . . . . .	151
IV-5.2	Simulation champ de phase des instabilités d'interface dans le verre . . . . .	152
IV-6	Conclusion du chapitre . . . . .	162
	Références du chapitre . . . . .	163
	Conclusion . . . . .	165
	Perspectives . . . . .	166

## ANNEXE A

	Développement asymptotique du modèle champ de phase . . . . .	169
A-1	Modèle à champ de phase étudié . . . . .	170
A-2	Cadre de l'analyse asymptotique . . . . .	171
A-2.1	Adimensionnement . . . . .	172
A-2.2	Régions interne et externe . . . . .	173
A-2.3	Conditions de raccord . . . . .	174
A-3	Coordonnées curvilignes . . . . .	174
A-4	Analyse dans la région externe . . . . .	177
A-4.1	Champ de phase . . . . .	177
A-4.2	Diffusion . . . . .	178
A-5	Développement des équations dans le domaine intérieur . . . . .	178
A-5.1	Développement des opérateurs différentiels curvilignes . . . . .	178
A-5.2	Développement du courant d'anti-trapping . . . . .	181
A-5.3	Équations développées . . . . .	182
A-6	Analyse des équations dans la région interne . . . . .	184
A-6.1	Champ de phase à l'ordre 0 . . . . .	184
A-6.2	Diffusion à l'ordre 0 . . . . .	184
A-6.3	Champ de phase à l'ordre 1 . . . . .	184
A-6.4	Diffusion à l'ordre 1 . . . . .	187
A-6.5	Champ de phase à l'ordre 2 . . . . .	188
A-6.6	Diffusion à l'ordre 2 . . . . .	190
A-7	Système d'équations asymptotique . . . . .	192
A-7.1	Équation de Gibbs-Thomson et saut de potentiel chimique . . . . .	192
A-7.2	Équation de Stefan (équilibre des flux) . . . . .	194
A-7.3	Modèle asymptotique complet . . . . .	195
A-7.4	Correction des inconsistances du modèle asymptotique . . . . .	196
A-8	Contrôle de la tension de surface . . . . .	198
A-8.1	Méthode empirique . . . . .	199
A-8.2	Méthode thermodynamique . . . . .	200
A-8.3	Méthode conservative . . . . .	203
	Références . . . . .	206

**ANNEXE B**

Développement de Chapman-Enskog pour les équations scalaires . . . . .	209
Références . . . . .	211

**ANNEXE C**

Solutions analytiques aux problèmes de Stefan . . . . .	213
C-1 Problème de Stefan à deux régions . . . . .	213
C-1.1 Modèle à interface nette . . . . .	214
C-1.2 Résolution . . . . .	214
C-1.3 Calcul de la variation d'énergie . . . . .	216
C-2 Problème de Stefan à 4 phases . . . . .	219
C-2.1 Modèle . . . . .	219
C-2.2 Résolution . . . . .	220
C-2.3 Calcul de la variation d'énergie . . . . .	222
Références de l'annexe . . . . .	225
Bibliographie complète . . . . .	227
Fix me list . . . . .	233

---

# Liste des figures

---

1	Maquette d'un colis de déchet CSD-V pour le confinement des déchets de haute activité (HA) . . . . .	16
2	Vue d'ensemble du projet Cigéo . . . . .	20
3	Schéma d'une alvéole de stockage de colis HA dans le centre de stockage Cigéo	21
4	Représentation schématique des régimes d'altération du verre . . . . .	23
5	Gel d'altération dans un verre de type CJ1 . . . . .	26
6	Gel d'altération dans un verre de type CJ2 . . . . .	27
7	Illustration système instable et métastable. . . . .	37
8	Exemple d'énergie libre pour un système qui présente une zone d'énergie libre concave (zone de décomposition spinodale). . . . .	38
9	Évolution spontanée de la composition dans une zone d'énergie libre concave.	39
10	Double-puits idéal. . . . .	44
11	Réseaux 2D standards pour la méthode de Boltzmann. . . . .	62
12	Réseaux 3D standards pour la méthode de Boltzmann. . . . .	62
13	Exemple de diagramme de phase ternaire. . . . .	87
14	Exemple de diagramme de phase isotherme ternaire réel . . . . .	88
15	Exemple de diagramme de phase pour le modèle de solution diluée . . . . .	89
16	Exemple d'image binaire et d'un étiquetage en composante connexes. . . . .	99
17	Illustration du processus de diffusion du plus grand label . . . . .	101
18	Quelques voisinages (stencil) possibles pour la diffusion des labels des composantes connexes. . . . .	101
19	Exemple d'exécution de la méthode WARP <sub>0</sub> . . . . .	103
20	Illustration de la limitation de WARP <sub>0</sub> en parallélisation MPI . . . . .	104
21	Illustration de la méthode WARP <sub>0</sub> locale avec unification des sous-composantes connexes . . . . .	107
22	Vitesse d'interface lors de la simulation d'un problème de Stefan avec les paramètres de la Section III-5 (avec diffusion instantanée dans la phase liquide).	112
23	Profil de composition dans la simulation d'un problème de Stefan avec les paramètres du verre. . . . .	113
24	Simulation 2d de l'altération d'un verre non homogène . . . . .	114
25	Régimes d'altération d'un verre non-homogène. . . . .	115
26	Simulation 2d de l'altération d'un verre non homogène avec tension de surface réduite . . . . .	118
27	Régimes d'altération d'un verre non-homogène avec tension de surface faible.	119
28	Simulation 3d de la formation du gel d'altération dans le verre . . . . .	121
29	Exemple de profil de composition pour un couple de diffusion instable. . . . .	127
30	Schéma du problème de Stefan compositionnel . . . . .	131

31	Diagramme de phase associé aux paramètres de Maugis. . . . .	135
32	Profils de diffusion des solutions analytiques valides dans le diagramme de phase. Les valeurs numériques des paramètres descripteurs de ces solutions analytiques sont indiqués dans le Tableau 7. . . . .	137
33	Profil de la différence de grand-potentiel des solutions analytiques. . . . .	138
34	Schéma du problème de Stefan à 4 phases . . . . .	138
35	Solution analytique du problème de Stefan à quatre régions. . . . .	141
36	Résultat de la simulation champ de phase métastable du cas test de Maugis .	143
37	Positions des interfaces dans la simulation du cas test de Maugis avec nucléation	144
38	Diagramme de phase et profil de composition de la simulation à plusieurs temps de simulation. . . . .	146
39	Vitesse de variation du grand-potentiel comparée aux 4 solutions analytiques	147
40	Conditions de nucléation dans le problème de Stefan instable. . . . .	149
41	Solution analytique au problème de Stefan pour les paramètres du verre, amplitude d'instabilité selon le coefficient de diffusion. . . . .	152
42	Simulation de la formation de porosité par instabilité d'interface. . . . .	154
43	Compositions moyennées selon la direction $y$ en fonction de la profondeur dans le gel $x$ . . . . .	155
44	Coalescence de pores par mûrissement d'Ostwald . . . . .	158
45	Mécanisme de migration des pores par coalescence avec la solution extérieure	158
46	Mécanisme de migration des pores par dissolution/représécitation . . . . .	159
47	Mécanisme de propagation de pores par « chaînage » . . . . .	160
48	Zones d'instabilités thermodynamiques dans la phase solide . . . . .	161
49	Illustration des régions interne et externe. . . . .	174
50	Base du système de coordonnées curvilignes. . . . .	175

---

# Liste des tableaux

---

1	Inventaire des déchets radioactifs à fin 2021 (source [4]). . . . .	15
2	Compositions de quelques verres modèles servant à étudier expérimentalement les mécanismes d'altération des verres de confinement . . . . .	22
3	Paramètres utilisés pour la simulation champ de phase de la formation d'un gel d'altération. . . . .	110
4	Adimensionnement des paramètres. . . . .	116
5	Compositions initiales pour la simulation de l'altération du verre. . . . .	116
6	Paramètres du cas test de Maugis et al. . . . .	134
7	Paramètres des solutions analytiques du cas test de Maugis . . . . .	136
8	Paramètres de la solution analytique du problème à quatre régions. . . . .	140
9	Paramètres du champ de phase et de la simulation numérique pour le cas test de Maugis. . . . .	142
10	Fonctions d'interpolation dans le modèle champ de phase analysé. . . . .	171
11	Adimensionnement des grandeurs du modèle à champ de phase pour l'analyse asymptotique . . . . .	173
12	Opérateurs différentiels dans le système de coordonnées curvilignes. . . . .	177
13	Développement asymptotique en $\varepsilon$ des opérateurs différentiels en coordonnées curvilignes et de quelques termes apparaissant dans les équations. . . . .	179
14	Résumé des intégrales asymétriques donnant lieu à des erreurs dans le modèle asymptotique. . . . .	196
15	Intégrales ne donnant pas lieu à des erreurs dans le modèle asymptotique. . . . .	196
16	Définition des fonctions reliant les profils de composition aux sauts aux interfaces dans le système d'équation (284a-284c). . . . .	223



# CHAPITRE I

## Introduction

### *Sommaire du chapitre*

I-1	Déchets radioactifs en France : problématique du stockage . . . . .	13
I-2	Phénoménologie et modélisation de l'altération des verres de stockage . . . . .	20
I-3	Objectifs de cette thèse . . . . .	30
	Références du chapitre . . . . .	31

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à la modélisation et à la simulation de la dissolution du verre en milieu aqueux. L'altération du verre est une question d'intérêt majeur dans plusieurs secteurs industriels, en particulier les industries pharmaceutiques et agroalimentaires [1]. Elle intervient également dans des situations naturelles, comme la composition des océans qui est influencée par la dissolution des verres basaltiques [2]. Pour cette thèse, réalisée au Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA), cette recherche est motivée par la problématique du stockage des déchets radioactifs de haute activité, qui sont conditionnés sous forme de colis de verre. La solution retenue par la France pour la gestion des déchets radioactifs de haute activité est le stockage souterrain profond. La durée de vie de ces déchets étant très grande, ils seront exposés à l'altération par l'eau pendant une très longue durée. La quantification de la résistance du verre à l'eau est donc une question cruciale pour assurer la sécurité du stockage.

Afin de présenter le contexte de cette thèse, nous allons commencer par une courte introduction à la problématique du stockage des déchets radioactifs en France (Section I-1), puis nous présenterons l'état des connaissances liées à l'altération des verres de stockage (Section I-2.1). Nous finirons ce chapitre introductif en présentant les objectifs de la thèse (Section I-3).

## 1 Déchets radioactifs en France : problématique du stockage

La notion de déchet radioactif est définie dans l'article L.542-1-1 du code de l'environnement, comme les « substances radioactives pour lesquelles aucune utilisation ultérieure n'est prévue [...] ». Une substance radioactive est « une substance [...] dont l'activité justifie un contrôle de radioprotection ». Une autre classification est définie, les déchets radioactifs ultimes, pour lesquels les conditions techniques et économiques ne permettent pas de

traitement de valorisation ou de réduction de radioactivité.

Ces déchets ultimes n'ont donc pas d'autre possibilité que d'être stockés, et comme le stipule le code de l'environnement, ce stockage doit être réalisé dans « le respect de la protection de la santé des personnes, de la sécurité et de l'environnement ». Les substances radioactives voient leur activité diminuer avec le temps, ce qui rend la solution du stockage viable pour éliminer les déchets radioactifs. La durée de vie de certains déchets peut cependant être très longue, jusqu'à plusieurs centaines de milliers d'années. Ainsi, le stockage doit permettre de contenir les déchets sur de très longues périodes.

Ces déchets sont produits par les activités humaines utilisant des substances radioactives, réparties dans les secteurs économiques suivants :

- ~ Le secteur électronucléaire, qui inclut toute la chaîne de production, de l'extraction au recyclage en passant par la fabrication du combustible.
- ~ Le secteur de la défense.
- ~ Le secteur médical.
- ~ Quelques activités dans le secteur de l'industrie non-électronucléaire.
- ~ La recherche, en lien avec tous les secteurs précédents.

En France, la majorité des déchets est issue du secteur électronucléaire, suivi des secteurs de la défense et de la recherche. Ces déchets sont classés dans différentes catégories selon leur niveau de radioactivité et leur durée de vie. La section suivante présente les catégories et stocks de déchets radioactifs en France.

## 1.1 Les déchets produits en France

L'Andra (Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs) réalise depuis 2004 l'« Inventaire national des matières et déchets radioactifs », publié sur le site de l'Andra [3]. Le dernier rapport date de 2023, concernant l'inventaire des déchets à fin 2021 [4]. Cet inventaire distingue plusieurs catégories de déchets selon leur niveau d'activité et leur durée de vie, qui vont imposer des contraintes différentes sur la gestion des déchets.

On distingue différentes catégories de radionucléides :

- ~ Selon l'activité, les radionucléides de :
  - ~ très faible activité (TFA) : activité inférieure à 100 becquerels par gramme ;
  - ~ faible activité (FA) : activité entre 100 Bq/g et 1 000 000 Bq/g
  - ~ moyenne activité (MA) : activité entre 1 000 000 Bq/g et 1 000 000 000 Bq/g
  - ~ haute activité (HA) : activité supérieure à 1 000 000 000 Bq/g
- ~ Selon la durée de vie, les radionucléides à :
  - ~ vie très courte (VTC) : période inférieure à 100 jours ;
  - ~ vie courte (VC) : période inférieure à 31 ans ;
  - ~ vie longue (VL) : période supérieure à 31 ans ;

La durée de vie des déchets est mesurée par la période de demi-vie des radionucléides qu'il contient, qui correspond à la durée au bout de laquelle la moitié des radionucléides se sont désintégrés. Après une période, la radioactivité liée à ce radionucléide est divisée par 2, et après 10 périodes, elle est divisée par 1000.

En pratique, les déchets ne sont pas constitués de radionucléides isolés, mais de mélanges complexes qui dépendent de l'origine et des procédés de traitement et de conditionnement. En fonction du mélange de radionucléides contenus, les déchets sont donc classés dans des catégories. La classification diffère selon les pays. En France, à ce jour, les catégories sont : haute activité (HA), moyenne activité à vie longue (MA-VL), faible activité à vie longue (FA-VL), faible et moyenne activité à vie courte (FMA-VC), très faible activité (TFA) et vie très courte (VTC). Le Tableau 1 indique les volumes et niveaux de radioactivité que chacune de ces catégories représente. Des informations plus détaillées relatives à ces catégories de déchets (origines, modes de gestion...) peuvent être trouvées dans le rapport de synthèse de l'Andra [4].

Catégorie	Volume ( $m^3$ )	Activité (TBq)
HA	4320	0.2 %
MA-VL	39 500	2.3 %
FA-VL	103 000	5.9 %
FMA-VC	981 000	55.7 %
TFA	633 000	35.9 %

TABLE 1 – Inventaire des déchets radioactifs à fin 2021 (source [4]).

## 1.2 Le conditionnement des déchets HA

Les déchets radioactifs de haute activité sont issus du retraitement des combustibles nucléaires usés. Les combustibles usés contiennent du plutonium et de l'uranium valorisable. En les mélangeant, on obtient le combustible MOX (*Mixed Oxides*) qui peut à nouveau servir à produire de l'énergie.

Après extraction du plutonium et de l'uranium, il ne reste que des composants non valorisables, qui deviennent donc des déchets radioactifs ultimes. Il s'agit des produits de fission et les actinides mineurs créés dans le réacteur lors de la fission du combustible. Ils se trouvent initialement sous la forme d'une solution liquide extrêmement radioactive et à forte puissance thermique, qui doit être continuellement refroidie.

Cette solution est, dans un premier temps, stockée dans des réservoirs avec agitateurs et systèmes de refroidissement actifs, qui doivent être constamment surveillés. Le transport sous cette forme est également difficile et dangereux. Pour faciliter la gestion de ces colis, il faut les immobiliser dans une matrice solide. Les déchets pourront alors être stockés sous forme de colis de petite taille, faciles à contrôler thermiquement et ne présentant pas de risque de dispersion rapide dans l'environnement. La manutention sera également simplifiée.

### 1.2.1 Processus d'immobilisation

En France, les recherches pour l'immobilisation de ces déchets commence au CEA au début des années 50. La solution retenue est l'immobilisation dans une matrice de verre et les recherches aboutissent vers la fin des années 60 à un processus semi-industriel de vitrification mis en place sur le site de Marcoule VERNAZ et BRUEZIÈRE [5]. Ce processus est ensuite industrialisé pour répondre aux besoins de l'industrie nucléaire, ce qui conduit à la création de l'usine de vitrification de déchet de La Hague au début des années 90.

Aujourd'hui, les déchets radioactifs ultimes de haute activité issus de l'industrie nucléaire sont vitrifiés dans les ateliers R7 et T7 de l'usine de La Hague. Le processus consiste à traiter la solution contenant les produits de fission par calcination à 400 °C (pour obtenir un résidu sec), puis à les mélanger avec de la fritte de verre dans un four à induction, qui chauffe le mélange à une température de 1100 °C. Les déchets se mélangent au verre liquide. Le mélange en fusion est ensuite versé dans un conteneur en acier. Avec le refroidissement, le mélange forme un verre solide par transition vitreuse. Avec cette méthode, la majorité des éléments radioactifs se retrouve intégré dans la structure moléculaire du verre, ce qui rend l'immobilisation très performante.

La Figure 1 montre un colis résultant de ce processus. Le colis final pèse 480 kg pour 400 kg de déchets vitrifiés (matrice de verre + déchets), et occupe un volume de 180 litres. L'activité du colis CSD-V est de l'ordre de  $10^{10}$  Bq/g. La dissipation de cette radioactivité dans le déchet représente une source thermique d'environ 2500 W. Cette puissance thermique persiste pendant plusieurs dizaines d'années. Pendant cette durée, la température interne du verre diminuera petit à petit de 400°C à moins de 100°C [6]. Durant cette période, ces colis sont stockés dans des puits verticaux souterrains et sont ventilés afin de dissiper la puissance thermique.

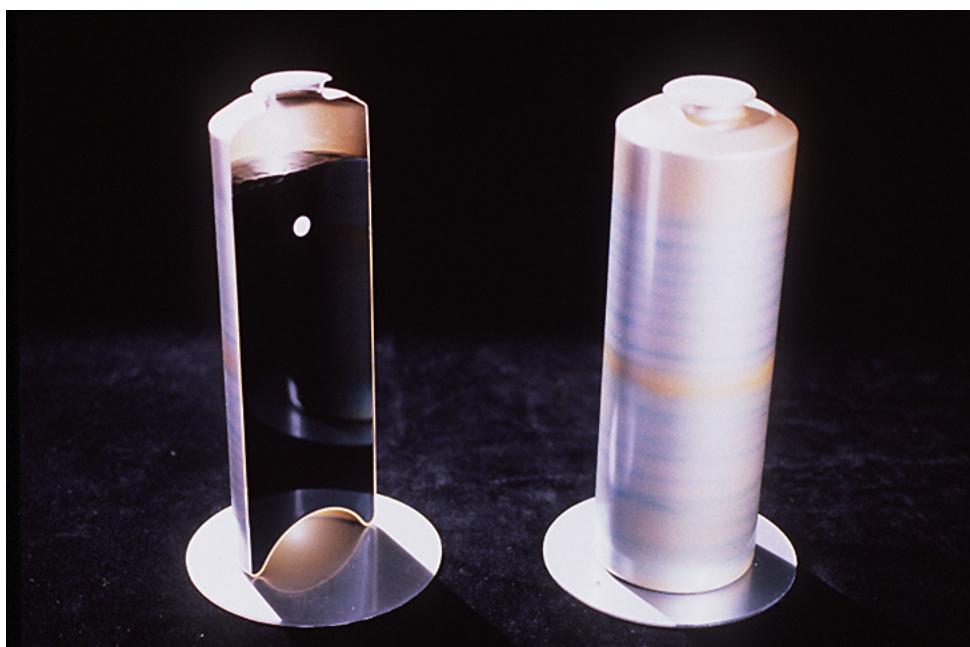


FIGURE 1 – Maquette d'un colis de déchet CSD-V pour le confinement des déchets de haute activité (HA). Source : [7].

Voici quelques chiffres clés supplémentaires concernant ce type de colis :

- ~ 1 colis CSD-V correspond à l'utilisation d'environ 10 tonnes d'uranium naturel initial, transformé en combustible puis utiliser dans une centrale nucléaire [8, 9].
- ~ 10 000 ans sont nécessaires pour que la radiotoxicité d'un colis CSD-V descende en dessous de la radiotoxicité de l'uranium naturel initial [8]. Pour le plutonium extrait du combustible, cela prendra 100 000 ans s'il n'est pas réutilisé.
- ~ 1 colis CSD-V correspond à la production d'électricité utilisée par 50 000 à 100 000 personnes pendant 1 an.

D'autres types de déchets, comme certains de moyenne activité, sont conditionnés par le même processus, ce qui donne des colis similaires, avec une radioactivité plus faible, comme les colis CSD-B [10] par exemple ( $\sim 10^8$  Bq/g).

### 1.2.2 Matériau pour l'immobilisation

Le choix du matériau d'immobilisation des déchets est crucial pour garantir le confinement des déchets jusqu'à dissipation de la radioactivité. Le verre a été choisi comme matrice.

La composition du verre utilisé pour immobiliser les produits de fission a également fait l'objet de recherches approfondies, dans le but de maximiser certaines propriétés importantes du verre.

Pour commencer, il est important de définir ce qu'est un « verre ». Ce terme est utilisé pour qualifier un matériau ayant un comportement solide, et dont la structure moléculaire ne présente pas d'ordre au-delà de quelques nanomètres. Cette structure amorphe est caractérisée par une large distribution des angles de liaisons entre les éléments constitutifs du verre [1]. Ce type de structure, qualifiée de vitreuse ou amorphe, s'oppose aux matériaux cristallins, dont la structure moléculaire est bien ordonnée et constituée de motifs moléculaires qui se répètent de manière périodique. Le verre peut aussi être défini par le comportement de transition vitreuse, caractérisé par un changement dans la dépendance à la température des propriétés du verre (le volume spécifique par exemple) qui s'effectue à une température de transition vitreuse  $T_g$  [6].

Les matériaux vitreux peuvent être formés par des méthodes variées [11] : trempe, dépôt de vapeur (PVD, *Physical Vapor Deposition*), procédés sol-gel... La méthode la plus courante consiste à refroidir un matériau fondu en dessous de sa température de transition vitreuse  $T_g$  assez rapidement pour ne pas laisser le temps à une phase cristalline de se former. Le refroidissement rapide abaisse fortement la viscosité du liquide, ce qui permet d'immobiliser la structure moléculaire du matériau dans un état amorphe et désordonné, proche de celle d'un liquide. Tous les matériaux peuvent ainsi prendre la forme d'une phase vitreuse. Cependant certains nécessitent un refroidissement extrêmement rapide pour éviter les transitions cristallines (les métaux par exemple). Les verres à base de silice quant à eux se forment beaucoup plus facilement, à des températures plus proches de la température de fusion et avec un refroidissement lent [11].

Les verres sont donc par définition des matériaux métastables, qui ont été immobilisés sous cette forme par des effets cinétiques. En conséquence, ils tendent à évoluer vers une structure cristalline plus stable. En pratique, la cinétique de cette réorganisation est contrôlée par la

viscosité extrêmement élevée du matériau vitreux, ce qui conduit à des temps caractéristiques très longs, bien supérieurs au millier d'années. Ce caractère métastable de la phase vitreuse est crucial lors de l'altération des verres, puisqu'il s'applique également à la stabilité des verres en phase aqueuse. En effet, la phase vitreuse ne présente pas d'équilibre thermodynamique possible avec la phase aqueuse. De ce fait, son altération est uniquement contrôlée par des effets cinétiques, liés à la réaction ou au transport [12].

Les éléments permettant de former des verres relativement simplement à eux seuls (avec des atomes d'oxygène) sont qualifiés de cations formateurs. On trouve par exemple le silicium ( $\text{SiO}_2$ ), le bore ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) ou le phosphore ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Des éléments dits modificateurs sont généralement ajoutés pour contrôler les propriétés du verre. On peut ainsi abaisser la température de fusion (fondants) ou réduire sa viscosité à basse température [1]. Ces modifications des propriétés facilitent l'élaboration du verre, en favorisant la transition vitreuse lors de la diminution de la température. Ces éléments agissent en modifiant la structure moléculaire du verre, en particulier en introduisant des atomes d'oxygène « non pontants », c'est-à-dire reliés à un unique élément.

La composition du verre peut ainsi être optimisée en ajoutant des cations formateurs ou modificateurs en proportions adaptées pour maximiser les propriétés recherchées dans un verre.

Pour l'immobilisation des déchets radioactifs, les principales propriétés utiles sont [6, 11] :

- ❖ La solubilité des éléments radioactifs dans la matrice vitreuse. Il est important que ces éléments soient incorporés à la structure moléculaire du verre pour un meilleur confinement, par opposition à un simple piégeage mécanique dans le verre. Une solubilité plus élevée permet également de réduire le volume de déchet.
- ❖ La température d'élaboration. Une température d'élaboration plus faible permet de réduire les besoins en maintenance de la chaîne de production et donc de réduire le volume de déchets collatéraux.
- ❖ La durabilité physique, pour éviter la fissuration du colis.
- ❖ La durabilité chimique, pour assurer un stockage efficace à long terme, dans des conditions qui sont difficiles à garantir.
- ❖ La résistance à la radioactivité : la présence d'éléments à radioactivité élevée à plusieurs effets sur le verre. Les rayonnements alpha et bêta émis peuvent endommager la structure du verre. De plus, la radioactivité provoque également un échauffement du verre, ce qui peut accélérer la cinétique de relaxation de la structure amorphe.

En France et dans la plupart des pays concernés par le nucléaire, le choix s'est fixé sur une base de verre borosilicaté. Cette base permet d'obtenir un bon compromis entre tous ces critères, mais n'est pas l'unique possibilité. En Russie, certains déchets sont immobilisés dans des verres composés principalement de phosphate, sodium et aluminium par exemple (aluminophosphates).

La base borosilicatée est privilégiée pour deux raisons : la facilité d'élaboration et la résistance chimique. Les verres borosilicatés sont habituellement utilisés pour la verrerie d'instrumentation en chimie de par leur résistance chimique et thermique. L'ajout de bore dans le verre de silice permet de réduire significativement la température de transition vitreuse du verre, ce qui facilite l'élaboration du verre. La zone de transition vitreuse devient

également plus raide, ce qui augmente la résistance aux chocs thermiques et améliore la stabilité de la structure vitreuse à base température. Cela permet d'éviter la cristallisation du verre sous l'effet thermique de la radioactivité. En partant de cette base, la composition a ensuite été optimisée pour maximiser les propriétés listées ci-dessus, en particulier la solubilité des éléments radioactifs. Les recherches ont ainsi abouti à la composition du verre R7T7, qui est utilisé industriellement à l'usine de La Hague pour confiner les déchets de haute activité. Le verre R7T7 permet d'incorporer environ 28% massique d'éléments radioactifs.

### 1.3 Le stockage géologique

Les colis de déchets issus du processus d'immobilisation décrit ci-dessus resteront fortement radioactifs pendant des durées très importantes (10 000 à 100 000 ans), bien plus longues que l'existence de notre civilisation. Il est nécessaire de trouver une solution pour isoler ces déchets de l'environnement humain sur le long terme, dans un futur qu'il est difficile de maîtriser et même de prévoir. Pour isoler les déchets, plusieurs méthodes ont été envisagées par le passé. La solution retenue comme viable par tous les pays utilisant l'énergie nucléaire est le stockage géologique. Il s'agit de stocker les colis de déchets en profondeur (environ 500 mètres) dans des couches géologiques stables depuis plusieurs millions d'années, qui formeront une barrière naturelle empêchant la radioactivité de contaminer la surface, tout en rendant les matières radioactives inaccessibles aux générations futures.

En France, la décision a été prise de mettre en place un centre de stockage dans une couche souterraine d'argile située à Bure dans la Meuse (55). Cette couche d'argile est restée stable depuis sa formation il y a plus de 150 millions d'années, ce qui assure une stabilité du milieu suffisante pour abriter un centre de stockage pendant une centaine de milliers d'années.

Le centre de stockage, appelé Cigéo, sera construit à 500 m de profondeur. La Figure 2 montre une vue d'ensemble de ce projet. Il permettra de stocker l'ensemble des déchets HA existants et issus de la production des centrales actuellement en activité, ainsi qu'une partie des déchets de la classe MA-VL, comme des effluents issus du retraitement par exemple.

Le stockage des colis de déchets HA se fera dans des alvéoles horizontales telles que représentées en Figure 3. Les colis de déchets vitrifiés (colis primaires) seront placés dans des conteneurs de stockage adaptés aux alvéoles, afin de faciliter la manutention. Les déchets seront transportés depuis la surface jusqu'à leur emplacement de manière automatisée, sans intervention humaine. Les alvéoles et les conteneurs de stockages sont conçus pour permettre le retrait des colis. La réversibilité du stockage est requise par le projet, pour permettre de retrait des colis si une meilleure solution de traitement est développée, ou en cas de remise en cause de la fiabilité du centre Cigéo.

Dans ces conditions de stockage, les couches de protection artificielles (béton, acier, verre) seront progressivement attaquées puis franchies par l'eau du milieu souterrain. Ce processus est dû à la dissolution des barrières par l'eau. Il est contraint par la capacité des espèces dissoutes à se diffuser dans l'environnement au sein du milieu argileux. La faible mobilité de l'eau dans cette argile permet de ralentir significativement ces processus, en plus de ralentir la diffusion des éléments radioactifs vers la surface après leur libération du colis. Les prédictions actuelles estiment à 6000 ans la durée de vie des couches de protection externes (avant d'atteindre le verre) [9]. Pour les déchets HA (hors plutonium), la radioactivité

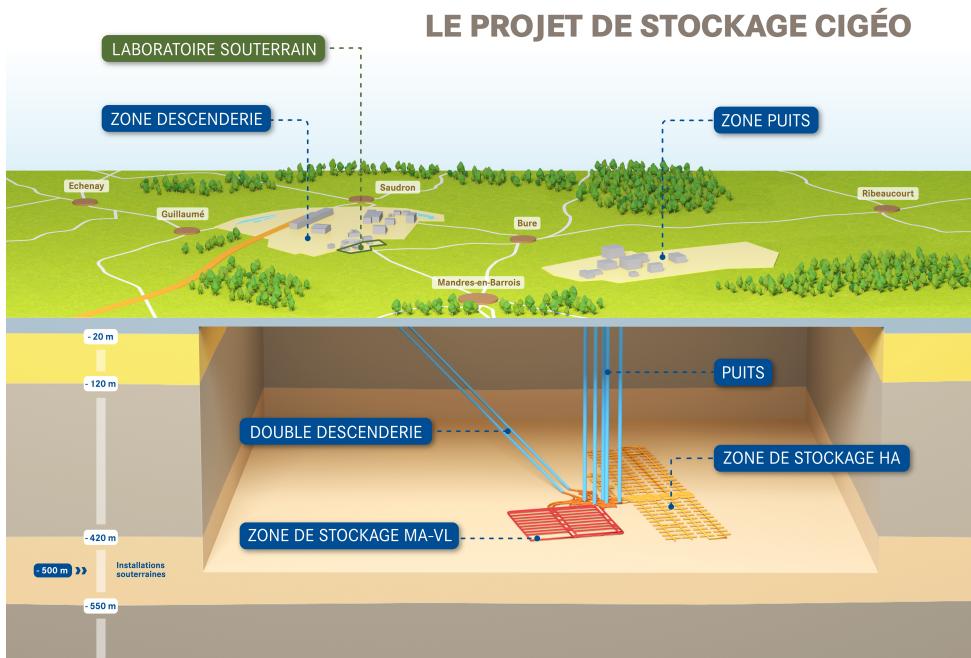


FIGURE 2 – Vue d'ensemble du projet Cigéo.

prendra environ 10 000 ans avant de descendre à un seuil acceptable (radioactivité de l'uranium naturel). Le verre devra donc contenir les déchets pendant environ 4 000 ans, si l'on ne prend pas en compte la barrière géologique qui limite significativement la dispersion des radionucléides dans l'environnement. Il est nécessaire de qualifier la dernière barrière de protection artificielle pour s'assurer de la sécurité du stockage. C'est pourquoi on s'intéresse à caractériser la résistance chimique à l'eau des colis vitrifiés. La section suivante présente les études menées sur ce sujet.

## 2 État de la recherche sur la phénoménologie et la modélisation de l'altération des verres de stockage

Cette section s'attache à présenter l'état des connaissances concernant le comportement du verre lors de son altération en milieu aqueux, ainsi que les efforts de modélisation mis en œuvre pour en faciliter la compréhension. Le terme altération utilisé ici fait référence à l'ensemble des phénomènes physico-chimiques se produisant lors de l'interaction verre/eau. Il se distingue en particulier de la dissolution du verre, qui s'applique seulement à un de ces phénomènes : le passage des composants du verre en solution aqueuse.

La Section I-2.1 présentera les connaissances expérimentales actuelles de l'altération du verre et les mécanismes physico-chimiques identifiés dans ce processus. Ces connaissances ont été acquises par l'observation expérimentale sur une large variété de verres. Les expérimentations en laboratoires réalisées sur des verres modèles à la composition contrôlée sont les plus significatives, en particulier pour l'altération des verres de stockages nucléaires.

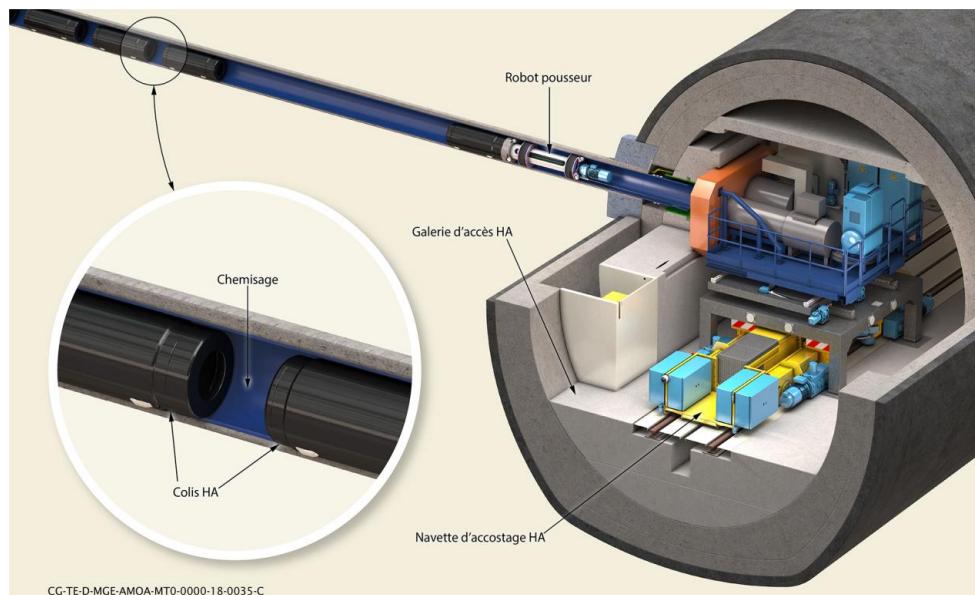


FIGURE 3 – Schéma d'une alvéole de stockage de colis HA dans le centre de stockage Cigéo.

Quelques compositions de verre modèles sont indiquées dans le Tableau 2. Cependant, ces expérimentations ne permettent pas de valider les prédictions à très long terme (plusieurs milliers d'années). On utilise pour cela des verres existant depuis plus longtemps [13] : des verres archéologiques (élaborés par l'homme au cours de l'histoire) et des verres géologiques (formés naturellement, dans des roches volcaniques par exemple). L'altération en milieu naturel de ces verres plus âgés permet de valider la compréhension issue du laboratoire.

En Section I-2.2, les principaux modèles visant à décrire et prédire l'altération des verres de stockage nucléaires seront présentés. Ces modèles couvrent différentes échelles, de l'échelle atomique à l'échelle du colis. Les modèles à petites échelles ont généralement pour but d'améliorer la compréhension des mécanismes d'altération et accompagnent donc généralement les connaissances décrites dans la Section I-2.1. Les modèles à plus grandes échelles auront pour but de quantifier le relâchement de radionucléides potentiel lors du stockage. Pour le stockage géologique, des modèles à l'échelle géologique sont ensuite utilisés pour quantifier la migration des radionucléides dans l'environnement.

## 2.1 Phénoménologie des verres de stockages

L'altération du verre en milieu aqueux fait l'objet d'études expérimentales approfondies depuis plus de 40 ans. Avec cet historique conséquent, les modes d'altération possibles pour les différents verres sont majoritairement bien compris et les principaux mécanismes à l'œuvre ont pu être identifiés. Cette section vise à résumer les principales connaissances scientifiques obtenues sur l'altération des verres lors de ces recherches. La Section I-2.1.1 présente le déroulement « classique » de l'altération d'un verre, observé expérimentalement sur la majorité des verres. En Section I-2.1.2, on décrit les principaux mécanismes à l'origine de l'altération du verre.

	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	ZrO <sub>2</sub>	Autres	Unité	Source
CJ1	67.7	18	14.2					mol%	[14]
CJ2	64.9	17.3	13.6	4.1				mol%	[14]
ISG	60.2	16	12.6	3.8	5.7	1.7		mol%	[15]
SON68	52.7	14	11.4	3.4	5.0	1.5		mol%	[16]

TABLE 2 – Compositions de quelques verres modèles servant à étudier expérimentalement les mécanismes d’altération des verres de confinement. R7T7 est le verre réel dans lequel les déchets sont confinés, en sortie de l’usine de retraitement de La Hague, contenant les produits de fission et actinides. Sa composition est variable dans un intervalle limité, dû aux conditions industrielles variables. SON68 est une version non radioactive du verre R7T7, dans laquelle les éléments radioactifs sont simulés par des terres rares pour simplifier l’étude expérimentale. ISG (pour « International Simple Glass ») est un verre simplifié représentatif des verres utilisés internationalement pour le conditionnement des déchets nucléaires, mis au point lors d’une collaboration internationale ([15]) afin d’unifier l’effort de recherche. Dans cette thèse, on s’intéressera à la simulation du verre modèle CJ2.

### 2.1.1 Déroulement de l’altération

En général, pour la plupart des verres, l’altération se déroule en quatre étapes, caractérisées par des vitesses d’altération différentes [17, 1, 13]. Ces étapes correspondent à des cinétiques d’altération différentes, qui sont représentées sur la Figure 4.

La première étape correspond à un régime d’altération rapide, à une vitesse constante relativement élevée. Cette étape est communément attribuée à une dissolution congruente des composants du verre, dans une solution insaturée. Cette dissolution est provoquée par l’hydrolyse du verre. Elle est généralement de courte durée et correspond à la vitesse d’altération maximale observable pour un verre donné.

La seconde étape est appelée régime de chute de vitesse. Lors de cette phase, la vitesse d’altération diminue graduellement, perdant jusqu’à plusieurs ordres de grandeur. Cette chute de vitesse est liée à la formation d’une couche d’altération à la surface du verre, dont les propriétés diffèrent significativement de celles du verre initial. Il s’agit d’une pellicule poreuse et hydratée, qui sera appelée gel d’altération par la suite. Cette couche va constituer une barrière à la diffusion des espèces entre le verre non altéré et la solution [18]. Cette barrière cinétique permet d’expliquer la chute de vitesse apparente lorsque la composition en solution augmente. Cette chute de vitesse semble liée, *a priori*, à un équilibre chimique (saturation en silicium) atteint entre la solution et le verre, mais cette explication n’est pas compatible avec le caractère métastable du verre. Les expériences montrent de plus que la composition de saturation apparente en silicium est dépendante des conditions expérimentales [12] (le rapport surface de verre sur volume de solution S/V par exemple), ce qui va dans le sens d’une barrière cinétique plutôt que thermodynamique.

L’étape suivante de l’altération du verre, le régime de vitesse résiduelle, est également en désaccord avec l’hypothèse de l’équilibre thermodynamique. Après la chute de vitesse, la vitesse d’altération se stabilise à une valeur constante, pouvant durer jusqu’à altération

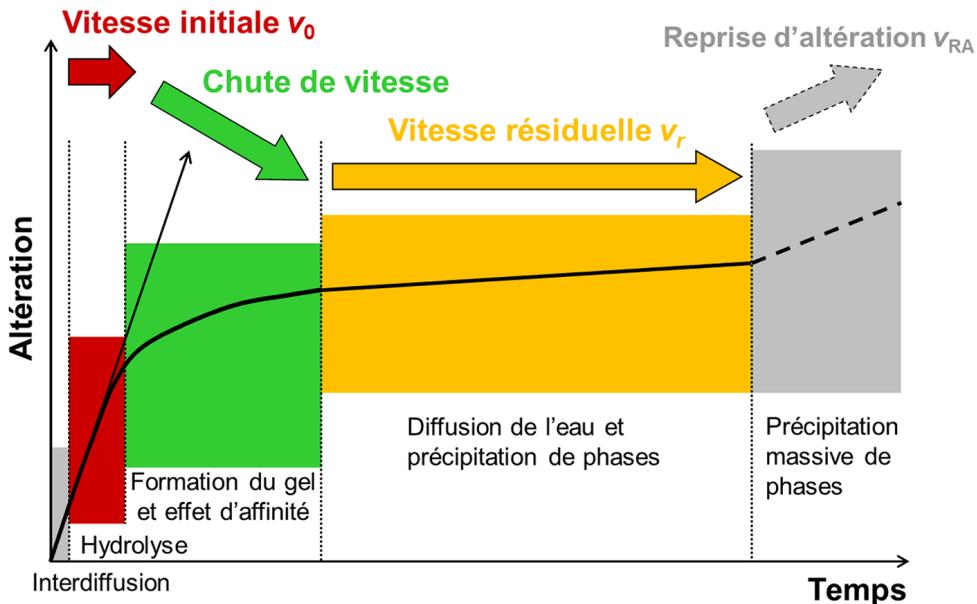


FIGURE 4 – Représentation schématique des régimes d'altération du verre. Repris de [1], sous licence CC-BY.

complète du verre. Bien que très lente, l'altération résiduelle ne s'arrête jamais totalement, car le verre n'atteint pas d'équilibre thermodynamique avec la solution et la barrière diffusive constituée par le gel d'altération permet tout de même la diffusion de certains éléments particulièrement mobiles. Lors de cette étape, les concentrations des composants peu solubles du verre en solution (Si, Al...) restent stationnaires, seuls les composants plus solubles continuent à se dissoudre. La vitesse résiduelle dépend d'un grand nombre de paramètres, dont la composition (du verre et de la solution) et les propriétés (topologie, composition...) du gel d'altération formé. Les expériences ont pu montrer qu'elle n'est pas corrélée à la vitesse initiale d'altération [16]. Pour qualifier le comportement de différents verres à long terme, il sera donc nécessaire de réaliser des expériences de longue durée.

Enfin, une quatrième étape d'altération, facultative, peut avoir lieu. Il s'agit d'une étape de reprise d'altération, qui se déclenche lorsque que des phases secondaires commencent à précipiter massivement. Cela peut être dû à une sursaturation de la solution vis-à-vis d'une phase secondaire, atteinte après une longue période d'altération résiduelle. Ce phénomène se produit principalement en milieu fortement basique ( $\text{pH} > 11$ ) [17].

## 2.1.2 Mécanismes à l'origine de ces phénomènes

Le déroulement global de l'altération d'un verre, présenté ci-dessus, est dû à de nombreux mécanismes se produisant à l'échelle atomique. Certains de ces mécanismes sont déjà bien identifiés grâce aux nombreuses études expérimentales. L'altération du verre est le résultat de ces différents mécanismes et de leur interaction. Certains mécanismes peuvent être plus ou moins prépondérants selon les conditions expérimentales, ce qui influe sur la cinétique d'altération.

## Hydratation

Le premier mécanisme prenant place lors de l'altération du verre est l'hydratation [14, 1]. En contact avec une solution aqueuse, les molécules d'eau réagissent avec la surface du verre pour s'y adsorber, puis pénètrent dans le verre sur une très faible profondeur. L'adsorption se produit par la formation de silanols lorsque l'eau réagit avec les liaisons entre atomes de silicium en surface du verre, par la réaction  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Si}-\text{OH}$ . Par la suite, l'hydratation se produit par diffusion moléculaire dans les interstices du verre [19] ou par hydrolyse des éléments modificateurs du verre [13]. Cette hydrolyse est décrite par la réaction chimique  $\text{M}-\text{NBO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{M}-\text{OH} + \text{NBO}-\text{H}$  où M est un cation modificateur (B, Na, etc.) et NBO un oxygène non-pontant. Ces mécanismes permettent donc la migration d'eau vers la matrice de verre, ce qui va activer les autres mécanismes décrits ci-dessous.

## Inter-diffusion

L'inter-diffusion se produit dans le verre hydraté [14, 1]. Elle est définie par l'échange entre un cation modificateur du verre et un proton, apporté dans le verre par l'hydratation. Ce mécanisme conduit à la diffusion des modificateurs dans le verre. Cette diffusion va alors provoquer le transport des éléments en profondeur du verre vers l'extérieur, facilitant la dissolution. Elle permet également à l'eau de pénétrer plus profondément dans le verre. Enfin, la consommation de protons liée à ce phénomène va induire une hausse du pH de la solution, ce qui va faciliter le mécanisme suivant, l'hydrolyse des liaisons formant le réseau vitreux [1].

## Hydrolyse

L'hydrolyse du réseau vitreux se produit en parallèle de l'inter-diffusion, lorsque de l'eau ou ses ions associés se trouvent dans le réseau vitreux [14, 1]. L'eau va casser par hydrolyse les liaisons pontantes entre les éléments du verre par une réaction telle que  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2-\text{Si}-\text{OH}$ . Ce mécanisme est similaire à la phase d'hydratation initiale décrite ci-dessus, mais diffère par sa localisation : il se produit plus en profondeur dans le verre. L'hydrolyse du réseau peut conduire à différents effets. Lorsque toutes les liaisons pontantes vers un élément formateur ont disparu, on parle d'hydrolyse totale. L'élément se retrouve alors dissous en solution aqueuse. Le silicium par exemple se retrouve sous la forme de l'acide orthosilicique  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Si la porosité du réseau vitreux le permet, il va pouvoir diffuser vers la solution externe au verre. L'hydrolyse du verre est donc le principal mécanisme à l'origine de la dissolution du verre.

D'autre part, lorsque l'hydrolyse est partielle, les liaisons  $-\text{Si}-\text{OH}$  peuvent se recon denser en liaisons pontantes, ce qui induit une restructuration *in situ* du réseau vitreux [16].

## Précipitation de phases secondaires

La précipitation de phases secondaires se produit à l'extérieur du verre, dans la solution extérieure, proche de la surface du verre [14, 1]. Lorsque les compositions de certains éléments du verre en solution atteignent un certain seuil, on va observer la précipitation de phases solides plus stables thermodynamiquement, par un processus de nucléation croissance. L'influence du milieu environnant peut également être à l'origine du phénomène,

car les éléments présents dans la solution aqueuse vont parfois réagir avec les éléments issus du verre pour former des phases solides.

La précipitation de phases contenant du silicium en particulier va jouer un rôle important sur la vitesse d'altération, en créant un puits de composition, accélérant ainsi la vitesse d'altération.

Ces phases secondaires peuvent également jouer un rôle sur la formation du gel en la perturbant par les puits de composition, ou en y contribuant en formant une couche précipitée à la surface du verre. La formation du gel d'altération peut par exemple être provoquée par la nucléation puis coalescence de silicium amorphe dans la solution [20].

### Formation du gel

La formation du gel passivant est un mécanisme à plus grande échelle qui résulte de l'interaction des mécanismes atomistiques décrits ci-dessus. Selon les conditions expérimentales, les mécanismes prépondérants changent, ce qui influe sur le déroulement de la formation du gel d'altération. Trois principaux mécanismes de formation et d'évolution du gel d'altération ont été proposés dans la littérature, sur la base d'observations expérimentales :

1. La formation du gel par dissolution du silicium puis reprécipitation sur la surface du verre [20, 14]. Ce mécanisme est observé dans le verre CJ1 par exemple. La Figure 5 montre un gel d'altération dans un verre CJ1.
2. La formation du gel par dissolution des éléments solubles, dont le bore, laissant place à une porosité. Ceci se produit dans le verre de type CJ2 [21]. Une image de gel dans un verre CJ2 est fournie en Figure 6.
3. La formation du gel par départ des éléments solubles puis réorganisation in situ du silicium (par hydrolyse partielle de liaisons Si—O—Si en surface et recondensation). On observe ce comportement dans les verres CJ2 et ISG [16, 14].

Les mécanismes 2 et 3 sont distingués ici, car on peut observer le mécanisme 2 sans la réorganisation du silicium qui conduit à l'évolution de la porosité. Dans certains cas, l'altération ne conduit pas à la formation d'un gel d'altération et la dissolution n'est pas ralentie, ou l'est pour d'autres raisons.

Les mécanismes conduisant à la formation et l'évolution du gel d'altération ne sont encore que partiellement identifiés et constituent le principal questionnement scientifique dans le cadre de l'étude de l'altération des verres.

### Effet de la radioactivité

Le verre en condition de stockage sera également soumis aux radiations émises par les radionucléides contenus. Cette radioactivité affecte l'altération par plusieurs mécanismes [22] :

- ~ Les rayonnements peuvent créer des défauts dans la structure du verre, facilitant la diffusion de l'eau et des éléments mobiles (B, Na, etc.).
- ~ L'interaction des rayonnements avec la solution déclenche une radiolyse de l'eau proche du verre qui peut modifier la composition et le pH.

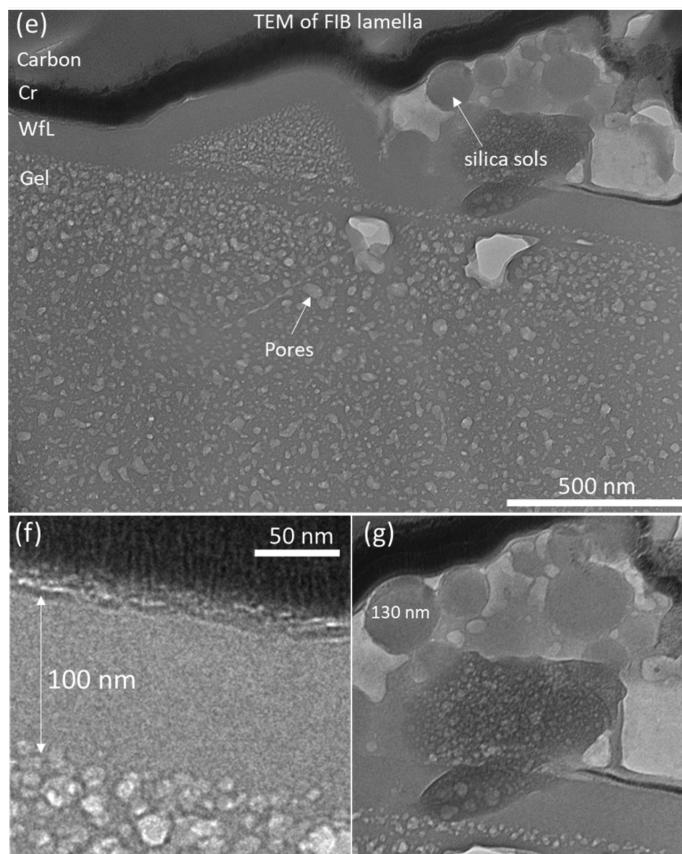


FIGURE 5 – Gel d’altération dans un verre de type CJ1. Adapté avec permission de [14]. Copyright 2020 American Chemical Society.

## 2.2 Modélisations existantes de l’altération des verres de stockages

Les travaux s’intéressant à la modélisation de l’altération du verre poursuivent généralement un des deux objectifs suivants :

- ~ Proposer une modélisation prédictive permettant de quantifier le relâchement de radionucléides dans l’environnement à long terme.
- ~ Améliorer la compréhension des mécanismes fondamentaux qui régissent l’altération du verre.

Historiquement, les premiers modèles de l’interaction verre-eau [23, 24] cherchaient à reproduire la vitesse d’altération et les profils de composition de couche d’altération observés expérimentalement, avec des lois de cinétique de réaction simples. Ces modèles se sont révélés insuffisants pour les verres multicomposants, en particulier sur la chute de vitesse d’altération. Par la suite, GRAMBOW [25] propose un modèle basé sur un équilibre thermodynamique du silicium avec la solution qui permet de décrire la chute de vitesse d’altération. Les travaux suivants se basent sur ce modèle pour proposer des modèles prédictifs à l’échelle macroscopique (colis), ce qui abouti à deux modèles : le modèle de Grambow [26] et le modèle  $r(t)$  [27]. Ces modèles permettent d’obtenir des résultats qualitativement et quantitativement satisfaisants en étant représentatifs des mécanismes

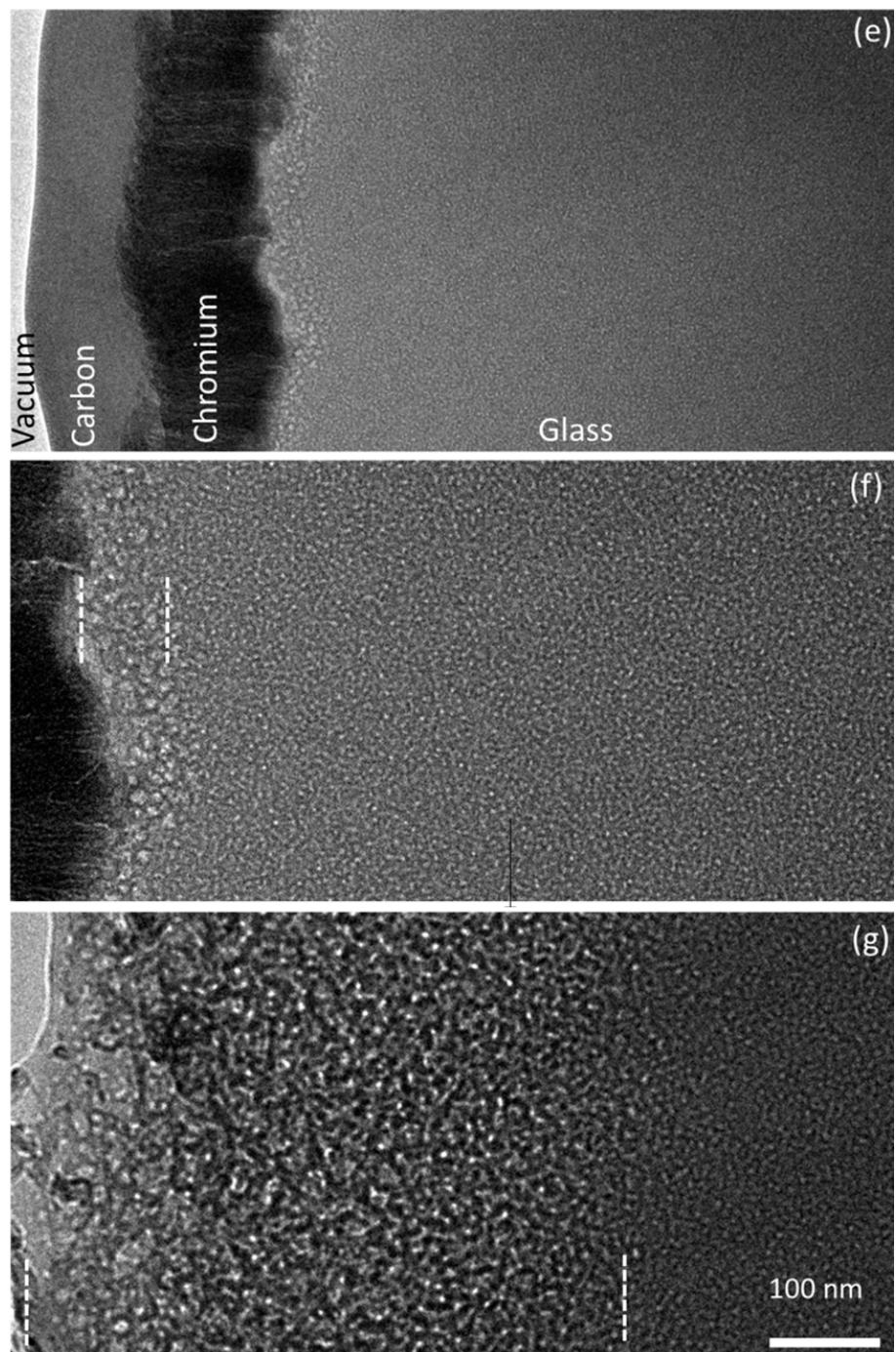


FIGURE 6 – Gel d'altération dans un verre de type CJ2. Adapté avec permission de [14]. Copyright 2020 American Chemical Society.

d'altération du verre. Cependant, ils contiennent des points d'incertitudes, notamment en ce qui concerne la diffusion dans la couche d'altération, la saturation de la solution en silicium et la vitesse résiduelle d'altération [28]. Pour adresser ces points et permettre une estimation précise du relâchement de radionucléides, il est crucial de développer des modélisations aux échelles microscopiques (atomique, moléculaire) et mésoscopiques (couche d'altération) qui permettront de mieux comprendre les mécanismes d'altération du verre.

Les principaux modèles activement développés aujourd'hui se décomposent en trois catégories selon l'échelle considérée [28] : macroscopique, mésoscopiques ou microscopiques.

### Modèles microscopiques

Au niveau microscopique, on s'intéresse en particulier à décrire la structure moléculaire du verre, son impact sur l'altération et son évolution provoquée par les mécanismes physico-chimiques en jeu. Les outils utilisés dans ces modèles comprennent les calculs « *ab initio* » et la dynamique moléculaire classique, entre autres [29].

Les calculs « *ab initio* » consistent à résoudre directement les équations de la mécanique quantique pour décrire les interactions entre particules, ce qui permet d'estimer les énergies d'activation associées aux réactions chimiques. La principale méthode utilisée est la DFT (*Density Functional Theory*). Pour la dissolution du verre, on étudie principalement l'énergie d'hydrolyse des liaisons Si—O—Si, qui constitue le principal processus limitant de l'altération du verre. Les modèles plus récents permettent d'estimer les énergies d'hydrolyse des différentes liaisons dans des verres multicomposants. Ces énergies varient selon la composition du verre, la structure du réseau, le pH de la solution, etc. La connaissance de ces énergies permet ensuite d'estimer les cinétiques de dissolution dans les modèles à plus grande échelle. Les modèles *ab initio* aident également à l'identification des mécanismes microscopiques en jeu lors de l'altération du verre.

La complexité computationnelle des approches *ab initio* limite fortement la taille des systèmes qui peuvent être étudiés par ces méthodes (en nombre de particules). Pour modéliser des systèmes avec plus d'atomes, on utilise la dynamique moléculaire classique. Cette approche est basée sur l'utilisation de potentiels empiriques pour décrire les interactions entre atomes. On peut alors réaliser des simulations de systèmes bien plus grands (plusieurs millions d'atomes). Ces approches sont appliquées pour étudier la structure moléculaire du verre. Par exemple, [30] étudie la structure poreuse formée par réorganisation moléculaire du verre lorsque que l'on retire les éléments plus solubles (bore, sodium). En utilisant des potentiels plus complexes, on peut également décrire les réactions chimiques, ce qui permet d'étudier le comportement du verre en présence d'eau (hydratation, dissolution).

### Modèles mésoscopiques

Les modèles mésoscopiques visent à décrire la couche d'altération et les phénomènes qui se produisent à l'intérieur. Les modèles cherchant à décrire la couche d'altération à cette échelle semblent tous suivre une approche de type Monte-Carlo, qui consiste à représenter le verre par un automate cellulaire probabiliste ([31] pour une définition générique), dans lequel les cellules représentent des atomes, qui vont changer d'état ou se déplacer selon les états des cellules adjacentes. Dans le but de comprendre l'impact de la couche d'altération sur la vitesse de

dissolution de verre, ces modèles se sont déclinés en plusieurs variantes. Le modèle initial [32] datant des années 90, était limité par la diffusion des espèces en solution traitée explicitement. Des modèles alternatifs ont vu le jour par la suite pour améliorer les performances et la cohérence avec les mécanismes chimiques [33, 34, 35]. Plus récemment, un modèle Monte-Carlo visant à considérer un réseau amorphe plutôt qu'une grille régulière a été développé [36].

Par leur principe, ces modèles Monte-Carlo peuvent être considérés comme relevant de l'échelle microscopique, moléculaire, car la modélisation se base sur la description de la position des atomes et de leurs déplacements ou changement d'état (hydrolyse d'une liaison par exemple). Cependant, en opposition aux modèles de dynamique moléculaire, ces approches Monte-Carlo recherchent des performances plus élevées en simplifiant les mécanismes physiques, dans le but de simuler un système considérablement plus grand. En ce sens, ces approches Monte-Carlo ont donc une portée mésoscopique, à l'échelle de la couche d'altération (système allant de  $100\text{ nm}$  à  $1\text{ }\mu\text{m}$ ). De plus, les approches de type Monte-Carlo fournissent généralement une manière alternative de résoudre des problèmes macroscopiques de type EDP ou optimisation, via les propriétés des chaînes de Markov [31]. Ce point de vue nous motive également à considérer les approches Monte-Carlo comme des méthodes mésoscopiques.

## Modèles macroscopiques

Ces modèles ont pour objectif de modéliser la dissolution du verre à l'échelle du colis. Ils participent au premier objectif cité ci-dessus, à savoir quantifier le relâchement de radionucléides dû à l'altération du colis. Pour les études de sûreté, les résultats de ces modèles à l'échelle colis sont ensuite utilisés dans des modèles géologiques, qui modélisent le transport des radionucléides dans l'environnement en partant du centre de stockage souterrain.

Parmi ces modèles, on trouve les anciens modèles de Grambow [26] et  $r(t)$  [27]. Plus récemment, le modèle GRAAL [37] a été développé dans le but d'introduire les propriétés passivantes de la couche d'altération. Ce modèle se base sur la modélisation de GRAMBOW et MULLER [26] pour définir une loi de dissolution basée sur un principe thermodynamique. Il y ajoute une barrière diffusive en considérant une couche d'altération protectrice (PRI, *Passivating Reactive Interphase*), d'épaisseur variable au cours du temps. L'épaisseur de cette couche d'altération est influencée par les réactions chimiques prises en compte et influe en retour sur la diffusion des composants depuis le verre vers la solution.

Ce modèle a permis d'obtenir de nombreux résultats quantitatifs [28] et d'améliorer significativement les estimations d'altération du verre. Cependant, sa faiblesse réside dans la prise en compte de la passivation par la couche d'altération. Les propriétés associées à cette couche d'altération dans GRAAL sont purement empiriques et leur dépendance à la composition est très limitée. Des modélisations à l'échelle de la couche d'altération sont nécessaires pour fournir les informations nécessaires au modèle GRAAL.

### 3 Objectifs de cette thèse

Ce sujet de thèse est motivé et soutenu par le projet VESTA du CEA. Ce projet a pour but d'étudier l'altération à long terme des verres de confinement de déchets radioactifs. Il vise à réunir les travaux expérimentaux et de modélisation aux différentes échelles introduites et décrites ci-dessus, afin d'obtenir une méthode générale permettant de prédire l'altération à long terme d'un verre selon sa composition et son environnement. Cet outil permettra ainsi d'estimer le relâchement de radionucléides possible lors du stockage des déchets radioactifs HA au sein du centre Cigéo.

Le calcul de l'altération globale du verre à long terme est assuré par des modèles macroscopiques du verre (échelle colis). Ces modèles décrivent la vitesse de dissolution du verre en prenant en compte de manière simplifiée les phénomènes se produisant lors de l'altération du verre. Dans le cadre du projet VESTA, il s'agit du modèle GRAAL, développé au CEA de Marcoule. Dans le modèle GRAAL, le gel d'altération est considéré comme une couche d'épaisseur variable et qui agit comme une barrière diffusive en lui attribuant des coefficients de diffusion plus faible. La cinétique de diffusion dans le gel d'altération est un paramètre primordial dans ce modèle. L'évolution des propriétés du gel affectant la diffusion n'est cependant pas prise en compte, car ces propriétés ne sont pas facilement accessibles expérimentalement et aucun modèle existant n'est adapté à la simulation de l'évolution du gel d'altération.

Pour développer les connaissances concernant l'évolution du gel d'altération, le projet VESTA a donc souhaité le développement d'un modèle mésoscopique du gel d'altération. Les principaux points d'intérêt, attendus en tant que résultats du modèle, sont les suivants :

- ~ La cinétique de formation de porosité dans un verre sain conduisant au gel d'altération.
- ~ L'évolution de la topologie du gel, qui affecte la diffusion. Quantitativement, cela se décrit par des propriétés telles que la distribution de taille des pores, la connectivité des pores, la tortuosité, etc.
- ~ L'impact de cette topologie sur la mobilité des éléments dans la couche de gel.

L'approche des méthodes à champ de phase a été choisie pour le développement de ce nouveau modèle mésoscopique. Ce choix a été motivé par plusieurs raisons. En premier lieu, les méthodes à champ de phase sont particulièrement adaptées pour la simulation à l'échelle mésoscopique de matériaux présentant une microstructure, telle que la porosité du gel d'altération. Il s'agit d'une méthode performante pour la modélisation d'interfaces libres complexes et le couplage avec des effets thermodynamiques et chimiques. Le mûrissement d'Ostwald dû à la tension de surface, qui entraîne l'évolution de la topologie du gel [14], est pris en compte automatiquement dans les modèles à champ de phase. La méthode est donc *a priori* bien adaptée au problème. Cependant, la modélisation de dissolution par des méthodes à champ de phase ne fait pas l'objet de beaucoup de travaux de recherche dans la littérature, il s'agit d'un sujet relativement peu exploré. De plus, il s'agit d'une approche « milieu continu », ce qui la différencie fortement des modélisations existantes à cette échelle mésoscopique.

En résumé, on peut définir l'objectif principal de cette thèse par :

- ~ Proposer un modèle à champ de phase applicable à la dissolution d'un solide, qui pourra être utilisé pour simuler l'évolution des gels d'altération des verres.

Afin de justifier l'applicabilité du modèle à la simulation des gels d'altération, nous avons décidé de respecter deux conditions :

- ~ Les hypothèses sous-jacentes à la méthode de modélisation doivent être cohérentes avec les mécanismes moléculaires de l'altération du verre.
- ~ Le modèle doit permettre de simuler la formation du gel d'altération dans un verre initialement sain. Plus largement, on a souhaité pouvoir simuler la formation de porosité par dissolution avec notre modèle.

Ces points permettront en particulier d'appuyer le caractère prédictif de la modélisation, qui a pour but ultime d'être appliquée dans des simulations à long terme prédictives.

## Références du chapitre

- [1] Léa BRUNSWIC et al. « Altération des verres industriels en milieux aqueux et atmosphérique : mécanismes, cinétiques, caractérisations ». In : *Matériaux & Techniques* 110.4 (2022), p. 402. ISSN : 1778-3771. doi : [10.1051/mattech/2022024](https://doi.org/10.1051/mattech/2022024) (cf. p. 13, 17, 18, 22-24).
- [2] Simon PRAUSE et al. « Alteration of basaltic glass within the Surtsey hydrothermal system, Iceland – Implication to oceanic crust seawater interaction ». In : *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 429 (sept. 2022), p. 107581. ISSN : 0377-0273. doi : [10.1016/j.jvolgeores.2022.107581](https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2022.107581) (cf. p. 13).
- [3] ANDRA. *Liste des documents de l'ANDRA*. <https://inventaire.andra.fr/liste-des-documents>. [Online ; accessed 25-June-2024]. 2024 (cf. p. 14).
- [4] ANDRA. *Inventaire national des matières et déchets radioactifs*. <https://inventaire.andra.fr/sites/default/files/pdf/202312014-ANDRA-RAPPORTDESYNTHÈSE-INTERACTIF-PAP-HD.pdf>. [Online ; accessed 25-June-2024]. 2023 (cf. p. 14, 15).
- [5] Étienne VERNAZ et Jérôme BRUEZIÈRE. « History of Nuclear Waste Glass in France ». In : *Procedia Materials Science* 7 (2014), p. 3-9. ISSN : 2211-8128. doi : [10.1016/j.mspro.2014.10.002](https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.10.002) (cf. p. 16).
- [6] E. VERNAZ, S. GIN et C. VEYER. « Waste Glass ». In : *Comprehensive Nuclear Materials*. Elsevier, 2012, p. 451-483. ISBN : 9780080560335. doi : [10.1016/b978-0-08-056033-5.00107-5](https://doi.org/10.1016/b978-0-08-056033-5.00107-5) (cf. p. 16-18).
- [7] ANDRA. *Colis de déchets vitrifiés CSD-V*. <https://inventaire.andra.fr/families/colis-de-dechets-vitrifies-csd-v-oranola-hague>. [Online ; accessed 25-October-2024]. 2024 (cf. p. 16).
- [8] Toxicité radioactive. <https://laradioactivite.com/articles/dechets-radioactifs/radiotoxicitecu>. [Online ; accessed 28-October-2024] (cf. p. 17).
- [9] Stéphane GIN et Isabelle RIBET. « Comportement à long terme des verres nucléaires de type R7T7 : Bilan des connaissances près de l'échéance de la loi Bataille ». In : *Actualité Chimique* N°285-286 (Actualité Chimique N°285-286 2005). Sous la dir. de Société Chimique de FRANCE, p. 72-77 (cf. p. 17, 19).
- [10] ANDRA. *Colis de déchets vitrifiés (CSD-B et CSD-RB) : effluents de rinçages*. <https://inventaire.andra.fr/families/colis-de-dechets-vitrifies-csd-b-et-csd-rb-effluents-de-rincages-oranola-hague>. [Online ; accessed 25-October-2024]. 2024 (cf. p. 17).
- [11] M.I. OJOVAN et W.E. LEE. « Immobilisation of Radioactive Waste in Glass ». In : *An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation*. Elsevier, 2014, p. 245-282. ISBN : 9780080993928. doi : [10.1016/b978-0-08-099392-8.00017-6](https://doi.org/10.1016/b978-0-08-099392-8.00017-6) (cf. p. 17, 18).
- [12] E. VERNAZ et al. « Present understanding of R7T7 glass alteration kinetics and their impact on long-term behavior modeling ». In : *Journal of Nuclear Materials* 298.1–2 (sept. 2001), p. 27-36. ISSN : 0022-3115. doi : [10.1016/s0022-3115\(01\)00643-2](https://doi.org/10.1016/s0022-3115(01)00643-2) (cf. p. 18, 22).
- [13] Stéphane GIN et al. « Aqueous alteration of silicate glass : state of knowledge and perspectives ». In : *npj Materials Degradation* 5.1 (août 2021). ISSN : 2397-2106. doi : [10.1038/s41529-021-00190-5](https://doi.org/10.1038/s41529-021-00190-5) (cf. p. 21, 22, 24, 117).

- [14] S. GIN et al. « A General Mechanism for Gel Layer Formation on Borosilicate Glass under Aqueous Corrosion ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 124.9 (mars 2020), p. 5132-5144. ISSN : 1932-7447. doi : [10.1021/acs.jpcc.9b10491](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10491) (cf. p. 22, 24-27, 30, 79, 122, 165).
- [15] S. GIN et al. « An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass ». In : *Materials Today* 16.6 (juin 2013), p. 243-248. ISSN : 1369-7021. doi : [10.1016/j.mattod.2013.06.008](https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.06.008) (cf. p. 22).
- [16] Stéphane GIN et al. « Dynamics of self-reorganization explains passivation of silicate glasses ». In : *Nature Communications* 2018 9 :1 9 (1 juin 2018), p. 1-9. ISSN : 2041-1723. doi : [10.1038/s41467-018-04511-2](https://doi.org/10.1038/s41467-018-04511-2) (cf. p. 22-25, 122).
- [17] Sara DEPIERRE. « Etude des mécanismes d'altération du verre par des eaux cimentaires ». Thèse de doctorat dirigée par Angeli, Frédéric Physique Montpellier 2 2012. Thèse de doct. 2012 (cf. p. 22, 23).
- [18] Stéphane GIN et al. « Origin and consequences of silicate glass passivation by surface layers ». In : *Nature Communications* 6.1 (fév. 2015). doi : [10.1038/ncomms7360](https://doi.org/10.1038/ncomms7360) (cf. p. 22).
- [19] B.C. BUNKER. « Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses ». In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 179 (nov. 1994), p. 300-308. ISSN : 0022-3093. doi : [10.1016/0022-3093\(94\)90708-0](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90708-0) (cf. p. 24).
- [20] Thorsten GEISLER et al. « The mechanism of borosilicate glass corrosion revisited ». In : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 158 (2015), p. 112-129. ISSN : 0016-7037. doi : [10.1016/j.gca.2015.02.039](https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.02.039) (cf. p. 25, 79).
- [21] S. GIN et al. « Effects of irradiation on the mechanisms controlling the residual rate of an alumino-borosilicate glass ». In : *npj Materials Degradation* 6.1 (juill. 2022). ISSN : 2397-2106. doi : [10.1038/s41529-022-00266-w](https://doi.org/10.1038/s41529-022-00266-w) (cf. p. 25).
- [22] John D VIENNA et al. « Current understanding and remaining challenges in modeling long-term degradation of borosilicate nuclear waste glasses ». en. In : *Int. J. Appl. Glass Sci.* 4.4 (déc. 2013), p. 283-294. doi : [10.1111/ijag.12050](https://doi.org/10.1111/ijag.12050) (cf. p. 25, 94, 117).
- [23] R.H. DOREMUS. « Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in a glass surface ». In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 19 (déc. 1975), p. 137-144. ISSN : 0022-3093. doi : [10.1016/0022-3093\(75\)90079-4](https://doi.org/10.1016/0022-3093(75)90079-4) (cf. p. 26).
- [24] Z BOKSAY, G BOUQUET et S DOBOS. « The kinetics of the formation of leached layers on glass surfaces ». In : *Phys. Chem. Glasses* 9.2 (1968), p. 69-71 (cf. p. 26).
- [25] B. GRAMBOW. « A General Rate Equation for Nuclear Waste Glass Corrosion ». In : *MRS Online Proceedings Library* 44.1 (déc. 1984), p. 15-27. ISSN : 1946-4274. doi : [10.1557/PROC-44-15](https://doi.org/10.1557/PROC-44-15) (cf. p. 26).
- [26] Bernd GRAMBOW et R. MULLER. « First-Order Dissolution Rate Law and the Role of Surface Layers in Glass Performance Assessment ». In : *Journal of Nuclear Materials* 298 (sept. 2001), p. 112-124. doi : [10.1016/S0022-3115\(01\)00619-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00619-5) (cf. p. 26, 29).
- [27] I. RIBET et al. « Long-term behavior of nuclear glass : the r(t) operational model ». In : Global 2001 international conference on : "back-end of the fuel cycle : from research to solutions". MANAGEMENT OF RADIOACTIVE WASTES, AND NON-RADIOACTIVE WASTES FROM NUCLEAR FACILITIES. France, 2001 (cf. p. 26, 29).
- [28] Eric M. PIERCE et al. « Modeling Interfacial Glass-Water Reactions : Recent Advances and Current Limitations ». In : *International Journal of Applied Glass Science* 5.4 (juill. 2014), p. 421-435. ISSN : 2041-1294. doi : [10.1111/ijag.12077](https://doi.org/10.1111/ijag.12077) (cf. p. 28, 29).
- [29] Jincheng Du et Jessica M. RIMSZA. « Atomistic computer simulations of water interactions and dissolution of inorganic glasses ». In : *npj Materials Degradation* 1.1 (nov. 2017). ISSN : 2397-2106. doi : [10.1038/s41529-017-0017-y](https://doi.org/10.1038/s41529-017-0017-y) (cf. p. 28).
- [30] Mélanie TARON, Jean-Marc DELAYE et Stéphane GIN. « A classical molecular dynamics simulation method for the formation of "dry" gels from boro-aluminosilicate glass structures ». In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 553 (fév. 2021), p. 120513. doi : [10.1016/j.jnoncrysol.2020.120513](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120513) (cf. p. 28).
- [31] Damien REGNAULT. « Sur les automates cellulaires probabilistes : comportements asynchrones ». Thèse de doctorat dirigée par Schabanel, Nicolas. Thèse de doct. Ecole normale supérieure de Lyon, 2008 (cf. p. 28, 29).
- [32] Marc AERTSENS et Pierre VAN ISEGHEM. « Modelling glass dissolution with a Monte Carlo technique ». English. In : t. 412. Cited by : 29. Materials Research Society, 1996, [d]271-278 (cf. p. 29).
- [33] Aurélien LEDIEU et al. « Contribution of Monte Carlo Modeling to Understanding the Alteration of Nuclear Glasses by Water ». In : *Nuclear Science and Engineering* 153.3 (juill. 2006), p. 285-300. ISSN : 1943-748X. doi : [10.13182/nse06-a2614](https://doi.org/10.13182/nse06-a2614) (cf. p. 29).

- [34] Jean-Marc DELAYE et al. « Advanced Monte Carlo method for simulating glass alteration : Application to aluminoborosilicate glasses ». In : *Journal of the American Ceramic Society* (oct. 2024). ISSN : 1551-2916. DOI : [10.1111/jace.20167](https://doi.org/10.1111/jace.20167) (cf. p. 29, 78).
- [35] Sébastien KERISIT et Eric M. PIERCE. « Monte Carlo simulations of the dissolution of borosilicate glasses in near-equilibrium conditions ». In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 358.10 (mai 2012), p. 1324-1332. ISSN : 0022-3093. DOI : [10.1016/j.jnoncrysol.2012.03.003](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.03.003) (cf. p. 29).
- [36] Sébastien KERISIT et Jincheng Du. « Monte Carlo simulation of borosilicate glass dissolution using molecular dynamics-generated glass structures ». In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 522 (oct. 2019), p. 119601. ISSN : 0022-3093. DOI : [10.1016/j.jnoncrysol.2019.119601](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119601) (cf. p. 29).
- [37] P. FRUGIER et al. « SON68 nuclear glass dissolution kinetics : Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model ». In : *Journal of Nuclear Materials* 380.1-3 (oct. 2008), p. 8-21. ISSN : 0022-3115. DOI : [10.1016/j.jnucmat.2008.06.044](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.06.044) (cf. p. 29).



## CHAPITRE II

# Méthodes de modélisation et de simulation

### *Sommaire du chapitre*

II-1	La théorie du champ de phase . . . . .	35
II-2	La méthode de Boltzmann sur réseau (LBM) . . . . .	57
II-3	Conclusion du chapitre . . . . .	72
	Références du chapitre . . . . .	72

Ce chapitre est consacré à l'introduction des méthodes utilisées durant la réalisation de la thèse. Dans la première section, nous parlerons de la théorie du champ de phase, le principal outil de modélisation utilisé dans la thèse. Cette théorie permet d'obtenir une classe de modèle sous forme d'équations aux dérivées partielles qui sont utilisées comme méthodes de suivi d'interface. Ce sont des méthodes performantes qui permettent de modéliser des problèmes mettant en jeu des interfaces complexes. Leur principale particularité est l'utilisation d'une indicatrice de phase diffuse dont l'évolution est déterminée par une équation aux dérivées partielles. Nous présenterons les origines de la méthode puis les principales approches de modélisation champ de phase applicables à la dissolution du verre.

Dans la seconde section, nous présenterons la méthode de Boltzmann sur réseau, utilisée dans la thèse pour la résolution numérique des équations aux dérivées partielles. Il s'agit d'une classe de méthodes numériques basée sur la discrétisation de l'équation de Boltzmann. Cette méthode est particulièrement adaptée à la résolution d'équation aux dérivées partielles conservatives avec un terme dissipatif. Historiquement, la méthode de Boltzmann sur réseau a permis des simulations d'écoulements de Navier-Stokes dans des systèmes multiphasés très tôt grâce à sa simplicité d'implémentation et à de très bonnes performances de calculs. Dans cette section, nous présenterons les origines de la méthode de Boltzmann sur réseau et nous détaillerons la forme générale des schémas numériques qui seront utilisés dans les chapitres suivants, accompagnés de quelques résultats théoriques.

## 1 La théorie du champ de phase

Les modèles à champ de phase ont pour but la modélisation de systèmes multiphasés. Ils permettent la résolution numérique de problèmes mathématiques impliquant des interfaces libres. Il s'agit donc d'une méthode de suivi d'interface. La principale caractéristique des

modèles à champ de phase est l'utilisation d'une indicatrice de phase continue pour repérer l'interface de manière indirecte. L'évolution de l'interface peut alors être modélisée par une EDP en temps et espace et résolue par des méthodes numériques classiques.

Cette caractéristique est partagée avec plusieurs autres méthodes, telles que la méthode *level-set* et les méthodes *volume of fluids* (VOF). Ces méthodes de suivi « indirectes » s'opposent aux méthodes de suivi d'interfaces dites « directes », pour lesquelles on suivra avec exactitude la position de l'interface par un ensemble de points (*Front-Tracking*).

La méthode champ de phase se distingue des autres méthodes implicites par deux points :

- ~ L'équation d'évolution de l'indicatrice de phase est obtenue (ou peut être obtenue) par un principe de minimisation d'un potentiel thermodynamique. Le potentiel utilisé est souvent l'énergie libre  $\mathcal{F}$  (énergie de Helmholtz).
- ~ Les modèles à champ de phase ont généralement vocation à être couplés avec un phénomène changement de phase basé sur la thermodynamique du système, ce qui est rendu possible par le point précédent.

Par les points précédents, les méthodes de types champs de phases sont fréquemment utilisées pour la simulation de la solidification dans des alliages, pour lesquelles les données thermodynamiques (énergies, potentiels, etc.) sont souvent connues ou suivent des modèles thermodynamiques relativement simples.

Le but de cette section est de présenter le cadre théorique des méthodes champ de phase afin d'expliquer les cadres d'applications et la cohérence thermodynamique des méthodes que nous proposerons dans les chapitres suivants. Il s'agit également de présenter les différentes méthodes à champ de phase disponibles dans la littérature permettant de modéliser la transition de phase, applicables dans le cas de la dissolution d'un solide.

Nous commencerons par présenter les origines de la méthode champ de phase en Section II-1.1. Ensuite, en Section II-1.2, nous décrirons quelques exemples de modèles à champ de phase utilisés pour la modélisation de transitions de phases en lien avec la formation de microstructures et nous présenterons l'état de l'art de l'application de ces méthodes pour la modélisation de la dissolution.

## 1.1 Origines des méthodes champ de phase

Comme indiqué ci-dessus, les méthodes à champ de phase sont intimement liées à une modélisation basée sur un principe de minimisation d'énergie. Historiquement, ces méthodes ont été développées par la modélisation de la thermodynamique des systèmes multiphasés. Les premières modélisations thermodynamiques d'un système diphasique sont issus des travaux de WAALS [38], qui propose une équation d'état permettant de décrire la transition gaz-liquide (traduction de ses travaux dans les références [39, 40, 41]). Par la suite, Landau [42] s'intéresse à d'autres types de transitions de phase et développe la théorie de Landau. Cette théorie, datant des années 1930, constitue les premiers modèles thermodynamiques utilisant un « champ de phase » (appelé paramètre d'ordre dans ce cadre) indiquant l'état du système localement. Cependant, la théorie du champ de phase est généralement restreinte aux modélisations prenant en compte la thermodynamique des interfaces. La modélisation de la thermodynamique des interfaces arrive plus tard, dans les années 1950, par les travaux de

HILLERT [43] puis CAHN et HILLIARD [44], qui s'intéressaient à la séparation de phase. Nous allons introduire l'origine des méthodes à champ de phase en commençant par décrire les phénomènes de séparation de phase et leur modélisation dans la Section II-1.1.1. Par la suite, les modèles à champ de phase ont été étendus aux transitions de phase en utilisant la théorie de Landau, ce qui constituera la Section II-1.1.2. Enfin, en Section II-1.1.2, nous présenterons une forme générale de modèle à champ de phase, qui constitue la base des méthodes champs de phase utilisées aujourd'hui.

### 1.1.1 Séparation de phase

Les méthodes à champ de phase trouvent leur origine dans l'étude de la thermodynamique de la séparation de phase. La séparation de phase peut être classifiée en 2 mécanismes (voir CAHN [45]) :

- ~ La nucléation-croissance, qui est un phénomène stochastique se produisant dans une phase métastable, correspondant à un minimum local d'énergie. Dans cette situation, illustrée sur la Fig. 7, le système doit franchir une barrière énergétique pour que la nucléation s'enclenche. Cette barrière ne peut alors être franchie que localement par l'apparition de fluctuation énergétique, par exemple dues à la présence d'impuretés.
- ~ La décomposition spinodale, qui se produit lorsqu'il n'y a pas de barrière énergétique s'opposant à la séparation de phase. Cette condition est remplie lorsque le système se trouve dans un état d'équilibre instable, c'est-à-dire un maximum local d'énergie. La séparation de phase se produit alors spontanément.

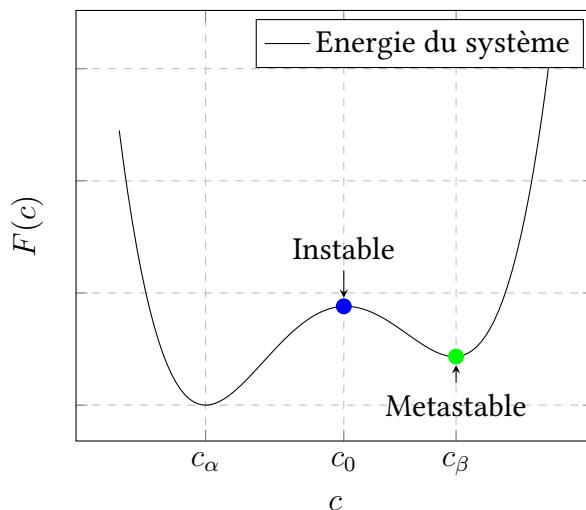


FIGURE 7 – Illustration système instable et métastable.

De la fin du 19e siècle au milieu du 20e, ces deux mécanismes ont servi à tour de rôle pour expliquer la séparation de phase, observée par exemple lors de la solidification d'alliages ou lors de la vitrification [45]. Les premières mentions de décomposition spinodale remontent à GIBBS [46]. Cependant, ces phénomènes ne sont pas mis en évidence expérimentalement et une théorie de la nucléation est développée, qui donne de bons résultats [45]. Dans les années 40, la décomposition spinodale se retrouve majoritairement ignorée, car son observation requiert de pousser le système dans un état instable sans provoquer la nucléation.

En 1943, DANIEL et LIPSON [47] observent des fluctuations spatiales dans des alliages solidifiés dont on ne peut expliquer les ordres de grandeurs par la théorie de la nucléation. Puis, dans sa thèse en 1955, HILLERT [43] propose un modèle basé sur la théorie de la décomposition spinodale permettant d'expliquer les résultats de DANIEL et LIPSON [47]. Cette théorie de la décomposition spinodale est ensuite développée par CAHN et HILLIARD [44], à qui on attribue aujourd'hui l'origine des modèles à champ de phase.

Nous allons donc introduire ces méthodes à champs de phase en commençant par décrire le phénomène de décomposition spinodale et sa modélisation par CAHN et HILLIARD [44], puis nous y introduirons l'évolution temporelle et les travaux de ALLEN et CAHN [48].

### Décomposition spinodale

Pour décrire la décomposition spinodale, prenons l'exemple d'un mélange binaire d'énergie libre molaire  $F(c, T)$  telle que proposée en Fig. 8. Cette figure montre  $F(c, T)$  en fonction de  $c$  pour différentes températures. Le système présente une température critique (courbe verte) en dessous de laquelle l'énergie libre devient concave en fonction de la composition  $c$ . Lorsque la température est supérieure à la température critique (courbe rouge), le système est stable quelle que soit la composition locale, qui va donc évoluer vers un champ de composition constant par diffusion (loi de Fick). Lorsque la température diminue, l'énergie libre prend la forme d'un double puits (courbe bleue), c'est-à-dire présentant deux minima séparés par une zone concave (de dérivée seconde négative).

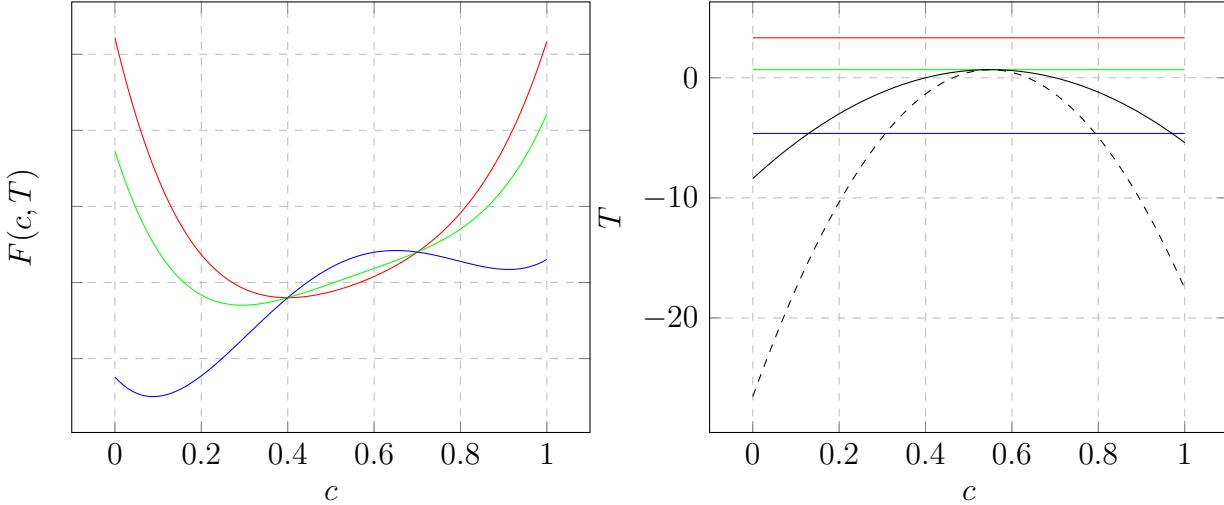


FIGURE 8 – Exemple d'énergie libre pour un système qui présente une zone d'énergie libre concave (zone de décomposition spinodale). À gauche, énergie libre du système pour différents isothermes, indiqués par couleur similaire sur la figure de droite. À droite, diagramme de phase composition-température correspondant. La courbe en pointillé est la courbe spinodale, qui délimite la zone d'instabilité (sous la courbe). L'instabilité est caractérisée par une dérivée seconde négative (concavité) de l'énergie libre (bosse centrale de la courbe bleue à gauche). La courbe pleine noire est la courbe binodale. Entre les courbes binodale et spinodale se trouve la zone de métastabilité. Dans cette zone, le système n'évoluera pas spontanément même s'il n'est pas optimal énergétiquement (cas du creux de la courbe bleue entre  $c = 0.8$  et  $c = 1$ ).

La décomposition spinodale se produit quand le système se retrouve dans la zone concave de l'énergie libre (zone spinodale sur la Fig. 8). On va donc étudier un système dans cette situation.

On considère un volume  $V$  de composition  $c_0$  (constante spatialement). On s'intéresse à la variation d'énergie lors d'une séparation de phase, c'est-à-dire lorsque le système évolue vers  $V_1$  à  $c_0 - \epsilon$  et  $V_2$  à  $c_0 + \epsilon$ , de même composition totale. L'énergie dans le second cas se construit géométriquement par le schéma Fig. 9. On remarque que toute séparation de la composition entraîne une diminution d'énergie. Cette évolution vers deux phases séparées va alors se produire spontanément, jusqu'à atteindre un équilibre. Cet équilibre se produit lorsque les deux phases atteignent une composition telle que les dérivées de leurs énergies libres sont égales et que les tangentes se superposent. On appelle cette méthode construction des tangentes communes, initialement introduite par GIBBS [49]. Les compositions d'équilibre obtenues par cette méthode sont notés  $c_{low}$  et  $c_{high}$  sur la Figure 9.

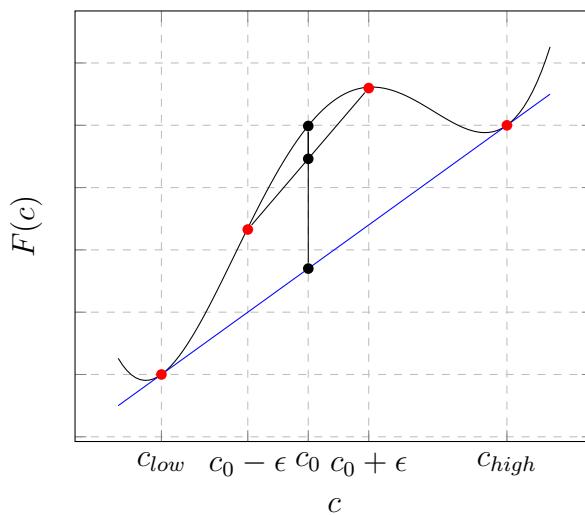


FIGURE 9 – Évolution spontanée de la composition dans une zone d'énergie libre concave. Le système évolue spontanément car une séparation infinitésimale de la composition conduit toujours à une énergie totale plus faible, sans apparition « abrupte » d'interfaces, qui constituerait une barrière à cause de l'énergie interfaciale introduite. L'évolution se produit jusqu'à l'état prédit par la construction de tangente commune, en bleu sur le graphe. Cet état correspond à deux phases en équilibre thermodynamique (même dérivée de l'énergie libre  $\partial f / \partial c$ ), et qui minimisent l'énergie totale du système. On notera que les phases individuelles à l'équilibre ne vérifient pas  $\partial f / \partial c = 0$ .

En pratique, la séparation de phase fait apparaître une autre énergie, non prise en compte jusqu'ici : l'énergie interfaciale, qui mesure l'excès d'énergie dû à la coexistence de deux phases aux propriétés différentes. Cette énergie est toujours une contribution positive et forme donc une barrière à la séparation de phase. Dans le cas de la nucléation, il est nécessaire de former une zone (une gouttelette par exemple) dont la composition est très différente du reste du domaine pour réduire l'énergie libre totale (la composition doit être dans l'autre puits d'énergie). Cette zone doit commencer par être de petite taille et croître avec le temps. Cependant, dans ce cas, l'énergie interfaciale est initialement plus importante que la diminution d'énergie due à la séparation de phase. La nucléation ne peut alors pas se déclencher sans un apport initial d'énergie localisé.

Pour le cas de la décomposition spinodale, cette énergie n'est plus bloquante : en effet, la séparation de phase n'a plus besoin de se produire localement avec une forte variation de composition. Elle se produit par des variations infinitésimales de composition au sein de larges zones, sans barrière énergétique s'y opposant.

Cela conduit à la formation d'un mélange diphasique dont la structure présente des variations spatiales sur des grandes échelles, car la seconde phase se développe sous forme de variation de composition faible sur de larges zones.

### Modélisation de la décomposition spinodale

La première modélisation de la décomposition spinodale est issue des travaux de HILLERT [43] en 1956. Nous allons ici reprendre la formulation de CAHN et HILLIARD [44]. L'objectif de ces modélisations était de prédire les variations spatiales apparaissant lors de la décomposition spinodale, ce qui nécessite de prendre en compte les termes d'énergie interfaciale dans l'énergie libre. Il s'agit des contributions à l'énergie libre associée aux gradients de composition. Pour exprimer l'énergie libre volumique en fonction du gradient de composition, CAHN et HILLIARD [44] utilisent un développement de Taylor à l'ordre deux de l'énergie volumique  $f(c, \nabla c, \nabla^2 c, \dots)$  en fonction des dérivées spatiales de la composition. L'énergie libre peut être exprimée sous la forme

$$f(c, \nabla c, \nabla^2 c, \dots) = f_0(c) + \nabla c \cdot \frac{\partial f}{\partial \nabla c} + \nabla^2 c : \frac{\partial f}{\partial (\nabla^2 c)} + \frac{1}{2} \nabla c^2 : \frac{\partial^2 f}{\partial (\nabla c)^2} + \dots \quad (1)$$

où les puissances sur les vecteurs représentent des produits tensoriels. Maintenant, dans un milieu isotrope (ou un cristal de maille cubique), la symétrie des interactions (par réflexion et par rotation des axes) implique que les tenseurs  $\frac{\partial f}{\partial (\nabla^2 c)}$  et  $\frac{\partial^2 f}{\partial (\nabla c)^2}$  sont isotropes. On les note donc sous la forme

$$\frac{\partial^2 f}{\partial (\nabla c)^2} = \kappa_1 \mathbf{I} \quad \text{et} \quad \frac{\partial f}{\partial (\nabla^2 c)} = \kappa_2 \mathbf{I}$$

De plus, le vecteur  $\partial f / \partial \nabla c$  est nécessairement nul (par symétrie également). On peut maintenant exprimer l'énergie libre totale du système en intégrant  $f$  sur le volume  $V$ . L'intégrale du terme en  $\nabla^2 c$  s'exprime par le théorème de la divergence en une intégrale de  $(\nabla c)^2$  sur le volume et une intégrale de  $\nabla c$  sur le bord du domaine. On néglige cette dernière (système fermé). On obtient alors l'énergie libre totale du système sous la forme d'une fonctionnelle  $\mathcal{F}$  qui s'écrit

$$\mathcal{F}(c, \nabla c) = \int_V \left[ f_0(c) + \frac{\alpha}{2} |\nabla c|^2 \right] dV \quad (2)$$

où  $\alpha$  est une constante dépendant des valeurs de  $\kappa_1$  et  $\kappa_2$  introduits plus tôt.

Le terme  $f_0$  correspond à l'énergie libre volumique du mélange homogène, sans gradient de composition. Dans le cas où plusieurs phases peuvent coexister, il prendra la forme d'une fonction avec plusieurs minimums locaux. Dans le cas diphasique, on aura un double puits comme celui de la Fig. 7. Le second terme peut être assimilé à un potentiel d'interaction entre les deux composants, qui varie spatialement à cause des variations locales de composition.

CAHN et HILLIARD [44] étudient ensuite les équilibres possibles par minimisation de cette fonctionnelle d'énergie libre  $\mathcal{F}$ . Ils montrent que les minima prennent la forme d'un champ

de composition  $c$  qui forme 2 zones de valeurs constantes  $c_\alpha$  et  $c_\beta$  séparées par zone de transition continue avec un profil en tangente hyperbolique. Cette zone de transition est qualifiée d'interface diffuse.

### Évolution temporelle, équation de Cahn-Hilliard

Jusqu'ici, nous nous sommes seulement intéressés à la séparation de phase d'un point de vue stationnaire, par la description des causes, les conditions de mises en places et la caractérisation des états d'équilibre possibles. Cependant, la séparation de phase est un phénomène fortement contrôlé par des effets cinétiques. En particulier, la mobilité des composants constraint fortement la croissance des phases. De plus, le système doit être conduit vers une zone du diagramme de phase instable. Le trajet dans ce diagramme (changements de température, pression, etc.) influence le déroulement de la séparation de phase.

Pour ces raisons, il est difficile de prédire les caractéristiques spatiales d'un système après séparation de phase sans modéliser l'intégralité du processus d'évolution. On va donc chercher à modéliser l'évolution temporelle du système.

Dans le cas de la décomposition spinodale, nous avons un système caractérisé par l'énergie libre (2). L'évolution du système doit respecter deux contraintes

- ~ La minimisation de l'énergie libre.
- ~ La conservation des composants.

La première condition est définie par une variation temporelle négative de l'énergie totale, ce qui s'écrit

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial t} < 0 \quad (3)$$

Afin de respecter la seconde condition, l'évolution du système doit être décrite par l'équation de conservation

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (4)$$

Il faut alors définir le flux  $\mathbf{J}$  de sorte à respecter la première condition (3). On peut exprimer la variation temporelle d'énergie sous la forme

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial t} = \int_V \frac{\partial c}{\partial t} \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta c} = - \int_V \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta c} \nabla \cdot \mathbf{J} \quad (5)$$

Le choix le plus simple est alors de définir le flux par

$$\mathbf{J} = -M \nabla \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta c} \quad (6)$$

ce qui permet d'exprimer la variation d'énergie en considérant que le système est isolé par

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial t} = M \int_V \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta c} \nabla^2 \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta c} = -M \int_V \left( \nabla \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta c} \right)^2 < 0 \quad (7)$$

qui est nécessairement négatif (pour  $M > 0$ ). Pour obtenir l'équation d'évolution de  $c$ , il reste à exprimer la dérivée fonctionnelle  $\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta c}$ . On obtient alors

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta c} = \frac{\partial f_0(c)}{\partial c} - \alpha \nabla^2 c \quad (8)$$

En injectant ceci dans (4), on obtient l'équation de Cahn-Hilliard

$$\frac{\partial c}{\partial t} = M \nabla^2 \left( \frac{\partial f_0(c)}{\partial c} - \alpha \nabla^2 c \right) \quad (9)$$

Cette équation présente des dérivées spatiales d'ordre 4, ce qui rend sa résolution particulièrement difficile. Cependant, son application à la simulation numérique de la décomposition spinodale remonte (au moins) à [50] en 1965, ce qui démontre la puissance des méthodes à champs de phase pour la simulation des systèmes multiphasés.

### 1.1.2 Transition de phase

L'autre volet des méthodes à champs de phase s'applique à la modélisation de la transition de phase. Cet aspect tire son origine dans la théorie de LANDAU [42]. Cette théorie a initialement été appliquée à la transition vers un état supraconducteur (théorie de Ginzburg-Landau), qui font également intervenir une énergie dépendante de l'état du système. Dans cette théorie, l'état du système est quantifié par une variable appelée paramètre d'ordre.

Le lien avec la théorie du champ de phase apparaît lorsque que CHAN [51] puis ALLEN et CAHN [48] utilisent une fonctionnelle d'énergie sous la forme (2), pour l'appliquer à des transitions de phases dans des solides cristallins. ALLEN et CAHN [48] s'intéresse ainsi à la migration des interfaces qui séparent des arrangements cristallins différents dans des solides, comme des grains qui diffèrent en orientation ou des frontières d'antiphases.

Par rapport à la section précédente, le paramètre d'ordre  $\eta$  va remplacer la composition  $c$  pour décrire l'état du système et calculer son énergie totale. Ce paramètre d'ordre représente l'ordonnancement de la structure cristalline de la matière. On peut donc facilement exprimer un potentiel d'interaction local qui dépend des symétries associées aux différents ordres possibles. L'énergie totale du système peut alors être obtenue en intégrant sur le système. Cette énergie totale prend une forme similaire à ce qui a été défini dans la section précédente

$$\mathcal{F}(\eta, \nabla \eta) = \int_V f_0(\eta) + \frac{\alpha}{2} |\nabla \eta|^2 dV \quad (10)$$

#### Évolution temporelle, équation d'Allen-Cahn

Dans le cas de la théorie de Ginzburg-Landau, on cherche à modéliser la transition de phase d'un système. Les particules vont changer d'état, ce qui se reflète dans la valeur du paramètre d'ordre. Le paramètre d'ordre va donc changer d'une valeur  $\eta_0$  à une valeur  $\eta_1$  localement. Lors de ce changement, la valeur totale du paramètre d'ordre ne doit donc pas être conservée. Pour obtenir une équation d'évolution, on doit chercher une équation qui ne respecte pas la conservation de  $\eta$ . On écrit simplement

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = S \quad (11)$$

Il faut choisir ce terme source de sorte que la diminution de l'énergie  $\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial t} < 0$  soit garantie. La même analyse que dans la section précédente permet d'obtenir la condition

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial t} = \int_V \frac{\partial \eta}{\partial t} \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \eta} = \int_V S \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \eta} \quad (12)$$

Pour garantir la négativité de ce terme, il suffit de définir le terme source sous la forme suivante

$$S = -M_\eta \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \eta} \quad (13)$$

Le calcul de la dérivée fonctionnelle nous donne l'équation d'Allen-Cahn, introduite par [48]

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = M \left( \alpha \nabla^2 \eta - \frac{\partial f_0(\eta)}{\partial \eta} \right) \quad (14)$$

### Couplage à la thermodynamique, champ de phase

On peut voir la théorie du champ de phase comme une manière de généraliser la théorie de Ginzburg-Landau à des transitions de phases quelconques décrites par un modèle thermodynamique. Plutôt que d'utiliser le paramètre d'ordre  $\eta$  lié à l'agencement des particules, on va introduire une grandeur plus générique, le champ de phase  $\phi$ . Ce champ de phase n'a pas d'autre signification physique qu'indiquer l'état local du système parmi deux états possibles. Ces états seront indiqués par des valeurs arbitraires du champ de phase,  $\phi_0$  et  $\phi_1$  dans l'état 0 ou 1 respectivement.

Ce champ de phase va permettre de découpler la modélisation énergétique des interfaces de la thermodynamique de la transition de phase. L'idée est de considérer l'énergie d'interface de manière totalement découpée de la thermodynamique, de manière à avoir un meilleur contrôle sur ses propriétés. L'énergie du système sera donc décomposée en deux contributions, l'énergie interfaciale et une énergie décrivant l'équilibre thermodynamique des phases.

La contribution d'énergie interfaciale ne dépend que du champ de phase  $\phi$  et reste similaire aux énergies décrites dans les sections précédentes. On la définit par

$$f_{int}(\phi) = \frac{\alpha}{2} |\nabla \phi|^2 + H f_{dw}(\phi) \quad (15)$$

où  $\alpha$  et  $H$  sont des coefficients influençant les propriétés de l'interface, dont l'impact est discuté plus tard. Dans cette expression, l'énergie de double puits  $f_{dw}$  est un double puits idéalisé tel que représenté en Figure 10. L'équilibre entre le double puits et le terme de gradient va alors définir la structure du champ de phase. Cette structure est précisée plus tard.

La seconde contribution, aussi appelée énergie de *bulk*, prend la forme

$$f_{bulk}(\phi, c, T) = p(\phi) f_1(c, T) + (1 - p(\phi)) f_0(c, T) \quad (16)$$

qui correspond à une interpolation entre les énergies libres des deux phases par une fonction  $p$  monotone entre les valeurs  $\phi_0$  et  $\phi_1$  telle que  $p(\phi_1) = 1$  et  $p(\phi_0) = 0$ . Les énergies libres  $f_0$  et  $f_1$  permettent de décrire la variation d'énergie de chaque phase en fonction des variables d'état les décrivant. On a ici choisi de considérer la température  $T$  et la composition  $c$  (pour un système à deux composants). L'équilibre thermodynamique entre les deux phases peut être caractérisé par l'égalité de ces énergies  $f_0$  et  $f_1$ .

En intégrant ces différents termes sur le volume du système, on obtient une fonctionnelle d'énergie libre sous la forme

$$\mathcal{F}(\phi, c, T) = \int_V \left( \frac{\alpha}{2} |\nabla \phi|^2 + H f_{dw}(\phi) + f_{bulk}(\phi, c, T) \right) dV \quad (17)$$

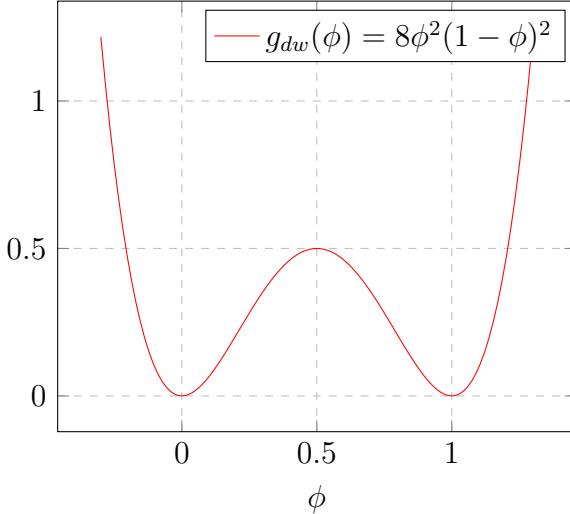


FIGURE 10 – Double-puits idéal.

À partir de cette théorie, on va pouvoir obtenir une équation d'Allen-Cahn décrivant la transition de phase entre les états  $\phi_0$  et  $\phi_1$ . L'intérêt principal de cette formulation est que l'énergie interfaciale se retrouve maintenant déterminée uniquement par les paramètres  $f_{dw}$ ,  $\alpha$  et  $H$ . On peut donc la contrôler indépendamment de la thermodynamique régissant la séparation/transition de phase. Pour cela, il est nécessaire de pouvoir trouver une solution analytique à l'équation

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi} = 0 \quad (18)$$

pour un système à l'équilibre thermodynamique, ce qui correspond à une solution stationnaire de l'équation d'Allen-Cahn.

### Solution stationnaire

Dans le cas de l'équilibre thermodynamique, l'équation (18) prend la forme

$$\alpha \nabla^2 \phi - H f'_{dw}(\phi) = 0 \quad (19)$$

Le terme en  $f_{bulk}(\phi, c, T)$  n'apparaît pas, car à l'équilibre thermodynamique, on doit avoir  $f_1(c, T) = f_0(c, T)$ , ce qui implique que  $f_{bulk}(\phi, c, T)$  est indépendante de  $\phi$ .

Les solutions de cette équation dépendent uniquement de la fonction  $f_{dw}$ . Comme cette fonction est un double puits avec au moins deux minimums, l'équation admet toujours au moins deux solutions constantes stables,  $\phi_0$  et  $\phi_1$ . Ces valeurs correspondent aux deux phases décrites par le modèle. Cependant, à cause du terme  $\nabla^2 \phi$ , l'équation peut avoir un autre type de solution. Ces solutions présentent une zone de transition entre les valeurs  $\phi_0$  et  $\phi_1$ , qui est permise par le gradient de  $\phi$  qui peut compenser la dérivée non nulle de  $f_{dw}$ . Pour exprimer ces solutions, il faut spécifier la fonction  $f_{dw}$ .

Un choix classique est le double puits idéal d'ordre deux, le plus simple

$$f_{dw}(\phi) = 8\phi^2(1-\phi)^2 \quad (20)$$

Ce choix correspond aux valeurs de champ de phase d'équilibre  $\phi_1 = 1$  et  $\phi_0 = 0$ . Avec ce double puits, l'équation (19) admet des solutions analytiques sous la forme d'une tangente hyperbolique

$$\phi^{eq}(x) = \frac{1 + \tanh\left(\frac{2x}{W}\right)}{2} \quad (21)$$

où

$$W = \sqrt{\alpha/H} \quad (22)$$

correspond à une épaisseur d'interface. Les calculs ne sont pas fournis, mais ce résultat est assez simple à vérifier. On peut également montrer que  $\phi^{eq}$  est fonction de  $x/W$  dans le cas général avec un changement de variable dans (19).

### Tension de surface

Dans ce modèle, la tension de surface, qui correspond à l'énergie surfacique d'une interface, apparaît comme l'énergie résiduelle d'une interface stationnaire à l'équilibre thermodynamique [44]. On la calcule donc par

$$\sigma = \mathcal{F}(\phi^{eq}) = \int_{-\infty}^{\infty} \left( \frac{\alpha}{2} |\nabla \phi^{eq}|^2 + H f_{dw}(\phi^{eq}) \right) dx \quad (23)$$

En intégrant (19)  $\times \partial_x \phi$ , on montre

$$f_{dw}(\phi) = \frac{\alpha}{2H} |\nabla \phi^{eq}|^2 \quad (24)$$

ce qui permet de calculer la tension de surface

$$\sigma = 2H \int_{-\infty}^{\infty} (f_{dw}(\phi^{eq})) dx \quad (25)$$

Dans le cas général, en utilisant que  $\phi^{eq}$  est fonction de  $x/W$  et tend vers  $\phi_0$  et  $\phi_1$  à l'infini, on peut obtenir l'expression

$$\sigma = IWH \quad (26)$$

avec

$$I = 2 \int_{\phi_0}^{\phi_1} f_{dw}(\phi) d\phi \quad (27)$$

En rappelant la relation (22), la tension de surface s'exprime également par

$$\sigma = I \sqrt{\alpha H} \quad (28)$$

Dans le cas où on utilise le double puits (20), la constante  $I$  se calcule et vaut  $I = 2/3$ .

Cette tension de surface apparaît donc comme une propriété implicite de ce modèle. Lors de l'évolution du champ de phase  $\phi$  par minimisation de la fonctionnelle  $\mathcal{F}$ , cette énergie interfaciale sera automatiquement prise en compte, donnant lieu aux conséquences usuelles de la minimisation de l'énergie d'interface. En particulier, le champ de phase aura tendance à évoluer de manière à minimiser la surface totale d'interface.

### Passage à une équation d'évolution

Pour obtenir une équation d'évolution à partir de la fonctionnelle d'énergie libre (17), on va simplement appliquer l'équation d'Allen-Cahn

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -m \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi} \quad (29)$$

ce qui nous permet d'obtenir l'équation d'évolution sous la forme

$$\tau_\phi \frac{\partial \phi}{\partial t} = W^2 \nabla^2 \phi - f'_{dw}(\phi) - \lambda p'(\phi) [f_1(c, T) - f_0(c, T)] \quad (30)$$

où  $W = \sqrt{\alpha/H}$ ,  $\tau_\phi = m/H$  et  $\lambda = 1/H$ .

Cette équation permet de décrire la transition de phase de la phase 0 à la phase 1 (ou inversement) entraînée par le déséquilibre thermodynamique entre les deux phases. Ce déséquilibre s'exprime quantitativement par la différence d'énergie libre  $f_1(c, T) - f_0(c, T)$ . Dans le cas où ce terme est positif par exemple, cela signifie que la phase 0 est plus favorable énergiquement. Selon les principes de la thermodynamique, le système devrait évoluer en augmentant la proportion cette phase. L'équation (30) aura alors un terme source négatif, ce qui conduit à la diminution de  $\phi$  et donc à l'augmentation de la proportion de phase 0 dans le système.

Le terme  $f'_{dw}(\phi)$  dans l'équation conduit également à une transition de phase, entraînée par l'excès d'énergie interfaciale dans les interfaces non planes. Ce terme source peut également s'équilibrer avec le déséquilibre thermodynamique, conduisant à une interface non plane stable pour des conditions de température et composition légèrement décalée. Ce phénomène est décrit de manière classique par l'équation de Gibbs-Thomson (voir Section II-1.3 et Annexe (A) sur le développement asymptotique pour plus de détails). Cet effet est analogue à la loi de Laplace, qui conduit à un saut de pression à l'interface entre deux fluides, proportionnel à la courbure de l'interface.

#### 1.1.3 Résumé des méthodes à champ de phase

En résumé, ces méthodes permettent d'obtenir des équations aux dérivées partielles dont les solutions prennent la forme d'une indicatrice de phase avec une transition lisse. Cette propriété, due à la concavité du potentiel minimisé par l'équation, va permettre de résoudre des problèmes avec suivi d'interface couplé à des transformations thermodynamiques.

On distingue deux types de modèles à champ de phase avec des applications différentes :

- ~ Les modèles issus de l'équation de Cahn-Hilliard, pour modéliser la séparation de phase (nucléation ou décomposition spinodale), sans transformation (changement de phase), c'est-à-dire à quantité totale constante de la grandeur qui suit l'équation de Cahn-Hilliard (composition par exemple). Dans ce cas, la grandeur suivant l'équation de Cahn-Hilliard aura directement une signification physique, elle pourra représenter une température ou une concentration, pour lesquelles les grandeurs intermédiaires dans la zone interfaciale ont un sens physique.

- ~ Les modèles issus de l'équation d'Allen-Cahn, qui permettent de modéliser un système avec changement de phase, c'est-à-dire variation de la quantité totale d'une phase dans le système.

Dans ces travaux de thèse, nous cherchons à modéliser la dissolution du verre, qui entre dans la catégorie « transition de phase ». Nous nous intéresserons uniquement aux modèles de type Allen-Cahn. Quelques exemples fondamentaux sont présentés dans la section suivante, puis nous résumerons les quelques travaux modélisant la dissolution avec des méthodes champ de phase dans la littérature.

## 1.2 Modélisations champ de phase pour la transition de phase

Cette section vise à décrire les principales approches champ de phase utilisées pour modéliser des transitions de phase. Ces méthodes sont basées sur la modélisation de la transition de phase de la théorie de Landau, introduites dans la Section II-1.1.2 ci-dessus. Nous allons expliciter quelques modèles issus de la littérature, pour introduire le modèle à grand-potentiel de [52], qui sera à la base de ces travaux de thèse.

### 1.2.1 Modèle à champ de phase pour la solidification d'un corps pur

Le cas du changement d'état d'un corps pur avec la température est l'une des premières applications de la méthode champ de phase couplée à la thermodynamique telle que présentée en Section II-1.1.2. Cette application a été introduite par LANGER [53].

On considère donc un corps pur proche de la température de fusion  $T_f$ , à pression et volume constant (on considère le volume molaire égale pour les phases solide et liquide pour simplifier). Les capacités thermiques massiques et masses volumiques sont supposées constantes (faible variation de température) et égales dans les deux phases. On note  $C_P$  et  $\rho$ . Pour simplifier, on fixe la masse volumique à  $\rho = 1$  et on l'omettra dans les formules qui suivront. Dans ces conditions, on peut exprimer les densités volumiques d'entropie  $s$  et d'énergie interne  $u$  dans les deux phases (à une constante près<sup>1</sup>) par

$$s_s = C_P \ln \left( \frac{T}{T_f} \right) \quad s_l = C_P \ln \left( \frac{T}{T_f} \right) + \frac{L}{T_f} \quad (31a)$$

$$u_s = C_P (T - T_f) \quad u_l = C_P (T - T_f) + L \quad (31b)$$

où  $L$  est la chaleur latente volumique de fusion  $L = \Delta_{fus}H$  et les indices  $s$  et  $l$  représentent les phases solide et liquide respectivement.

Pour un système où coexistent liquide et solide avec une fraction de phase liquide  $\phi$ , ces grandeurs extensives peuvent être calculées par interpolation

$$s(\phi, T) = C_P \ln \left( \frac{T}{T_f} \right) + p(\phi) \frac{L}{T_f} \quad (32a)$$

$$u(\phi, T) = C_P (T - T_f) + p(\phi) L \quad (32b)$$

---

1. Cette constante est la même pour les deux phases, ce qui permet de la négliger directement. Elle correspond à l'entropie (ou énergie) du solide à la température  $T_{fus}$ .

Considérons maintenant que le système évolue par changement de phase entre liquide et solide. Le changement de phase se produit localement à température constante  $T = T_{fus}$  au niveau de l'interface. Pour une transformation à volume et température constants, l'évolution spontanée nécessite une diminution de l'énergie libre de Helmholtz  $f = u - Ts$ . Cette énergie libre s'exprime par

$$f_{bulk}(\phi, T) = C_P(T - T_f) - TC_P \ln\left(\frac{T}{T_f}\right) + p(\phi)L - Tp(\phi)\frac{L}{T_f} \quad (33)$$

Dans cette équation, on va écrire  $T = T_f + (T - T_f)$ , ce qui va permettre d'effectuer un développement limité à l'ordre 2 en  $(T - T_f)/T_f$  (ce qui est possible, car on a supposé que la température reste proche de la température de fusion). On obtient

$$f_{bulk}(\phi, T) = -\frac{1}{2}C_PT_f\left(\frac{T - T_f}{T_f}\right)^2 - p(\phi)L\frac{T - T_f}{T_f} \quad (34)$$

On considère désormais un volume  $V$  dans lequel la fraction de phase et la température varient spatialement. L'énergie libre totale dans ce domaine est définie par la fonctionnelle

$$\mathcal{F}(\phi, T) = \int_V \left( \frac{\alpha}{2} |\nabla \phi|^2 + H f_{dw}(\phi) + f_{bulk}(\phi, T) \right) dV \quad (35)$$

où les deux premiers termes sont ajoutés pour tenir compte de l'énergie libre additionnelle associée à la présence d'une interface entre phase liquide et solide.

Pour décrire l'évolution spontanée du système, on choisit comme paramètres libres indépendants le champ de phase  $\phi$  et l'entropie locale  $s$ . Pour décrire l'évolution locale du système, on décompose le changement de phase (solidification ou fusion) en deux transformations consécutives. Dans un premier temps, on a un changement de phase qui se déroule à température constante. On a donc une variation de  $\phi$  qui tend à minimiser l'énergie libre totale  $\mathcal{F}$ . Cette transformation est décrite par l'équation d'Allen-Cahn

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -m \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi} \quad (36)$$

Le changement de phase à température constante est une transformation réversible, qui ne doit donc pas conduire à une variation d'entropie.

On a ensuite un échange thermique entre les deux phases associé à la chaleur latente du changement de phase. Cet échange thermique est caractérisé par une augmentation de l'entropie totale  $\mathcal{S} = \int s(\phi, T) dV$  à énergie interne  $u(\phi, T)$  conservée. Cette transformation est décrite par l'équation suivante [52]

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot M_T \nabla \frac{\delta \mathcal{S}}{\delta u} \quad (37)$$

qui correspond à une forme plus générale de l'équation de la chaleur en remarquant que  $\delta S/\delta u = 1/T$ . En particulier, on va pouvoir retrouver la forme standard de l'équation de la chaleur avec un coefficient de diffusion  $D_T$  en définissant la mobilité par  $M_T = DT^2$ .

On peut développer ces deux équations pour obtenir le système d'évolution complet. On obtient

$$\tau_\phi \frac{\partial \phi}{\partial t} = W^2 \nabla^2 \phi - f'_{dw}(\phi) + p'(\phi) \lambda \frac{T - T_f}{T_f} \quad (38a)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot \frac{D_T}{C_P} \nabla T - \frac{L}{C_P} \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (38b)$$

où  $\lambda = L/H$  dans la première équation.

Ce système permet de modéliser le changement de phase induit par des transferts thermiques et accompagnés de la diffusion de la chaleur, avec un terme de production de chaleur associé au changement de phase. La modélisation de ce phénomène est plus simple et directe en utilisant uniquement la conservation de l'énergie interne et la maximisation de l'entropie [52]. Cette formulation basée sur l'énergie libre présente néanmoins certains avantages qui en font la méthode la plus fréquemment utilisée dans la littérature, d'autant plus que les premières méthodes à champ de phase historiques sont basées sur l'énergie libre, comme on a pu le voir en Section II-1.1.

L'avantage de la modélisation basée sur la fonctionnelle d'énergie libre est de faire intervenir la température, qui est directement liée à l'équilibre (et au déséquilibre) thermodynamique des deux phases. L'utilisation de la température permet de faire apparaître clairement les termes moteurs du changement de phase. L'utilisation de l'énergie libre permet également de faire intervenir l'énergie interfaciale dans la fonctionnelle, qui est plus difficile à décrire du point de vue de l'entropie uniquement. Cela permet d'associer la modélisation de la thermodynamique des phases avec la méthode champ de phase pour le suivi d'interface.

L'intérêt principal de cette modélisation réside dans la possibilité de modéliser la formation de microstructures lors de la transition de phase. La formation de microstructure dans ce système est liée à des variations locales d'énergie interfaciale le long de l'interface solide-liquide. Ces variations sont dues à l'arrangement des atomes sous forme d'un réseau cristallin lors de la solidification. Pour faire intervenir ces effets dans ce modèle, on va introduire une dépendance de l'énergie interfaciale à l'orientation de l'interface. Pour cela, on fait varier le coefficient  $W$  en fonction de la normale à l'interface  $\mathbf{n} = \nabla \phi / |\nabla \phi|$ . Cette méthode permet par exemple de simuler la croissance de dendrite lors de la solidification [54].

### 1.2.2 Modèle à champ de phase : changement de phase induit par la composition

Dans cette partie, nous allons nous concentrer sur la modélisation des phénomènes de transition de phase induits par le champ de composition. Nous considérons donc un milieu composé d'un mélange de 2 composants, qui est donc caractérisé par une composition  $c$ . Ces composants peuvent s'organiser en deux phases, dénommées 0 et 1, de compositions distinctes, et nous nous intéressons à la transition de phase qui se produit après nucléation dans une phase initialement sursaturée (ou sous-saturée), à température constante.

Cette situation se produit par exemple lors de la solidification d'un alliage binaire. Les alliages se solidifient en formant des phases cristallines de compositions données. Si la composition initiale de l'alliage liquide ne correspond pas exactement à celle d'une phase solide stable, la

solidification (qui se fait à température constante) conduit à la formation d'une première phase solide en coexistence avec la phase liquide (cas d'une solidification eutectique).

Ce type de transformation est analogue à la solidification d'un corps pur, il semble ainsi naturel d'appliquer la même méthode en remplaçant la température par le champ de composition. Cependant, on se heurte à un problème lors de la définition des termes  $f_0(c)$  et  $f_1(c)$  dans la fonctionnelle d'énergie libre. En effet, contrairement à la température, la composition de chaque phase n'est pas la même, et on devrait observer une discontinuité de la composition à travers l'interface. L'évolution du champ  $c$  étant décrite par une équation de diffusion, il sera nécessairement continu. La modélisation est donc incomplète.

Pour résoudre ce problème, nous allons introduire deux champs de composition supplémentaires,  $c_0$  et  $c_1$ , correspondant à la composition de chacune des phases. Le champ de composition global est alors vu comme l'interpolation de ces deux compositions :

$$c = p(\phi)c_1 + (1 - p(\phi))c_0 \quad (39)$$

On peut alors définir correctement la composante « chimique » de l'énergie libre

$$f_{bulk}(\phi, c) = p(\phi)f_1(c_1) + (1 - p(\phi))f_0(c_0) \quad (40)$$

Il existe ensuite plusieurs manières de déterminer les équations d'évolutions du système en respectant ce formalisme. Nous allons décrire la première version historique, le modèle de Kim-Kim-Suzuki (KKS), puis nous introduirons le modèle basé sur le grand potentiel, plus récent, qui vient résoudre certains inconvénients du modèle KKS.

## Modèle KKS

Dans le modèle KKS, issu des travaux de KIM, KIM et SUZUKI [55], le champ de phase évolue selon l'équation d'Allen-Cahn, et la composition diffuse selon une loi de Fick. Le système évolue selon les équations suivantes

$$\tau_\phi \frac{\partial \phi}{\partial t} = W^2 \nabla^2 \phi - f'_{dw}(\phi) - \lambda \frac{\partial}{\partial \phi} f_{bulk}(\phi, c) \quad (41a)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ M \nabla \frac{\partial f(\phi, c)}{\partial c} \right] \quad (41b)$$

Cependant, dans ces équations, pour calculer le terme  $f(\phi, c)$  et ses dérivées, il est nécessaire de connaître les compositions  $c_0$  et  $c_1$ . Pour calculer ces compositions, il est nécessaire d'ajouter une relation de fermeture qui relie les grandeurs  $c_0$  et  $c_1$  dans l'interface. Pour obtenir cette relation de fermeture, on va supposer que l'interface est à l'équilibre chimique. Cet équilibre chimique se traduit par la relation

$$\frac{\partial f_1(c_1)}{\partial c_1} = \frac{\partial f_0(c_0)}{\partial c_0} \quad (42)$$

En considérant les compositions  $c_0$  et  $c_1$  comme des fonctions de  $\phi$  et  $c$  et en utilisant les équations (39) et (42), il est possible de ré-exprimer les dérivées de l'énergie libre  $f(\phi, c)$

intervenants dans les équations (41a-41b). Cela permet ensuite de ré-exprimer les équations (41a-41b) sous la forme

$$\tau_\phi \frac{\partial \phi}{\partial t} = W^2 \nabla^2 \phi - f'_{dw}(\phi) + \lambda p'(\phi) \left[ f_1(c_1) - f_0(c_0) - (c_1 - c_0) \frac{\partial f_1(c_1)}{\partial c_1} \right] \quad (43a)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ M \nabla \frac{\partial f_1(c_1)}{\partial c_1} \right] \quad (43b)$$

On remarque que pour une interface plane à l'état stationnaire, le dernier terme de l'équation (43a) s'annule, ce qui correspond à la construction de tangente commune (introduite en Section II-1.1.1)

$$\frac{\partial f_1(c_1)}{\partial c_1} = \frac{f_1(c_1) - f_0(c_0)}{c_1 - c_0} \quad (44)$$

Ce modèle permet donc de résoudre la transition de phase associée à une sursaturation compositionnelle d'une des phases en prenant un compte l'existence d'un saut de composition à l'interface, permis par l'utilisation des champs de composition découplés  $c_0$  et  $c_1$ . Cependant, la résolution numérique nécessite de résoudre localement en chaque point de la discrétisation spatiale le système d'équation (39) et (42) pour retrouver les compositions  $c_0$  et  $c_1$ . Dans le cas de modélisation simple des énergies libres  $f_0$  et  $f_1$  (formes quadratiques par exemple), ce système peut être inversible analytiquement. Cependant, dans le cas général, cette opération doit être réalisée numériquement, ce qui peut être très coûteux en calculs. Il est possible d'obtenir une formulation équivalente en évitant cette difficulté, ce que nous allons voir dans la section ci-dessous.

## Modèle grand-potentiel

Le modèle à grand potentiel est la convergence des idées qui ont été développées dans [55, 56], entre autres. Dans [56], une formulation équivalente au modèle KKS est développée en prenant en compte la sursaturation de la solution, qui reste continue à l'interface. Le modèle à grand potentiel est une généralisation de cette idée basée sur un principe thermodynamique.

L'idée, développée par PLAPP [52], est que le modèle KKS a pour but de résoudre un champ de composition qui respecte la construction de tangente commune sur les énergies libres. Mathématiquement, résoudre cette construction de tangente commune revient à minimiser la transformée de Legendre de l'énergie libre. En thermodynamique, la transformée de Legendre de l'énergie libre correspond à un autre potentiel thermodynamique, le grand-potentiel (aussi appelé potentiel grand-canonique).

Pour obtenir un modèle de transition de phase associée à la composition basé sur un principe variationnel, il est donc préférable d'utiliser la minimisation du grand-potentiel plutôt que de l'énergie libre. La densité volumique de grand-potentiel des phases s'exprime en fonction du potentiel chimique  $\mu$  par

$$\omega_i(\mu_i) = f_i(c_i(\mu_i)) - \mu c_i(\mu_i) \quad (45)$$

où  $\mu$  est obtenu par

$$\mu_i = \frac{\partial f_i}{\partial c_i} \quad (46)$$

et  $c_i(\mu)$  peut être obtenu en fonction du potentiel chimique en inversant la relation ci-dessus (ce qui est possible car les énergies libres sont des fonctions convexes de la composition, au moins proche de l'équilibre chimique).

La coexistence des deux phases est contrainte par la construction de tangente commune, qui est décrite dans le formalisme grand-potentiel par les équations

$$\mu_0 = \mu_1 = \mu \quad (47a)$$

$$\omega_0(\mu) = \omega_1(\mu) \quad (47b)$$

Ceci implique que  $\mu$  est continu dans l'interface, il est donc possible d'interpoler les grand-potentiels dans l'interface pour obtenir

$$\omega(\phi, \mu) = p(\phi)\omega_1(\mu) + (1 - p(\phi))\omega_0(\mu) \quad (48)$$

En intégrant sur le volume total, on obtient la fonctionnelle de grand-potentiel

$$\Omega(\phi, \mu) = \int_V \left( \frac{\alpha}{2} |\nabla \phi|^2 + H\omega_{dw}(\phi) + K\omega(\phi, \mu) \right) dV \quad (49)$$

où les deux premiers termes correspondent à l'énergie interfaciale et sont inchangés par la transformée de Legendre. Dans cette équation, le grand-potentiel  $\omega$  est considéré sans dimension et  $K$  est une grandeur caractéristique d'énergie volumique. De même,  $H$  est la densité d'énergie interfaciale caractéristique.

Le champ de phase évolue en suivant l'équation d'Allen-Cahn minimisant cette fonctionnelle de grand-potentiel  $\partial\phi/\partial t = -m\delta\Omega/\delta\phi$ , qui devient

$$\tau_\phi \frac{\partial\phi}{\partial t} = W^2 \nabla^2 \phi - \omega'_{dw}(\phi) - \lambda p'(\phi)(\omega_1(\mu) - \omega_0(\mu)) \quad (50)$$

où  $\lambda = K/H$ . La grandeur  $K$  joue le même rôle que la chaleur latente  $L$  dans le modèle de solidification d'un corps pur de la Section II-1.2.1, c'est-à-dire quantifier l'énergie échangée lors du changement de phase.

On souhaite ensuite décrire l'évolution de l'autre variable principale, le potentiel chimique  $\mu$ . Pour cela, on part de la conservation de la composition, qui diffuse selon les gradients de potentiel chimique

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot [M_c \nabla \mu] \quad (51)$$

On fait ensuite apparaître le potentiel chimique en ré-exprimant la dérivée de la composition sous la forme

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial c}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial \mu} \frac{\partial \mu}{\partial t}$$

En injectant cette relation dans l'équation précédente, on obtient

$$\chi(\phi, \mu) \frac{\partial \mu}{\partial t} = \nabla \cdot [M_c \nabla \mu] - p'(\phi)(c_1 - c_0) \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (52)$$

où  $\chi(\phi, \mu) = \partial c / \partial \mu$ .

On remarque que les équations obtenues (50) et (52) sont très similaires au modèle de solidification d'un corps pur (38b)-(38b), avec  $\chi$  qui joue le rôle de  $C_P$ ,  $c_1 - c_0$  à la place de  $L$  et  $\omega_1(\mu) - \omega_0(\mu)$  qui remplace  $T - T_f$ . De manière générale, l'établissement de ces équations suit les mêmes étapes que pour la solidification du corps pur : on identifie la variable qui décrit les forces thermodynamiques entraînant le changement de phase ( $T$  ou  $\mu$ ), puis on décrit le potentiel thermodynamique associé ( $\mathcal{F}$  ou  $\Omega$ ) et enfin on obtient des équations d'évolution par un principe variationnel et la conservation de certaines variables (énergie interne ou composition).

Cette méthode présente tout de même un inconvénient par rapport à la méthode KKS. La méthode KKS décrit directement l'évolution de la composition, qui suit une équation conservative. L'équation du potentiel chimique n'a plus cette propriété et la résolution du système d'équations exprimées en  $\phi$  et  $\mu$  ne garantit plus nécessairement la conservation de la composition (qui est recalculée en fonction de  $\phi$  et  $\mu$ ). Pour récupérer cette propriété, on peut choisir de résoudre l'équation de diffusion de la composition (51) plutôt que (52). Cette méthode est appliquée dans [57, 58].

Pour appliquer cette méthode, il est nécessaire d'ajouter une relation de fermeture au modèle, qui permet de calculer le potentiel chimique  $\mu$  en fonction de  $\phi$  et  $c$ . Cette relation de fermeture est obtenue en inversant la relation (39), dans laquelle les compositions  $c_0$  et  $c_1$  sont exprimées en fonction de  $\mu$  en inversant (46). On se retrouve alors avec la même difficulté que la méthode KKS, car (39) n'est inversible analytiquement que pour des énergies libres simples.

Nous n'avons pas détaillé la définition de la mobilité  $M_c$  dans l'équation (51). En pratique, en suivant la référence [52], cette mobilité sera choisie de sorte à retrouver une loi de diffusion de Fick dans le *bulk* des phases. Cet aspect est détaillé dans la Section III-2.2.2.

### 1.2.3 Modèles à champ de phase pour la dissolution dans la littérature

Ces travaux de thèse s'intéressent à la modélisation de la dissolution d'un solide dans un solvant par une méthode à champ de phase. Nous allons dans cette section discuter des travaux similaires qui ont pu être réalisés.

Le premier modèle à champ de phase s'intéressant à la dissolution/précipitation a été introduit par Xu et MEAKIN [59]. Ce modèle repose sur une analogie au modèle de solidification d'un corps pur de LANGER [53], en remplaçant la température par la composition. Les équations du modèle sont ensuite corrigées de manière à obtenir les bonnes équations dans la limite asymptotique de l'interface nette. Ce modèle a été appliqué à la croissance dendritique Xu et MEAKIN [60], lorsque la précipitation est limitée par la diffusion du soluté.

Les travaux utilisant des méthodes champ de phase pour la modélisation de la dissolution peuvent être classés en trois catégories majeures selon les cas d'applications :

- ~ Les modèles s'intéressant à la dissolution d'un minéral [61, 62].
- ~ Les modèles s'intéressant à la corrosion [63, 64, 65].
- ~ Les modèles s'intéressant à la dissolution d'une phase d'un alliage [66].

Tous ces travaux reposent sur une modélisation du champ de phase similaire à l'équation (30) établie dans la Section II-1.1.2. Cette modélisation est adaptée selon les causes physiques de la dissolution. Dans le cas de la dissolution d'un minéral, le terme source de l'équation du champ

de phase est adapté pour correspondre à une loi de cinétique réactionnelle, généralement de premier ordre comme dans [61]. Dans [62], un modèle avec des énergies libres de *bulk* quadratiques en fonction de la composition est utilisé, ce qui revient à utiliser une cinétique de premier ordre (voir [57]).

Dans les cas des modèles de corrosion, les principes de l'électrochimie (lois de Faraday) permettent d'obtenir le terme source de l'équation du champ de phase, qui prend également la forme d'une loi cinétique d'ordre 1. Dans [63, 64, 65], ce terme source est obtenu dans l'équation du champ de phase en utilisant la méthode KKS avec des énergies libres quadratiques.

Dans le cas de la dissolution de grain dans un alliage, on a généralement accès à des modèles thermodynamiques plus avancés (via la méthode Calphad par exemple). C'est ce qui est utilisé dans [66].

La littérature contient relativement peu d'application des méthodes champs de phase à des problèmes de dissolution. Les travaux cités ici s'intéressent à la méthode champ de phase uniquement pour la facilité de modélisation et d'implémentation du suivi d'interface qu'elle apporte, mais pas pour son caractère thermodynamique. Pour expliquer cette observation, on peut noter que dans le cas de la dissolution d'un solide, la modélisation thermodynamique des phases et des interfaces présentent un intérêt limité. En effet, d'une part, dans le solide, il n'y a pas de diffusion de la composition et pas d'évolution de manière générale, ce qui limite l'intérêt d'avoir un modèle capable de simuler la diffusion dans les deux phases. D'autre part, un aspect important de la modélisation champ de phase est l'énergie interfaciale. En particulier, la possibilité de définir une énergie interfaciale dépendante de l'orientation (d'un réseau cristallin par exemple) permet de simuler la croissance de microstructures complexes dans le cas de la solidification par exemple. Lors de la dissolution, cet effet n'est plus prépondérant et le champ de phase perd son intérêt. De plus, dans les travaux cités, la modélisation de la thermodynamique des matériaux n'est pas un aspect crucial, mais ne sert qu'à reproduire une loi cinétique simple obtenue par d'autres méthodes.

Dans notre application, nous nous intéressons à un système particulier : le verre est un matériau amorphe, donc thermodynamiquement instable. De plus, son altération fait intervenir des phénomènes au sein de la phase solide, comme la diffusion de l'eau. Enfin, nous cherchons à modéliser l'apparition de porosité dans cette phase solide par dissolution. Nous n'avons pas rencontré ce type d'application dans la littérature champ de phase.

### 1.3 Analyse asymptotique des modèles à champ de phase

Dans le cas général de l'étude des équations aux dérivées partielles (EDP), l'analyse asymptotique fait référence à l'étude du comportement du modèle lorsqu'un paramètre (ou plusieurs) tend vers une valeur critique, pour laquelle le modèle ne serait plus défini tel quel. Un exemple d'analyse asymptotique est la théorie de l'homogénéisation, dans laquelle on étudie le comportement d'EDP lorsque le domaine de simulation présente une microstructure périodique, et que la taille caractéristique de cette microstructure tend vers 0. Cette théorie permet entre autres de retrouver les équations de Darcy en partant des équations de Navier-Stokes. Cette méthode est généralement utilisée lorsque la microstructure est trop fine pour être prise en compte directement dans une simulation à

grande échelle. On va alors appliquer la méthode d'homogénéisation pour déterminer les équations macroscopiques obtenues dans la limite d'une microstructure infinitésimale. On parle alors de remontée d'échelle (« up-scaling » en anglais).

Dans le cas des modèles à champ de phase, on s'intéresse au comportement du modèle vis-à-vis de l'épaisseur de l'interface. En pratique, on va définir un paramètre  $\varepsilon$  correspondant au ratio de l'épaisseur de l'interface  $W$  et d'une longueur caractéristique  $L$  du problème que l'on cherche à résoudre. Cette grandeur doit être caractéristique des propriétés de l'interface. On va généralement choisir la longueur capillaire  $d_0$ , ou une taille de microstructure. L'analyse asymptotique consiste alors à étudier le comportement du modèle lorsque  $\varepsilon = W/L \rightarrow 0$ .

Cette analyse va permettre d'obtenir un système d'équation correspondant à une modélisation « à interface nette », qui décrit l'évolution des grandeurs de chaque côté de l'interface, ainsi que les relations (conditions de bord) qui les relient au passage de l'interface.

Souvent, la modélisation par champ de phase a pour but d'approcher un modèle à interface nette donné, en simplifiant le suivi d'interface. Dans ce cas, on peut comparer le modèle asymptotique avec le modèle que l'on souhaite approcher. Ceci permet de quantifier les erreurs introduites, et dans certains cas de proposer des modifications du modèle à champ de phase qui permettront de réduire ces erreurs.

Durant la thèse, nous avons réalisé l'analyse asymptotique du modèle champ de phase basé sur le grand-potentiel, présenté en Section II-1.2.2. Cette analyse asymptotique est proposée sous une forme « pédagogique » en annexe A, dans laquelle nous avons gardé l'ensemble des détails de calculs, dont la définition des coordonnées curvilignes, l'expression des opérateurs différentiels dans ces coordonnées, le développement de ces opérateurs, puis l'analyse des équations aux différents ordres. Nous avons également inclus dans cette annexe un exemple de terme correctif (l'anti-trapping) et l'analyse asymptotique des termes permettant de retirer les effets de courbures.

En résumé, cette analyse asymptotique nous permet de montrer que le modèle à champ de phase (50) et (52) approche, lorsque l'épaisseur de l'interface est suffisamment petite, un modèle à interface nette sous la forme

$$\partial_t C = \nabla \cdot [D^\Phi \nabla C] \quad \text{dans chaque phase } \Phi = s, l \quad (53a)$$

$$\mu - \mu^{eq} = -d_0 \kappa - \beta v_n + O(W) \quad \text{à l'interface} \quad (53b)$$

$$D^l \partial_r C(0^+) - D^s \partial_r C(0^-) = -v_n (C(0^+) - C(0^-)) + O(W) \quad \text{à l'interface} \quad (53c)$$

où le détail des termes d'erreur  $O(W)$  est donné en Section A-7.3, dans les équations (233a-233d). Les deux conditions à l'interface correspondent respectivement à la condition de Gibbs-Thomson<sup>1</sup> (53b) et à la condition de Stefan (53c). La condition de Gibbs-Thomson exprime la perturbation de l'équilibre thermodynamique à l'interface par la courbure et le déplacement de l'interface. La condition de Stefan exprime la conservation des flux de composition à l'interface. Ces deux équations sont très importantes dans la modélisation de

1. Cette équation peut aussi être appelée équation de Ostwald-Freundlich ou équation de Kelvin, qui sont similaires et décrivent les mêmes phénomènes.

la formation de microstructures avec changement de phase et sont implicitement résolues par les modèles à champ de phase.

On note que l'équation 53a correspond à une équation de diffusion standard, basée sur une loi de Fick, dans chaque phase. Ce résultat est dû à la définition de  $M_c$  qui apparaît dans l'équation (51) (voir [52] pour les détails).

Dans l'équation (53b), les coefficients  $d_0$  et  $\beta$  sont définis par

$$d_0 = \frac{IW}{\Delta C^{eq} \lambda} \quad (54a)$$

$$\beta = \frac{d_0}{M_\phi} \left( 1 - \lambda M_\phi \frac{(\Delta C^{eq})^2}{D^l} \left[ \frac{\mathcal{K} + H}{I} \right] \right) \quad (54b)$$

où  $\Delta C^{eq}$  est la différence de composition entre les deux phases à l'équilibre thermodynamique et  $I$ ,  $\mathcal{K}$  et  $H$  sont des constantes issues d'intégrales sur  $\phi$  des fonctions d'interpolations du modèle à champ de phase. Ces intégrales sont définies en annexe dans le Tableau 14.

Le coefficient  $d_0$  est appelé longueur capillaire. Cette longueur capillaire définie dans le cadre du changement de phase a une signification physique légèrement différente par rapport à la longueur capillaire classique définie en mécanique des fluides. Elle est obtenue par la comparaison de deux énergies volumiques : d'un côté l'excès d'énergie volumique dû à la présence d'une interface avec un rayon de courbure  $r$ ,  $E_{int} = \sigma/r = IWH/r$  et de l'autre côté l'excès d'énergie volumique d'une particule de la phase solide  $\Phi = s$  dans la phase liquide,  $E_{particule} = K(C^{s,eq} - C^{l,eq}) = -K\Delta C^{eq}$ <sup>1</sup>. Lorsque ces deux énergies se compensent, le rayon  $r$  correspond à la longueur capillaire  $d_0$ . Il s'agit en pratique du plus petit rayon à partir duquel la présence de la particule solide représente un gain énergétique localement au niveau de l'interface. Cette longueur donne donc une taille minimale de particule stable après nucléation. La longueur capillaire s'exprime aussi par le rapport de l'énergie surfacique  $\sigma$  (tension de surface) sur l'énergie volumique de la particule

$$d_0 = \frac{\sigma}{K\Delta C^{eq}} \quad (55)$$

ce qui est équivalent à la relation (54a). L'équation de Gibbs-Thomson permet de décrire le décalage de l'équilibre thermodynamique dû à la courbure de l'interface. On retrouve ce même effet en thermique :  $K\Delta C^{eq}$  est alors remplacé par la chaleur latente  $L$  (volumique) et la courbure de l'interface induit une légère variation de la température de solidification. Le terme en  $d_0\kappa$  dans l'équation (53b) a plusieurs effets sur le comportement du système. En particulier, il va stabiliser l'interface lorsqu'elle est soumise à de faibles perturbations et va avoir tendance à lisser les interfaces en homogénéisant le rayon de courbure. Couplé avec l'équation de diffusion, il va provoquer la « dissolution » des pores de petite taille et la maturation d'Ostwald.

Dans ces équations, le déplacement de l'interface peut être provoqué de plusieurs manières différentes :

1. Pour la longueur capillaire en mécanique des fluides, la définition est similaire : on compare l'énergie volumique d'interface  $\sigma/r$  à la différence d'énergie potentielle de pesanteur entre le bas et haut d'une goutte de rayon  $r$ , qui vaut  $\rho gr$ . On note que le rayon  $r$  apparaît dans les deux énergies.

- ~ Par la diffusion des composants lorsque la composition n'est pas homogène dans une phase, *via* le couplage entre les équations (53a) et (53c).
- ~ Par un déséquilibre thermodynamique (sous ou sursaturation d'une phase), *via* le terme  $\beta v_n$  de l'équation (53b) [67].
- ~ Par la courbure d'une interface à l'équilibre thermodynamique, par interaction entre les termes  $d_0\kappa$  et  $\beta v_n$  [68].

En pratique, le changement de phase provoqué par la diffusion est généralement prédominant et on néglige le terme en  $\beta v_n$ . Pour résoudre ce cas avec le modèle champ de phase, il faut jouer sur les coefficients  $\lambda$  et  $M_\phi$  pour annuler  $\beta$  dans l'équation (54b).

Les résultats présentés dans l'annexe A sont globalement identiques à ce que l'on peut trouver dans la littérature, par exemple dans les références [52, 56, 69]. Quelques points sont cependant originaux. En particulier, l'analyse asymptotique est conduite dans le cas le plus général du modèle de [52] et les résultats sont donc applicables pour un modèle thermodynamique (énergies libres) quelconque. L'utilisation du courant d'anti-trapping pour corriger la discontinuité du potentiel chimique à l'interface est également obtenue dans le cas général, ce qui n'est pas le cas dans la littérature. Enfin, l'analyse des différentes méthodes permettant de retirer le coefficient  $d_0\kappa$  dans l'équation (53b), proposée en Section A-8, est en partie originale. La méthode pour ajouter un degré de liberté dans le coefficient  $d_0$  (Section A-8.2.1) est également originale.

L'analyse asymptotique n'a pas été réalisée pour un modèle champ de phase pour un système ternaire tel que celui des chapitres III et IV. Cependant, la généralisation de cette analyse à un système ternaire est assez directe : les seules différences sont l'ajout d'une équation de diffusion identique à celle déjà analysée et la modification du terme source dans l'équation du champ de phase pour dépendre des deux potentiels chimiques. La méthode d'analyse et les résultats sont quasiment inchangés, comme on peut le voir dans l'analyse proposée dans [58] (limitée à l'approximation des énergies libres quadratiques). On considère que ces arguments sont suffisants pour conclure que le modèle à champ de phase ternaire de la Section III-2 approche correctement les problèmes à interface nette résolus analytiquement dans l'annexe C. Ce point est assez important pour étayer les cas tests de validation du modèle de la Section III-2 et les résultats du chapitre IV. Par la suite, il pourra cependant être intéressant de réaliser l'analyse asymptotique du modèle ternaire dans le cas général, ou au moins avec des énergies libres de solution diluée, de manière à développer un courant d'anti-trapping pour améliorer le modèle de la Section III-2.

## 2 La méthode de Boltzmann sur réseau (LBM)

Les modèles obtenus par la méthode champ de phase présentée ci-dessus prennent la forme de système d'équations aux dérivées partielles (EDP). Pour la simulation numérique des systèmes modélisés, ces équations doivent être résolues de manière numérique, ce qui nécessite de discréteriser les équations et les opérateurs différentiels. Dans le cadre de cette thèse, nous utilisons la méthode de Boltzmann sur réseau, motivés par ses avantages en termes de performance de calcul et facilité d'application à des systèmes non-linéaires.

Cette section vise donc à introduire les principes de la méthode de Boltzmann sur réseau et à décrire de manière détaillée les outils numériques utilisés pour la simulation des modèles

qui seront présentés dans les chapitres suivants. La Section II-2.1 commence par introduire les principes fondateurs de la méthode de Boltzmann sur réseau et ses cas d'utilisation. Cette section est basée sur le livre *The Lattice Boltzmann Method* [70], qui propose des résultats théoriques plus complets. La Section II-2.2 décrit ensuite les outils numériques utilisés pour réaliser les simulations durant cette thèse. Enfin, la Section II-2.3 présente l'outil informatique dans lequel la résolution des équations est implémentée : le code HPC LBM\_SACLAY développé au CEA.

## 2.1 Principe et origines

La méthode de Boltzmann sur réseau est basée sur l'équation de Boltzmann, qui régit l'évolution de la distribution de particules d'un système. L'analyse de l'équation de Boltzmann par la méthode de Chapman-Enskog [71] permet d'obtenir des équations différentielles conservatives sur les variables macroscopiques du système. En particulier, les équations de Navier-Stokes compressible dérivent directement de l'équation de Boltzmann.

La méthode de Boltzmann sur réseau consiste à discréteriser et résoudre numériquement l'équation de Boltzmann à la place des équations différentielles macroscopiques qui nous intéressent. Grâce à une stratégie de discréétisation originale, on obtient une équation de Boltzmann discrète (DBE) qui possède des propriétés intéressantes, en particulier pour les applications de calcul haute performance.

Le lien entre DBE et équations macroscopiques est obtenu par la méthode de Chapman-Enskog qui permet d'obtenir une équation conservative équivalente en partant d'une équation de Boltzmann discrète.

Nous commencerons donc par présenter l'équation de Boltzmann, puis nous expliquerons sa discréétisation, et nous verrons comment cette méthode s'applique à la résolution numérique d'équations aux dérivées partielles.

### 2.1.1 L'équation de Boltzmann

L'équation de Boltzmann a pour but de décrire l'évolution d'un système composé de particules en mouvement décrit de manière statistique par une fonction de distribution de particule. Cette fonction de distribution  $f$  est définie sur un espace à sept dimensions, composés de deux sous-espaces tridimensionnel représentants la position et la vitesse et un espace unidimensionnel, le temps. On dénote donc par  $f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)$  la densité de particules au point  $\mathbf{x}$ , ayant une vitesse  $\mathbf{c}$ , à l'instant  $t$ .

Cette fonction de distribution évolue en suivant l'équation de Boltzmann

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{c} \cdot \nabla_{\mathbf{x}} f + \frac{\mathbf{F}}{\rho} \cdot \nabla_{\mathbf{c}} f = \Omega(f) \quad (56)$$

Le second terme décrit l'advection de  $f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)$ , les particules se déplaçant à la vitesse  $\mathbf{c}$ . Le troisième terme décrit l'effet des forces volumiques extérieures qui s'appliquent aux particules et modifient leur vitesse. On peut citer par exemple la gravité qui s'écrit  $\mathbf{F}_g = \rho \mathbf{g}$ . Enfin, le terme de droite décrit les collisions internes entre particules, qui vont redistribuer les particules dans l'espace des vitesses.

À partir de l'équation de Boltzmann, la méthode de Chapman-Enskog permet de montrer que les moments de la fonction de distribution  $\rho = \int f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) d^3\mathbf{c}$  et  $\rho\mathbf{u} = \int \mathbf{c}f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) d^3\mathbf{c}$  dans l'espace des vitesses suivent des équations macroscopiques conservatives. En particulier, cette méthode permet de retrouver les équations de Navier-Stokes.

La puissance de ce résultat vient du fait que l'équation de Boltzmann est linéaire, mais que les équations non-linéaires de Navier-Stokes en émergent lors du développement de Chapman-Enskog. Or le caractère non-linéaire de Navier-Stokes représente la principale difficulté dans sa résolution numérique pour la simulation d'écoulements. L'idée initiale de la méthode de Boltzmann sur réseau est donc de résoudre numériquement l'équation de Boltzmann, et ainsi obtenir de manière indirecte une solution approchée aux équations de Navier-Stokes en calculant moments de la fonction de distribution.

Nous allons donc présenter la discréétisation de l'équation de Boltzmann, et nous verrons que plusieurs de ses propriétés permettent d'obtenir un schéma numérique très simple, et très robuste pour la simulation d'écoulements.

Pour simplifier, nous considérerons que les forces extérieures sont nulles, ce qui réduit l'équation de Boltzmann sous la forme

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{c} \cdot \nabla_x f = \Omega(f) \quad (57)$$

La difficulté principale de la discréétisation de l'équation de Boltzmann est la présence d'une variable vectorielle supplémentaire dans l'espace à discréétiser : la vitesse. C'est le coût de la méthode pour contourner la non-linéarité des équations de Navier-Stokes.

Les deux sections suivantes décrivent la méthode utilisée pour discréétiser cette équation, en commençant par la discréétisation en vitesse, puis les discréétisations temporelle et spatiale.

### 2.1.2 Discréétisation en vitesse

Le principe de la discréétisation en vitesse de l'équation de Boltzmann est basé sur une idée similaire à la méthode de Nyström [72], qui s'applique aux équations intégrales<sup>1</sup> en discréétisant les intégrales par des formules de quadrature (calcul d'intégrale par évaluation sur un ensemble de points). Cette approche est utile dans le cas de la LBM car la méthode est basée sur la conservation des moments de la fonction de distribution, qui sont des intégrales de la fonction de distribution par rapport à la vitesse.

En effet, l'objectif de la discréétisation de l'équation de Boltzmann est de retrouver une équation macroscopique sur les moments de la fonction de distribution

$$\rho = \int f d^3\mathbf{c} \quad \rho\mathbf{u} = \int \mathbf{c}f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) d^3\mathbf{c} \quad (58)$$

Il est donc nécessaire de pouvoir calculer ces moments rapidement et avec précision après discréétisation dans l'espace des vitesses. Nous allons donc exprimer ces intégrales avec une

---

1. Ce sont des équations fonctionnelles dans lesquelles les inconnues interviennent dans l'intégrande d'une intégrale, par exemple sous la forme  $\int_0^y K(x)u(x)dx = f(y)$ .

règle de quadrature, ce qui s'écrit sous la forme

$$\int f d^3c = \sum_{i=0}^{N-1} w_i f(\mathbf{x}, \mathbf{c}_i, t) \quad \int \mathbf{c} f d^3c = \sum_{i=0}^{N-1} w_i \mathbf{c}_i f(\mathbf{x}, \mathbf{c}_i, t) \quad (59)$$

où  $\mathbf{c}_i$  sont les points et  $w_i$  les poids de la quadrature.

Pour calculer les moments de  $f$ , il est maintenant seulement nécessaire de connaître son évaluation pour  $\mathbf{c} \in \{\mathbf{c}_i\}_{i=0 \dots N-1}$ . On définit donc les fonctions de distributions discrétisées en vitesse

$$f_i(\mathbf{x}, t) = w_i f(\mathbf{x}, \mathbf{c}_i, t) \quad (60)$$

On va maintenant pouvoir évaluer l'équation de Boltzmann (57) uniquement sur ces vitesses  $\mathbf{c}_i$ , ce qui donne l'équation suivante

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \mathbf{c}_i \cdot \nabla_x f_i = \Omega(f_i) \quad (61)$$

On se retrouve donc avec  $N$  équations linéaires en temps et en espace, ce qui constitue un problème classique pour lequel de nombreuses méthodes de résolution sont disponibles. On pourra alors utiliser diverses méthodes de résolution pour EDP classiques, telles que la méthode des éléments finis ou la méthode des différences finies.

Dans le cas de la méthode de Boltzmann sur réseau, on utilise une discréttisation particulière de ces équations de transport qui permet de faire apparaître le réseau.

### Méthode de quadrature

Pour compléter cette section sur la discréttisation en vitesse, il reste à définir la méthode de quadrature utilisée. Les méthodes de quadrature sont généralement adaptées à l'intégration de fonction sous des formes spécifiques, qui s'écrivent en général sous la forme

$$g(x) = P_n(x) \bar{\omega}(x)$$

avec  $P_n$  un polynôme de degré  $n$  et  $\bar{\omega}$  est une fonction de pondération. Par exemple, la méthode de Gauss-Legendre s'applique au cas  $\bar{\omega} = 1$ , tandis que la méthode de Gauss-Laguerre au cas  $\bar{\omega} = e^{-x}$ .

Dans notre cas, nous appliquerons la méthode de Gauss-Hermite, qui s'applique au cas où  $\bar{\omega} = e^{-x^2}$  prend la forme d'une gaussienne.

Ceci est dû au fait que la fonction de distribution évolue via l'équation de Boltzmann vers une fonction d'équilibre sous la forme d'une distribution en vitesse gaussienne. Pour cette raison, la méthode de Gauss-Hermite est la plus appropriée pour intégrer par quadrature la fonction de distribution.

La méthode de quadrature de Gauss-Hermite d'ordre  $N$  permet de calculer avec exactitude l'intégrale d'une gaussienne multipliée par un polynôme de degré  $n < 2N - 1$ , par la formule

$$\int_{-\infty}^{\infty} P_n(x) \bar{\omega}(x) = \sum_{i=1}^N w_i P_n(x_i) \quad (62)$$

où les points de quadrature  $x_i$  sont les racines du polynôme de Hermite  $H_N(x)$  et les poids  $w_i$  sont calculés par

$$w_i = \frac{N!}{(NH_{N-1}(c_i))^2} \quad (63)$$

Le passage en dimensions supérieures est assez direct, car les intégrales d'un polynôme multidimensionnel contre une gaussienne  $\int P_n(\mathbf{x}) \bar{\omega}(\mathbf{x})$  peuvent s'écrire comme somme de produit d'intégrales unidimensionnelles. La réorganisation de ces termes après application de la quadrature en 1D permet d'obtenir une formule de quadrature générale [70] sous la forme

$$\int_{-\infty}^{\infty} P_n(\mathbf{x}) \bar{\omega}(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{N^d} w_i P_n(\mathbf{x}_i) \quad (64)$$

où les composantes des vecteurs  $\mathbf{x}_i$  sont les racines d'un polynôme de Hermite. Les poids  $w_i$  correspondent à des produits de poids issus de la quadrature 1d.

### Choix des points de quadrature

Le choix des points de quadrature est associé au degré maximal pour lequel l'intégration d'un polynôme est exacte. En général, on utilisera la méthode de quadrature à l'ordre  $N = 2$  ou  $3$ , ce qui correspond à des intégrales exactes pour  $n = 3$  ou  $5$ . Pour  $N = 2$ , les racines sont  $-1$  et  $1$ , et pour  $N = 3$ , elles sont  $0$ ,  $-\sqrt{3}$  et  $\sqrt{3}$ . Pour résoudre les équations de Navier-Stokes avec la méthode de Boltzmann sur réseau, il est nécessaire d'utiliser l'ordre  $3$ .

En dimension 2 ou plus, les points de quadratures seront constitués par l'ensemble des vecteurs formés par combinaison de ces racines en tant que coordonnées. Cela permet de définir les réseaux de la méthode de Boltzmann sur réseau. La fonction de réseau sera soulignée dans la section suivante, lors de la discréétisation temporelle.

En dimension 2 et à l'ordre  $N = 2$ , on obtient ainsi un réseau formé des 4 vecteurs diagonaux  $(\pm 1, \pm 1)$ . À l'ordre  $3$ , on obtient 9 vecteurs : les vecteurs diagonaux  $(\pm 1, \pm 1)$ , les vecteurs des axes principaux  $(0, \pm 1)$  et  $(\pm 1, 0)$  et le vecteur nul. Ce cas correspond au réseau D2Q9, illustré en Figure 11. En dimension 3 et à l'ordre  $3$ , on obtient le réseau D3Q27 schématisé sur la Figure 12.

En pratique, on utilise également d'autres réseaux, comme on peut le voir sur les Figures 11 et 12. Ces réseaux supplémentaires sont obtenus par des simplifications de la règle de quadrature, qui résultent de conditions respectées par les polynômes que l'on souhaite intégrer. Par exemple, on peut remarquer que les intégrales de la gaussienne multipliée par un monôme de degré impair s'annulent. Pour les équations de Navier-Stokes, on ne s'intéresse qu'au x polynômes de degré inférieur à  $5$ . On peut ignorer le polynôme  $x^2y^2z^2$  car il est de degré  $6$ . Il n'est donc pas nécessaire de garder les vecteurs diagonaux de la forme  $(\pm 1, \pm 1, \pm 1)$  dans la règle de quadrature. Cela permet d'obtenir le réseau D3Q19 de la Figure 12.

Lorsque l'on cherche à résoudre des équations scalaires (advection-diffusion), on peut encore simplifier la règle de quadrature en ignorant les polynômes de degré  $4$  et  $5$ . Cela permet d'obtenir les réseaux D2Q5 en dimension 2 et D3Q7 en dimension 3.

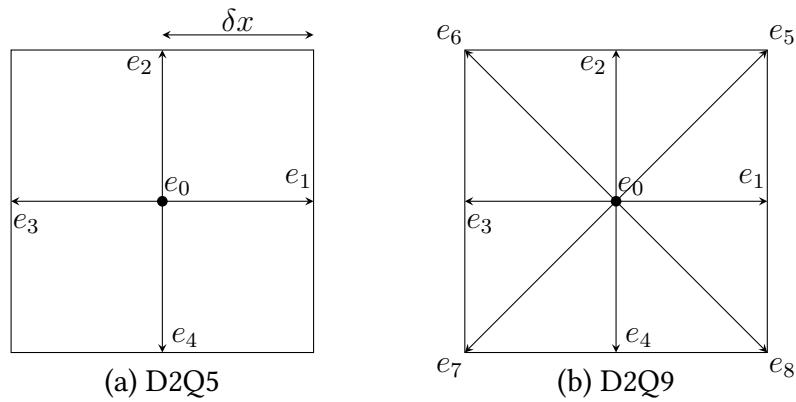


FIGURE 11 – Réseaux 2D standards pour la méthode de Boltzmann.

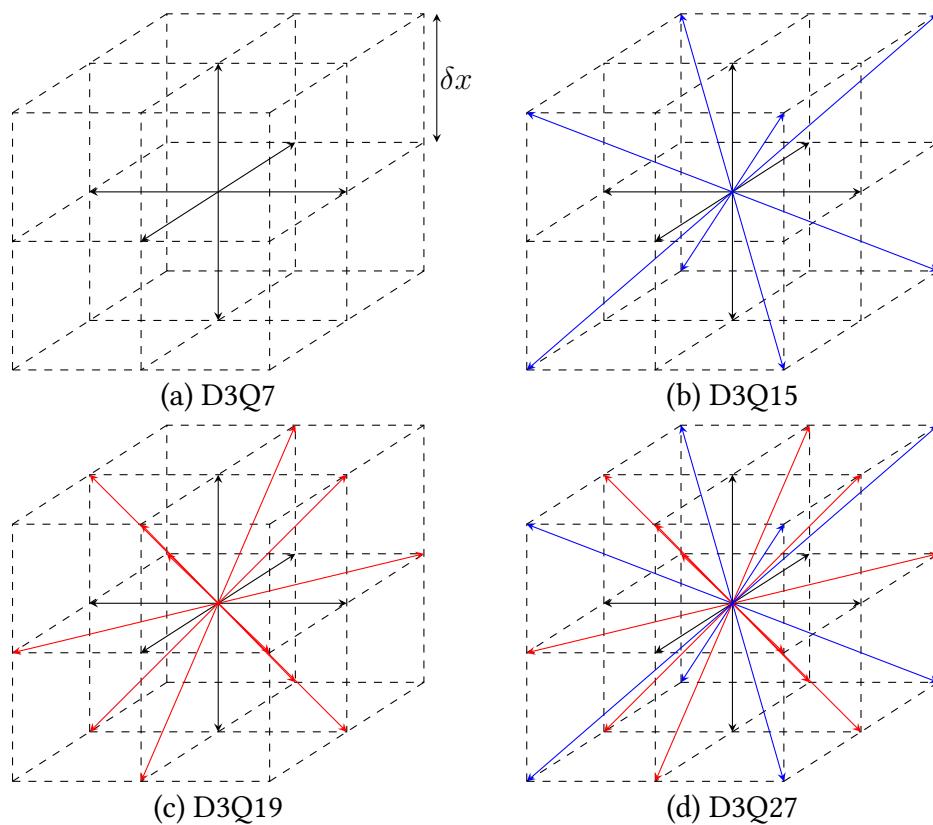


FIGURE 12 – Réseaux 3D standards pour la méthode de Boltzmann.

### 2.1.3 Discrétisation spatiale et temporelle

Pour la discrétisation en espace et temps de l'équation (61), on va utiliser une méthode spécifique à l'équation de Boltzmann discrétisée en vitesse, qui va permettre de faire apparaître le réseau de la LBM.

Pour cela, on choisit de discrétiser l'équation sur un maillage cartésien avec un unique pas d'espace  $\delta x$ . On va ensuite discrétiser l'équation (61) en temps par une méthode de type Euler en intégrant l'équation sur un pas de temps

$$\int_t^{t+\delta t} \left( \frac{\partial f_i}{\partial t} + \mathbf{c}_i \cdot \nabla_x f_i \right) dt = \int_t^{t+\delta t} \Omega(f_i) dt \quad (65)$$

Le terme de gauche s'intègre par la méthode des caractéristiques, et on obtient alors l'équation de Boltzmann sur réseau

$$f_i(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \delta t, t + \delta t) - f_i(\mathbf{x}, t) = \delta t \Omega(f_i) \quad (66)$$

On commence à voir apparaître un schéma numérique : on a une équation qui permet de calculer une grandeur à  $t + \delta t$  à partir des données du pas de temps précédent de manière explicite. Cependant, nous avons choisi une discrétisation spatiale cartésienne, les valeurs de  $f$  connues prennent donc la forme  $f(\mathbf{E}\delta x, k\delta t)$  où  $\mathbf{E}$  est un vecteur à coordonnées entières. Si nous prenons  $\mathbf{x} = \mathbf{E}\delta x$  sous cette forme dans (66), nous souhaitons que l'équation nous donne une valeur de  $f_i$  sur le maillage au pas de temps suivant. Pour cela, il faut  $\mathbf{c}_i \delta t = \delta x \mathbf{e}_i$  avec  $\mathbf{e}_i$  un vecteur à coordonnées entières.

Dans la méthode de Boltzmann sur réseau, nous allons donc choisir des vitesses discrètes en définissant des vecteurs  $\mathbf{e}_i$  à coordonnées entières, et les vitesses prendront la forme  $\mathbf{c}_i = \frac{\delta x}{\delta t} \mathbf{e}_i$ . Ces vecteurs  $\mathbf{e}_i$  vont alors relier les points du maillage entre eux, formant le réseau de la méthode de Boltzmann sur réseau. Des exemples de réseaux de vitesses classiques sont fournis dans les Figures 11 et 12, pour les dimensions 2 et 3 respectivement.

La méthode d'intégration utilisée ici est d'ordre 1 et le schéma LBM obtenu ainsi a une précision d'ordre 1 seulement. On peut obtenir un schéma LBM avec une précision supérieure sans coût computationnel supplémentaire. Il suffit d'utiliser une approximation d'ordre 2 pour l'intégrale de l'opérateur de collision. En utilisant la méthode des trapèzes, on obtient un schéma d'ordre 2. À première vue, le schéma obtenu n'est plus explicite car il fait intervenir la valeur de l'opérateur de collision à  $t + \delta t$ . Cependant, si on utilise l'opérateur BGK (introduit ci-dessous en Section II-2.1.4), un simple changement de variable  $\tilde{f}_i = f_i - \delta t \Omega_{BGK}(f_i)/2$  permet de reformuler le schéma sous une forme explicite, avec un taux de relaxation modifié. Cette méthode est bien connue dans la littérature KRÜGER et al. [70]. Dans le cas où on ajoute un terme source à l'équation 61, cette méthode fait intervenir une autre correction associée au terme source. Cette correction est introduite plus tard par une méthode différente dans la Section II-2.2.1.

### 2.1.4 Opérateur de collision

Un dernier élément reste à spécifier pour compléter la méthode de Boltzmann sur réseau : l'opérateur de collision. L'opérateur de Boltzmann originel est obtenu à partir de

considérations statistiques prenant en compte toutes les collisions possibles afin de calculer la redistribution des particules dans l'espace des vitesses qui en résulte. Cet opérateur est très complexe, mais dans le cadre de la LBM discrète, on ne souhaite que reproduire les effets macroscopiques à un ordre limité, pour un nombre limité de moments de la fonction de distribution. On peut donc utiliser un opérateur simplifié. La principale condition à respecter est la conservation des moments de  $f_i$ .

En pratique, on utilise souvent l'opérateur le plus simple, l'opérateur BGK (Bhatnagar-Gross-Krook, [73]). Il correspond à une relaxation exponentielle avec un temps caractéristique  $\tau$  de la fonction de distribution vers une fonction d'équilibre  $f_i^{eq}$ . Il s'exprime sous la forme

$$\Omega_{BGK}(f_i) = -\frac{f_i - f_i^{eq}}{\tau} \quad (67)$$

En pratique, comme vu dans la section précédente, cet opérateur de collision est multiplié par  $\delta t$  lors de l'intégration temporelle pour obtenir un schéma en temps. Pour simplifier les notations, on introduit un temps de relaxation adimensionné  $\bar{\tau} = \tau/\delta t$  qui sera utilisé dans la suite.

La fonction d'équilibre introduite ici peut être déterminée analytiquement dans le cas de l'équation de Navier-Stokes [70]. Cependant, dans le cas général, elle doit être déterminée en fonction de l'équation que l'on cherche à résoudre. Cet aspect est détaillé plus tard, en Section II-2.2.1. De plus, en pratique, on utilise des fonctions d'équilibres simplifiées, en limitant le nombre de moments indépendants que cette fonction d'équilibre possède.

## 2.1.5 Schéma LBM-BGK

Pour résumer les sections précédentes, on a ainsi obtenu la forme générique d'un schéma LBM. Dans le cas de l'opérateur de collision BGK, ce schéma peut s'écrire sous la forme

$$f_i(\mathbf{x} + \delta x \mathbf{e}_i, t + \delta t) = f_i(\mathbf{x}, t) - \frac{1}{\bar{\tau}} [f_i(\mathbf{x}, t) - f_i^{eq}(\mathbf{x}, t)] \quad (68)$$

Ce simple schéma possède la propriété remarquable de pouvoir résoudre une large variété d'équation de type « équation conservative », c'est-à-dire sous la forme générique  $\partial_t \phi = \nabla \cdot \mathbf{F}$  où  $\mathbf{F}$  correspond à un flux, simplement en adaptant la fonction d'équilibre  $f_i^{eq}$  aux champs  $\phi$  et  $\mathbf{F}$ .

Ce schéma peut ensuite être modifié et adapté de différentes manières pour obtenir de meilleurs résultats ou prendre en compte des termes particuliers dans les EDP que l'on veut simuler. On peut utiliser des opérateurs de collision différents, ajouter des termes sources, améliorer la discréétisation temporelle., etc.

En pratique, pour faciliter la mise en algorithme de cette méthode, on sépare ce schéma en deux étapes. La première étape est la collision, elle consiste à calculer le terme

$$f_i^*(\mathbf{x}, t) = f_i(\mathbf{x}, t) - \frac{1}{\bar{\tau}} [f_i(\mathbf{x}, t) - f_i^{eq}(\mathbf{x}, t)] \quad (69)$$

La seconde étape est la propagation (*streaming* en anglais). Elle consiste à déplacer la quantité  $f_i^*$  selon la vitesse  $\mathbf{c}_i$ . Cela s'écrit

$$f_i(\mathbf{x} + \delta x \mathbf{e}_i, t + \delta t) = f_i^*(\mathbf{x}, t) \quad (70)$$

### 2.1.6 Conditions de bords

Comme pour tout schéma numérique, il est nécessaire de pouvoir appliquer des conditions spécifiques aux bords du domaine de simulation. Ces conditions de bord portent généralement sur les valeurs des variables macroscopiques, ou de leurs dérivées. Dans le cadre de la LBM, on n'agit pas directement sur ces grandeurs macroscopiques, l'application de ces conditions est donc particulière.

Les conditions les plus simples sont les conditions périodiques. Il suffit de simuler un domaine rectangulaire, pour lequel on suppose que les bords opposés sont adjacents, et on applique le streaming depuis un bord du domaine vers le bord opposé. Il n'y a alors rien de plus à mettre en place.

Une autre condition relativement simple à implémenter en LBM est la condition de flux nul. On utilise pour cela la méthode de « bounce-back ». On considère que les bords du domaine sont des parois étanches qui renvoient les particules qui arrivent dessus dans la direction opposée, sans perte. Cette méthode s'explique par la formule

$$f_{\bar{i}}(\mathbf{x}, t + \delta t) = f_i^*(\mathbf{x}, t) \quad (71)$$

pour les points  $\mathbf{x}$  situés au bord du domaine et les directions  $\mathbf{e}_i$  dirigées vers l'extérieur du domaine. La notation  $f_i^*$  a été introduite dans l'équation (69). L'indice  $\bar{i}$  indique la direction opposée à la direction  $i$ , c'est-à-dire telle que  $\mathbf{e}_{\bar{i}} = -\mathbf{e}_i$ .  $f_i^*$  dénote la fonction de distribution après collision.

L'utilisation de cette condition de bord impose une frontière solide située à une distance intermédiaire entre le bord du domaine  $\mathbf{x}$  et le point suivant  $\mathbf{x} + \mathbf{n}\delta x$  (ou  $\mathbf{n}$  est la normale unitaire au bord). Cette distance varie selon plusieurs critères dont la viscosité du fluide, à cause d'erreurs numériques à l'ordre 2.

La méthode de bounce-back peut être étendue à une condition de flux constant imposé (condition de Neumann) en ajoutant une source sous la forme

$$f_{\bar{i}}(\mathbf{x}, t + \delta t) = f_i^*(\mathbf{x}, t) - 2w_i F_i \quad (72)$$

Cette méthode correspond à imposer le moment d'ordre 1 de la fonction de distribution par la relation  $\mathbf{c}_i \cdot \sum f_i \mathbf{c}_i = F_i$ .

Enfin, la dernière condition de bord standard est la condition de Dirichlet, lorsque l'on veut imposer la valeur d'une variable macroscopique au bord du domaine. Pour appliquer des conditions de Dirichlet, on utilise une méthode similaire, appelée « anti-bounce-back ». La formule appliquée est

$$f_{\bar{i}}(\mathbf{x}, t + \delta t) = -f_i^*(\mathbf{x}, t) + 2w_i V_i \quad (73)$$

Dans le cas des équations conservatives scalaires, cette méthode permet d'imposer la valeur  $V_i$  au moment d'ordre 2 de la fonction de distribution. La condition imposée dépend donc en partie du modèle à résoudre, lorsque l'on se trouve dans la situation présentée en Section II-2.2.2 par exemple.

Les effets de ces différentes conditions de bords s'interprètent différemment pour les équations scalaires et les équations de type Navier-Stokes. Le point de vue des équations de Navier-Stokes

est présenté en détail dans [70]. Pour les équations scalaires (advection-diffusion), une étude mathématique peut être trouvée dans l'article [74]. En particulier, le fait que la méthode anti-bounce-back s'applique au moment d'ordre 2 est démontré dans cet article.

## 2.2 Les schémas LBM utilisés dans la thèse

Cette section a pour but de fournir l'origine des schémas LBM utilisés dans la suite de ce manuscrit afin de résoudre les différents modèles développés. Le but est de fournir une méthode générale accompagnée de justifications mathématiques. La méthode présentée ici sort du cadre habituel de la LBM. On fera abstraction du lien avec l'équation de Boltzmann, qui, bien qu'ayant historiquement permis la découverte de la méthode, constitue un bagage issu de la physique inutile du point de vue mathématique.

Nous allons donc appliquer une méthode qui s'approche plus du formalisme utilisé dans [75]. En partant d'un schéma LBM classique (équation type LBE avec fonction de distribution discrétisée sur réseau de vitesse et collision), nous appliquons la méthode de Chapman-Enskog, ce qui permet d'obtenir une équation aux dérivées partielles impliquant les moments de la fonction d'équilibre discrète  $f_i^{eq}$ . Pour une EDP quelconque faisant intervenir des grandeurs données, il suffit alors d'identifier les termes avec ceux de l'équation obtenue par le raisonnement de Chapman-Enskog. On obtient alors les moments de la fonction d'équilibre et il ne reste plus qu'à trouver une fonction d'équilibre satisfaisant ces moments. Pour faciliter cette dernière étape, [75, 76] définissent des familles de poids  $w_i^{(k)}$  ayant pour moments 1 à l'ordre  $k$  et 0 aux autres ordres. Ce n'est pas nécessaire ici, car nous nous limitons aux moments d'ordre 2, qui peuvent être ajustés relativement facilement.

La Section II-2.2.1 présente donc un schéma LBM générique permettant de résoudre des EDP de conservation scalaires, avec la possibilité d'ajouter des termes sources et termes advectifs quelconques. L'erreur numérique associée au schéma est calculée et une méthode pour améliorer la précision est explicitée. Ces calculs sont bien connus dans la littérature, mais la méthode proposée pour améliorer la précision diffère de la littérature sur certains aspects.

La Section II-2.2.2 détaille une méthode permettant de définir une fonction d'équilibre remplissant les conditions nécessaires pour mettre en place en pratique le schéma numérique de la Section II-2.2.1. Enfin, la Section II-2.2.3 présente l'opérateur de collision TRT, que nous utiliserons pour les simulations réalisées dans la thèse, afin d'améliorer la stabilité de la résolution.

### 2.2.1 Schéma LBM-BGK pour une équation d'advection-diffusion scalaire

Dans le cadre de cette thèse, on s'est intéressé uniquement à des équations de conservations pour des grandeurs scalaires, car les phénomènes étudiés sont principalement produit par des phénomènes de diffusion. Cette section vise à expliciter la méthode de résolution utilisée, qui diffère légèrement de ce que l'on peut trouver dans la littérature LBM. Nous nous intéressons à une équation de la forme suivante

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{F} = \nabla \cdot [M \nabla \mu] + S \quad (74)$$

dans laquelle les termes  $\mathbf{F}$ ,  $M$ ,  $\mu$  et  $S$  peuvent dépendre du temps et de la position, de la variable  $\phi$  ou d'autres champs résolus dans notre problème (par couplage avec d'autres équations).

Pour résoudre cette équation, on va considérer un schéma LBM sous la forme standard

$$f_i(\mathbf{x} + \delta t \mathbf{c}_i, t + \delta t) = f_i(\mathbf{x}, t) - \frac{1}{\bar{\tau}} [f_i(\mathbf{x}, t) - f_i^{eq}(\mathbf{x}, t)] + \delta t S_i \quad (75)$$

En réalisant une analyse de Chapman-Enskog (détailée en annexe B), nous pouvons montrer que ce schéma permet d'approcher l'équation aux dérivées partielles

$$\begin{aligned} \partial_t \left( \sum_i \left[ f_i^{eq} + \frac{\delta t}{2} S_i \right] \right) + \nabla \cdot \left( \sum_i [f_i^{eq} + \bar{\tau} \delta t S_i] \mathbf{c}_i \right) \\ = \nabla \delta t \left( \bar{\tau} - \frac{1}{2} \right) \nabla : \sum_i f_i^{eq} \mathbf{c}_i \mathbf{c}_i + \nabla \cdot \delta t \left( \bar{\tau} - \frac{1}{2} \right) \partial_t \left( \sum_i f_i^{eq} \mathbf{c}_i \right) \\ + \sum_i S_i + O(\delta t^2) + O(\varepsilon^3) \end{aligned} \quad (76)$$

qui fait intervenir les moments de  $f_i^{eq}$  et  $S_i$ .

On peut remarquer dans ce résultat deux écarts avec l'EDP d'advection-diffusion (74) que nous cherchons à résoudre :

- ~ Le terme source apparaît dans la dérivée temporelle.
- ~ Le moment d'ordre 1 de  $f$  apparaît sous forme de divergence de la dérivée temporelle.

Ces deux termes vont induire des erreurs lors de la résolution numérique, il est donc souhaitable de les éliminer. Pour cela, il suffit de choisir la fonction d'équilibre de sorte à retrouver une simple équation d'advection-diffusion classique.

Pour le premier terme, il suffit de définir la fonction d'équilibre de sorte que

$$\sum_i f_i^{eq} = \phi - \frac{\delta t}{2} \sum_i S_i \quad (77)$$

Cela peut être accompli en utilisant la technique du paragraphe suivant II-2.2.2. Dans la littérature, cette correction est généralement obtenue par un changement de variable dans le schéma LBM 68, qui est lui-même déduit via une discrétisation temporelle d'ordre 2 (c'est-à-dire en appliquant la méthode des trapèzes pour approcher l'intégrale de droite dans (65)) de l'équation de Boltzmann discrétisée en vitesse (à l'étape de la Section II-2.1.3). La méthode présentée ici permet d'obtenir les mêmes gains en précision.

Pour corriger la seconde erreur, on se base sur la même idée, à savoir utiliser de manière adaptée les moments de la fonction de distribution. Cette seconde erreur est issue du moment d'ordre 1 de la fonction d'équilibre. Elle sera présente tant que la fonction d'équilibre aura un moment d'ordre 1 non nul et non constant. Dans ce cas, il n'y a pas d'autre choix que de supprimer les termes d'ordre 1 dans la fonction d'équilibre. Pour prendre en compte les termes d'advection dans l'équation macroscopique, on peut alors utiliser le terme source à la place de

la fonction d'équilibre, dont le moment d'ordre 1 intervient de la même manière. Les termes d'advections seront alors introduits dans l'équation sous la forme

$$\nabla \cdot (\bar{\tau} \delta t \sum S_i \mathbf{c}_i) \quad (78)$$

Dans la littérature, ce second terme d'erreur n'est généralement pas considéré et rien n'est mis en place pour le corriger ([77] par exemple). Ceci est dû au fait que la LBM est rarement appliquée pour simuler uniquement des équations d'advection-diffusion scalaires, car la méthode est beaucoup plus intéressante pour résoudre les équations de Navier-Stokes (comparée aux méthodes traditionnelles). Dans ces conditions, peu de travaux s'intéressent à améliorer la précision numérique de la résolution d'ADE scalaires par la méthode de Boltzmann sur réseau. De plus, dans le cas des équations de Navier-Stokes, le moment d'ordre 1 de la fonction de distribution est crucial pour retrouver les bonnes équations macroscopiques, il n'est donc pas envisageable de le supprimer ainsi.

Finalement, en suivant ces corrections, l'équation macroscopique résolue par le schéma devient

$$\partial_t \left( \sum_i \left[ f_i^{eq} + \frac{\delta t}{2} S_i \right] \right) + \nabla \cdot \left( \bar{\tau} \delta t \sum_i S_i \mathbf{c}_i \right) = \nabla \delta t \left( \bar{\tau} - \frac{1}{2} \right) \nabla : \sum_i f_i^{eq} \mathbf{c}_i \mathbf{c}_i + \sum_i S_i \quad (79)$$

Cette équation correspondra à l'équation (74) si les conditions suivantes sont respectées :

$$\sum_i f_i^{eq} = \phi - \frac{\delta t}{2} \sum_i S_i \quad (80a)$$

$$\sum_i f_i^{eq} \mathbf{c}_i = \mathbf{0} \quad (80b)$$

$$\sum_i f_i^{eq} \mathbf{c}_i \mathbf{c}_i = \zeta \mu \mathbf{I} \quad (80c)$$

$$\sum_i S_i = S \quad (80d)$$

$$\sum_i S_i \mathbf{c}_i = \frac{\mathbf{F}}{\bar{\tau} \delta t} \quad (80e)$$

$$\delta t \left( \bar{\tau} - \frac{1}{2} \right) = \frac{M}{\zeta} \quad (80f)$$

où  $\mathbf{I}$  est le tenseur identité d'ordre 2 et  $\zeta$  est une constante qui apparaît lors du calcul du moment d'ordre 2 de la fonction d'équilibre. En pratique, pour simplifier, on définit en général

$$\zeta = \left| \sum_i w_i \mathbf{c}_i \mathbf{c}_i \right| = e \frac{\delta x^2}{\delta t^2} \quad (81)$$

ce qui conduit ensuite à

$$\bar{\tau} = \frac{1}{2} + \frac{M}{\delta t \zeta} = \frac{1}{2} + \frac{M \delta t}{e \delta x^2} \quad (82)$$

La constante  $e$  est donc un paramètre du réseau utilisé. Elle vaut  $e = 1/4$  pour le réseau D3Q7 et  $e = 1/3$  pour la plupart des réseaux classiques (D2Q5, D2Q9, D3Q15, D3Q19) [78].

### 2.2.2 Fonction d'équilibre avec moment d'ordre 0 et 2 différents

Dans les chapitres suivants, nous aurons à résoudre des équations de diffusion scalaires pour lesquelles la diffusion n'est pas directement causée par la variable principale. Ce type d'équation prend la forme

$$\partial_t C = \nabla \cdot [M \nabla \mu] \quad (83)$$

En terme physique, cet exemple correspond à une concentration  $C$  qui diffuse selon le gradient du potentiel chimique  $\mu$ .

Pour résoudre cette équation avec la méthode de la section précédente, on a besoin d'une fonction d'équilibre qui possède des moments différents aux ordres 0 et 2, ce qui n'est pas directement évident. En effet, un terme constant  $\phi$  dans la fonction d'équilibre intervient à la fois dans le moment d'ordre 0 et le moment d'ordre 2.

La solution consiste à utiliser la direction  $e_0$  du réseau, qui correspond à la vitesse nulle ZHENG, SHU et CHEW [79]. En effet, les termes associés à cette direction n'interviennent que dans le moment d'ordre 0. Pour l'équation (83), on utilise donc la fonction d'équilibre et le taux de collision

$$f_i^{eq} = \begin{cases} C - (1 - w_0) \mu & \text{si } i = 0 \\ w_i \mu & \text{si } i \neq 0 \end{cases} \quad (84a)$$

$$\tau = \frac{1}{2} + \frac{\delta t M}{e \delta x^2} \quad (84b)$$

Les moments d'ordres 0 et 2 associés sont alors  $\sum_i f_i^{eq} = C$  et  $\sum_i f_i^{eq} e_i e_i = e I \mu$  où  $e I = \sum_i w_i e_i e_i$ .

### 2.2.3 Méthode TRT

La méthode TRT (Two Relaxation Times) [80, 70] est une méthode pour définir un opérateur de collision plus avancée que l'opérateur standard BGK. Le principe est de décomposer la fonction de distribution en deux parties complémentaires, et d'appliquer une relaxation avec un taux différent pour chacune d'entre elles.

On décompose ainsi la fonction de distribution  $f_i$  en parties symétrique et asymétrique, avec les relations

$$f_i^s = \frac{f_i + f_{\bar{i}}}{2} \quad (85)$$

$$f_i^a = \frac{f_i - f_{\bar{i}}}{2} \quad (86)$$

où  $\bar{i}$  est défini de sorte que  $e_i = -e_{\bar{i}}$ .

La même décomposition est appliquée à la fonction d'équilibre  $f_i^{eq}$ . On peut alors définir la collision de la méthode TRT

$$\Omega_{TRT}(f_i, f_i^{eq}) = \frac{1}{\tau_s} [f_i^s - f_i^{eq,s}] + \frac{1}{\tau_a} [f_i^a - f_i^{eq,a}] \quad (87)$$

En réalisant l'analyse de Chapman-Enskog, on montre que seul le coefficient de relaxation  $\tau_a$  associé à la partie asymétrique est relié au coefficient de diffusion (ou à la viscosité dans les équations de Navier-Stokes) de l'équation asymptotique sur les moments de  $f_i^{eq}$ . On se retrouve alors avec un paramètre libre,  $\tau_s$ , qui va influencer la précision et la stabilité numérique de la méthode.

Cette méthode est initialement dérivée de la méthode MRT (Multiple Relaxation Times), qui consiste à appliquer un taux de relaxation différent à chaque moment de la fonction de distribution, ce qui s'applique par des opérations d'algèbre linéaire sur le vecteur  $(f_i)_{i=0\dots N-1}$ . La méthode MRT introduit donc  $N$  coefficients de relaxation, dont certains sont contraints par le coefficient de diffusion (ou la viscosité). En regroupant les moments contraints d'un côté et les autres de l'autre côté, on aboutit à la méthode TRT.

Dans toute la suite, on appliquera la collision TRT car elle est un bon compromis entre stabilité/précision et efficacité algorithmique (la complexité est la même que pour la collision BGK, ou un peu plus élevée avec une méthode naïve). La collision MRT offre plus de degré de liberté, ce qui est à double tranchant car l'ajustement des paramètres devient plus complexe. De plus, elle nécessite un calcul de produit matrice vecteur (complexité  $O(N^2)$ ) à chaque noeud du réseau et à chaque pas de temps, ce qui réduit la performance algorithmique.

## 2.3 Le code de simulation LBM\_saclay

Dans cette section, nous allons introduire l'outil de simulation et les méthodes d'implémentations. Nous utiliserons le code open-source LBM\_saclay du CEA pour les simulations réalisées dans ces travaux de thèse.

LBM\_saclay est un code spécialisé dans la résolution d'équations aux dérivées partielles par la méthode de Boltzmann sur réseau. Il est développé en C++, et s'articule principalement autour de la performance de calcul et de parallélisation des tâches pour des applications HPC. Le code implémente une parallélisation à grande échelle sur deux niveaux : la parallélisation distribuée, implémentée avec MPI [81], et la parallélisation à mémoire partagée mise en œuvre via la librairie Kokkos [82].

Un avantage particulier de cette librairie, fortement mise en avant dans LBM\_saclay, est la portabilité du code sur différentes architectures de calcul. En effet, les architectures de parallélisation à mémoire partagée sont nombreuses (on peut citer les importantes différences entre CPU et GPU, qui eux-mêmes se démarquent selon le fabricant, la génération, etc.) et la programmation parallèle sur ces différentes architectures est loin d'être unifiée. La portabilité du parallélisme à mémoire partagée est donc loin d'être assurée. De plus, l'évolution des architectures conduit à de nouveaux paradigmes de programmation (tel que le shift actuel des CPU vers les GPU pour le calcul scientifique), qui peuvent nuire à la pérennité des codes HPC. Cette situation souligne l'importance de prendre en compte la portabilité des codes de calcul scientifique et en particulier la portabilité des performances lors du développement. Souvent, lors du passage d'une parallélisation CPU à une parallélisation GPU, il est difficile de conserver des performances optimales de par les différences majeures des architectures. La librairie Kokkos propose une vision à long terme cherchant à fournir une portabilité optimale des performances de calcul, en offrant une abstraction complète de la parallélisation. Pour l'utilisateur, les boucles parallèles sont donc

complètement indépendantes de l'architecture de calcul visée. Lors de la compilation, la plateforme d'exécution visée est spécifiée, puis la librairie Kokkos se charge d'implémenter une parallélisation optimale. Cette abstraction garantit également la possibilité d'utiliser le code sur des architectures futures avec un minimum d'adaptation. Grâce à cette librairie, LBM\_saclay dispose de très bonnes performances de calculs sur différentes architectures, jusqu'à un grand niveau de parallélisation distribuée VERDIER, KESTENER et CARTALADE [83].

### 2.3.1 Travail de développement réalisé durant la thèse

Durant la thèse, j'ai réalisé un travail de développement conséquent dans le code LBM\_saclay. La majeure partie de ce travail a consisté à établir un modèle de programmation permettant de faciliter la prise en main et le travail collaboratif. L'autre partie a consisté à ajouter des outils génériques utiles dans le cadre de la LBM, tel que les opérateurs de collision avancés ou des conditions de bord.

Initialement, la programmation de la résolution d'équations dans LBM\_saclay se faisait en implémentant des *functors* (schéma de programmation utilisé par la librairie Kokkos) et en faisant appel à ces *functors* depuis la boucle principale du code. Permettre la résolution de plusieurs problèmes physiques différents avec cette architecture basique devenait rapidement compliqué, ce qui conduisait plutôt à écrire des versions minimalistes spécialisées. Dans ce cas, il est difficile d'intégrer les développements passés dans les travaux futurs.

Pour faciliter le développement, j'ai ajouté un certain nombre de classes intermédiaires. Le développement de la résolution d'un système d'équations couplées nécessite de créer trois classes principales. Les deux premières gèrent l'échelle locale : LBMScheme et Model. La classe Model définit les aspects physiques du modèle, comme les paramètres physiques des équations et le calcul des termes sources, entre autres. La classe LBMScheme définit les opérations locales liées à la méthode de Boltzmann sur réseau : le calcul de la fonction d'équilibre, la collision, le calcul des moments et l'application des conditions de bord. Enfin, une troisième classe, la classe Problem, permet de gérer la résolution des équations au niveau global. Elle décrit les opérations qui doivent être appliquées à chaque itération de la boucle temporelle lors de la résolution. Dans cette classe, le développeur implémente l'appel à des *functors* génériques qui appliquent les opérations locales définies dans LBMScheme à chaque point du maillage. Cette classe doit également exécuter d'autres opérations globales, telles que les communications MPI ou les écritures de fichiers de sortie. Il est également possible d'implémenter des opérations supplémentaires utiles pour le post-traitement ou la résolution du modèle. Ces opérations supplémentaires incluent des réductions (calcul d'une somme ou d'un extremum sur le domaine par exemple), ainsi que les opérations de détermination des composantes connexes (voir Chapitre III pour les détails).

L'implémentation de ce modèle de programmation a également permis d'autres améliorations. En particulier, dans la version initiale, les *functors* et le calcul des opérations LBM devaient être implémentés en double, avec une version 2D et une version 3D dont les différences restaient minimes. Cela rendait la maintenance et l'amélioration du code existant plus complexes que nécessaire. Dans cette nouvelle version, les mêmes opérations peuvent être appliquées quelle que soit la dimension, même si certaines fonctions doivent encore être adaptées à la dimension du domaine.

Ces modifications ont un impact important sur la facilité de prise en main du code, en limitant le nombre de fichiers et classes qui doivent être modifiés pour développer la résolution de problèmes basiques et en concentrant ce travail de développement sur l'aspect physique du modèle (plutôt que sur les méthodes numériques). Ce dernier point peut cependant également représenter un inconvénient lors de la prise en main de la méthode LBM car l'utilisateur n'est pas exposé à l'implémentation des opérations principales de la LBM. Le développeur peut consulter et modifier l'implémentation de ces opérations si nécessaire, mais l'utilisation standard se fait à l'aveugle, à la manière d'une boîte noire.

Cette organisation du code source permet également de faciliter la gestion du travail collaboratif, en associant un ensemble de fichiers spécifique à la résolution des différents problèmes physiques.

Enfin, au cours de ces développements, j'ai ajouté la possibilité de développer des opérateurs de collision variés et de les appliquer à la résolution par LBM facilement. En pratique, il est possible de créer des classes représentant un opérateur de collision dont la seule exigence est d'avoir une méthode `collide` qui calcule le résultat de la collision  $f_i^*$  (Eq. (69)). Ces opérateurs peuvent alors être utilisés dans le schéma LBM implémenté par la classe `LBMScheme`. Les opérateurs de collision BGK et TRT sont implémentés de cette manière. L'opérateur MRT est partiellement implémenté (pour certains réseaux seulement). Cette méthode permet également d'utiliser des opérateurs de collision plus exotiques. Par exemple, la collision modifiée de [78], qui permet de prendre en compte un facteur devant la dérivée temporelle dans l'équation macroscopique (sous la forme  $a(t) \partial_t \phi = \dots$ ), est implémentée.

### 3 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons introduit les méthodes de modélisation par champ de phase et la méthode numérique de Boltzmann sur réseau. En particulier, nous avons établi le modèle champ de phase basé sur le grand potentiel, issu de [52]. Ce modèle fournit un cadre théorique avec une base thermodynamique rigoureuse pour l'utilisation de la méthode champ de phase dans la modélisation de transition de phase liée à un potentiel chimique. Ce cadre sera utilisé dans la suite de ce travail pour modéliser la dissolution du verre (transition solide-liquide) avec dépendance à sa composition. Ce modèle sera précisé dans le chapitre suivant.

Dans la section LBM, nous avons présenté les principes de la méthode et fourni le cadre théorique de son application. Les résultats présentés en Sections II-2.2 serviront de références pour l'obtention des schémas numériques permettant la résolution des équations du modèle à champ de phase établi dans les chapitres suivants. Nous avons également présenté les grandes lignes de l'outil de simulation `LBM_saclay`.

### Références du chapitre

- [38] J.D. van der WAALS. « Over de Continuited van den Gas-en Vloeistofstoestand ». University of Leiden, 1873 (cf. p. 36).
- [39] J.D. VAN DER WAALS et J.S. ROWLINSON. *On the Continuity of the Gaseous and Liquid States*. Dover Books on Physics Series. Dover Publications, 2004. ISBN : 9780486495934 (cf. p. 36).

- [40] J. S. ROWLINSON. « Translation of J.D. van der Waals' The thermodynamic theory of capillarity under the hypothesis of a continuous variation of density ». In : *Journal of Statistical Physics* 20.2 (fév. 1979), p. 197-200. ISSN : 1572-9613. DOI : [10.1007/bf01011513](https://doi.org/10.1007/bf01011513) (cf. p. 36).
- [41] J. D. van der WAALS. « The thermodynamic theory of capillarity under the hypothesis of a continuous variation of density ». In : *Journal of Statistical Physics* 20.2 (fév. 1979), p. 200-244. ISSN : 1572-9613. DOI : [10.1007/bf01011514](https://doi.org/10.1007/bf01011514) (cf. p. 36).
- [42] L. D. LANDAU. « On the theory of phase transitions ». In : *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 7 (1937). Sous la dir. de D. ter HAAR, p. 19-32. DOI : [10.1016/B978-0-08-010586-4.50034-1](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-010586-4.50034-1) (cf. p. 36, 42).
- [43] Mats HILLERT. « A theory of nucleation for solid metallic solutions ». Thèse de doct. Massachusetts Institute of Technology. Dept. of Metallurgy, 1956 (cf. p. 37, 38, 40).
- [44] John W. CAHN et John E. HILLIARD. « Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy ». In : *The Journal of Chemical Physics* 28 (2 1958), p. 258-267. ISSN : 00219606. DOI : [10.1063/1.1744102](https://doi.org/10.1063/1.1744102) (cf. p. 37, 38, 40, 45).
- [45] John CAHN. « Spinodal decomposition. 1967 Institute of metals lecture ». In : *Trans. Met. Soc. AIME* 242 (oct. 1968). DOI : [10.1002/9781118788295.ch10](https://doi.org/10.1002/9781118788295.ch10) (cf. p. 37).
- [46] J. W. GIBBS. « On the equilibrium of heterogeneous substances ». In : *American Journal of Science* s3-16.96 (déc. 1878), p. 441-458. DOI : [10.2475/ajs.s3-16.96.441](https://doi.org/10.2475/ajs.s3-16.96.441) (cf. p. 37).
- [47] V DANIEL et H LIPSON. « An X-ray study of the dissociation of an alloy of copper, iron and nickel ». en. In : *Proc. R. Soc. Lond.* 181.987 (juill. 1943), p. 368-378 (cf. p. 38).
- [48] Samuel M. ALLEN et John W. CAHN. « A microscopic theory for antiphase boundary motion and its application to antiphase domain coarsening ». In : *Acta Metallurgica* 27.6 (juin 1979), p. 1085-1095. ISSN : 0001-6160. DOI : [10.1016/0001-6160\(79\)90196-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(79)90196-2) (cf. p. 38, 42, 43).
- [49] J.W. GIBBS. *A Method of Geometrical Representation of the Thermodynamic Properties of Substances by Means of Surfaces*. A Method of Geometrical Representation of the Thermodynamic Properties of Substances by Means of Surfaces. The Academy, 1871 (cf. p. 39).
- [50] John W. CAHN. « Phase Separation by Spinodal Decomposition in Isotropic Systems ». In : *The Journal of Chemical Physics* 42.1 (jan. 1965), p. 93-99. ISSN : 1089-7690. DOI : [10.1063/1.1695731](https://doi.org/10.1063/1.1695731) (cf. p. 42).
- [51] Sai-Kit CHAN. « Steady-state kinetics of diffusionless first order phase transformations ». In : *The Journal of Chemical Physics* 67.12 (déc. 1977), p. 5755-5762. ISSN : 1089-7690. DOI : [10.1063/1.434833](https://doi.org/10.1063/1.434833) (cf. p. 42).
- [52] Mathis PLAPP. « Unified derivation of phase-field models for alloy solidification from a grand-potential functional ». In : *Physical Review E* 84.3 (3 sept. 2011). DOI : [10.1103/PhysRevE.84.031601](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.84.031601) (cf. p. 47-49, 51, 53, 56, 57, 72, 79, 84, 169, 170).
- [53] J. S. LANGER. « Models of Pattern Formation in First-Order Phase Transitions ». In : *Directions in Condensed Matter Physics*. WORLD SCIENTIFIC, août 1986, p. 165-186. ISBN : 9789814415309. DOI : [10.1142/9789814415309\\_0005](https://doi.org/10.1142/9789814415309_0005) (cf. p. 47, 53).
- [54] Alain KARMA et Wouter-Jan RAPPEL. « Quantitative phase-field modeling of dendritic growth in two and three dimensions ». In : *Phys. Rev. E* 57 (4 avr. 1998), p. 4323-4349. DOI : [10.1103/PhysRevE.57.4323](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.57.4323) (cf. p. 49, 172).
- [55] Seong KIM, Won KIM et Toshio SUZUKI. « Phase-Field Model for Binary Alloys ». In : *Physical review. E, Statistical physics, plasmas, fluids, and related interdisciplinary topics* 60 (déc. 1999), p. 7186-97. DOI : [10.1103/PhysRevE.60.7186](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.60.7186) (cf. p. 50, 51, 129).
- [56] Blas ECHEBARRIA et al. « Quantitative phase-field model of alloy solidification ». In : *Phys. Rev. E* 70 (6 déc. 2004), p. 061604. DOI : [10.1103/PhysRevE.70.061604](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.70.061604) (cf. p. 51, 57, 170-172, 193, 198).
- [57] Téo BOUTIN, Werner VERDIER et Alain CARTALADE. « Grand-potential-based phase-field model of dissolution/precipitation : Lattice Boltzmann simulations of counter term effect on porous medium ». In : *Computational Materials Science* 207 (2022), p. 111261. ISSN : 0927-0256. DOI : [10.1016/j.commatsci.2022.111261](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111261) (cf. p. 53, 54, 109, 130, 165, 169, 185).
- [58] Werner VERDIER. « Phase-field modelling and simulations of phase separation in the two-phase nuclear glass Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub> ». Thèse de doctorat dirigée par Plapp, Mathis et Cartalade, Alain. Thèse de doct. École doctorale de l'Institut polytechnique de Paris, 2022 (cf. p. 53, 57, 169).
- [59] Zhijie Xu et Paul MEAKIN. « Phase-field modeling of solute precipitation and dissolution ». In : *The Journal of Chemical Physics* 129.1 (juill. 2008), p. 014705. DOI : [10.1063/1.2948949](https://doi.org/10.1063/1.2948949) (cf. p. 53).
- [60] Zhijie Xu et Paul MEAKIN. « Phase-field modeling of two-dimensional solute precipitation/dissolution : Solid fingers and diffusion-limited precipitation ». In : *The Journal of Chemical Physics* 134.4 (jan. 2011). ISSN : 1089-7690. DOI : [10.1063/1.3537973](https://doi.org/10.1063/1.3537973) (cf. p. 53).

- [61] Carina BRINGEDAL, Lars von WOLFF et Iuliu POP. « Phase Field Modeling of Precipitation and Dissolution Processes in Porous Media : Upscaling and Numerical Experiments ». In : *Multiscale Modeling & Simulation* 18 (jan. 2020), p. 1076-1112. doi : [10.1137/19M1239003](https://doi.org/10.1137/19M1239003) (cf. p. 53, 54).
- [62] Sha YANG et al. « Numerical Phase-Field Model Validation for Dissolution of Minerals ». In : *Applied Sciences* 11.6 (mars 2021), p. 2464. ISSN : 2076-3417. doi : [10.3390/app11062464](https://doi.org/10.3390/app11062464) (cf. p. 53, 54).
- [63] Weijie MAI, Soheil SOGHRATI et Rudolph G. BUCHHEIT. « A phase field model for simulating the pitting corrosion ». In : *Corrosion Science* 110 (sept. 2016), p. 157-166. doi : [10.1016/j.corsci.2016.04.001](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.04.001) (cf. p. 53, 54).
- [64] Weijie MAI et Soheil SOGHRATI. « New phase field model for simulating galvanic and pitting corrosion processes ». In : *Electrochimica Acta* 260 (jan. 2018), p. 290-304. ISSN : 0013-4686. doi : [10.1016/j.electacta.2017.12.086](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.086) (cf. p. 53, 54).
- [65] Chuanjie CUI, Rujin MA et Emilio MARTÍNEZ-PAÑEDA. « A generalised, multi-phase-field theory for dissolution-driven stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement ». In : *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 166 (sept. 2022), p. 104951. ISSN : 0022-5096. doi : [10.1016/j.jmps.2022.104951](https://doi.org/10.1016/j.jmps.2022.104951) (cf. p. 53, 54).
- [66] G. WANG et al. « Simulation study of effects of initial particle size distribution on dissolution ». In : *Acta Materialia* 57.2 (jan. 2009), p. 316-325. ISSN : 1359-6454. doi : [10.1016/j.actamat.2008.09.010](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.09.010) (cf. p. 53, 54).
- [67] Jean BRAGARD et al. « Linking Phase-Field and Atomistic Simulations to Model Dendritic Solidification in Highly Undercooled Melts ». In : *Interface Sci.* 10.2/3 (2002), p. 121-136 (cf. p. 57).
- [68] A SALHOUMI et P K GALENKO. « Gibbs-Thomson condition for the rapidly moving interface in a binary system ». en. In : *Physica A* 447 (avr. 2016), p. 161-171 (cf. p. 57).
- [69] Robert F. ALMGREN. « Second-Order Phase Field Asymptotics for Unequal Conductivities ». In : *SIAM Journal on Applied Mathematics* 59.6 (1999), p. 2086-2107. ISSN : 00361399 (cf. p. 57, 170-172).
- [70] Timm KRÜGER et al. *The Lattice Boltzmann Method*. Springer International Publishing, 2017. doi : [10.1007/978-3-319-44649-3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-44649-3) (cf. p. 58, 61, 63, 64, 66, 69, 95, 97, 210).
- [71] S. CHAPMAN et T.G. COWLING. *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases : An Account of the Kinetic Theory of Viscosity, Thermal Conduction and Diffusion in Gases*. Cambridge Mathematical Library. Cambridge University Press, 1990. ISBN : 9780521408448 (cf. p. 58).
- [72] E. J. NYSTRÖM. « Über Die Praktische Auflösung von Integralgleichungen mit Anwendungen auf Randwertaufgaben ». In : *Acta Mathematica* 54.0 (1930), p. 185-204. ISSN : 0001-5962. doi : [10.1007/bf02547521](https://doi.org/10.1007/bf02547521) (cf. p. 59).
- [73] P. L. BHATNAGAR, E. P. GROSS et M. KROOK. « A Model for Collision Processes in Gases. I. Small Amplitude Processes in Charged and Neutral One-Component Systems ». In : *Phys. Rev.* 94 (3 mai 1954), p. 511-525. doi : [10.1103/PhysRev.94.511](https://doi.org/10.1103/PhysRev.94.511) (cf. p. 64).
- [74] Irina GINZBURG. « Generic boundary conditions for lattice Boltzmann models and their application to advection and anisotropic dispersion equations ». In : *Advances in Water Resources* 28.11 (2005), p. 1196-1216. ISSN : 0309-1708. doi : [10.1016/j.advwatres.2005.03.009](https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2005.03.009) (cf. p. 66).
- [75] Hiroshi OTOMO, Bruce M. BOGHOSIAN et François DUBOIS. « Two complementary lattice-Boltzmann-based analyses for nonlinear systems ». In : *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications* 486 (nov. 2017), p. 1000-1011. doi : [10.1016/j.physa.2017.06.010](https://doi.org/10.1016/j.physa.2017.06.010) (cf. p. 66).
- [76] Hiroshi OTOMO, Bruce M. BOGHOSIAN et François DUBOIS. « Efficient lattice Boltzmann models for the Kuramoto-Sivashinsky equation ». In : *Computers and Fluids* 172 (août 2018), p. 683-688. doi : [10.1016/j.compfluid.2018.01.036](https://doi.org/10.1016/j.compfluid.2018.01.036) (cf. p. 66).
- [77] Mostafa VARMAZYAR et Majid BAZARGAN. « Development of a thermal lattice Boltzmann method to simulate heat transfer problems with variable thermal conductivity ». In : *International Journal of Heat and Mass Transfer* 59 (avr. 2013), p. 363-371. ISSN : 0017-9310. doi : [10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.12.014](https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.12.014) (cf. p. 68, 210).
- [78] Alain CARTALADE, Amina YOUNSI et Mathis PLAPP. « Lattice Boltzmann simulations of 3D crystal growth : Numerical schemes for a phase-field model with anti-trapping current ». In : *Computers & Mathematics with Applications* 71.9 (2016), p. 1784-1798. ISSN : 0898-1221. doi : <https://doi.org/10.1016/j.camwa.2016.02.029> (cf. p. 68, 72).
- [79] H. ZHENG, Chang SHU et Y.T. CHEW. « A Lattice Boltzmann model for multiphase flows with large density ratio ». In : *Journal of Computational Physics* 218 (oct. 2006), p. 353-371. doi : [10.1016/j.jcp.2006.02.015](https://doi.org/10.1016/j.jcp.2006.02.015) (cf. p. 69).

- [80] Irina GINZBURG, Dominique DHUMIERES et Alexander KUZMIN. « Optimal Stability of Advection-Diffusion Lattice Boltzmann Models with Two Relaxation Times for Positive/Negative Equilibrium ». In : *Journal of Statistical Physics* 139 (juin 2010), p. 1090-1143. doi : [10.1007/s10955-010-9969-9](https://doi.org/10.1007/s10955-010-9969-9) (cf. p. 69).
- [81] MESSAGE PASSING INTERFACE FORUM. *MPI : A Message-Passing Interface Standard Version 4.1*. Nov. 2023 (cf. p. 70).
- [82] H. Carter EDWARDS, Christian R. TROTT et Daniel SUNDERLAND. « Kokkos : Enabling manycore performance portability through polymorphic memory access patterns ». In : *Journal of Parallel and Distributed Computing* 74.12 (2014), p. 3202-3216. issn : 0743-7315. doi : <https://doi.org/10.1016/j.jpdc.2014.07.003> (cf. p. 70).
- [83] Werner VERDIER, Pierre KESTENER et Alain CARTALADE. « Performance portability of lattice Boltzmann methods for two-phase flows with phase change ». In : *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 370 (oct. 2020), p. 113266. issn : 0045-7825. doi : [10.1016/j.cma.2020.113266](https://doi.org/10.1016/j.cma.2020.113266) (cf. p. 71).



## CHAPITRE III

# Modèle à champ de phase pour la formation du gel d'altération

### *Sommaire du chapitre*

III-1 Hypothèses et objectifs de modélisation . . . . .	78
III-2 Modèle champ de phase ternaire . . . . .	79
III-3 Schémas numériques LBM pour les équations du modèles . . . . .	94
III-4 Implémentation de la diffusion instantanée . . . . .	97
III-5 Choix de paramètres pour l'application à la dissolution du verre . . . . .	108
III-6 Validation numérique . . . . .	111
III-7 Simulations de la formation du gel . . . . .	112
III-8 Conclusion du chapitre . . . . .	122
Références du chapitre . . . . .	123

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la modélisation et la simulation de la formation du gel d'altération. Comme décrit en Section I-2.1, la formation de cette couche d'altération est caractérisée par la migration des composants solubles du verre vers l'eau environnante, laissant place à une structure poreuse contenant les composants moins solubles. En pratique, ce phénomène est influencé par un grand nombre de paramètres, dont la composition du verre, les conditions du milieu extérieur (pH, température, éléments en solutions dans l'eau venus de l'environnement qui peuvent réagir avec les composants dissous du verre...) et la radioactivité du verre.

Nous proposons ici un modèle basé sur la théorie du champ de phase qui s'applique à un verre simplifié et ne permet pas de prendre en compte l'influence de tous ces paramètres. Cependant, il a été développé dans le but de simuler les évolutions de l'interface verre-eau pouvant conduire à la formation d'une couche poreuse hydratée en se basant sur des principes physiques « de base », cohérents avec la phénoménologie du verre.

Nous commencerons par présenter en Section III-1 le système simplifié que nous cherchons à modéliser. Puis nous proposerons en Section III-2 un modèle basé sur la théorie du champ de phase permettant de simuler la formation d'un milieu poreux de type gel d'altération. La Section III-3 présentera ensuite les schémas numériques permettant la résolution des équations par méthode de Boltzmann sur réseau et la Section III-4 détaillera la mise en œuvre algorithmique de la méthode de diffusion instantanée introduite en Section III-2.5. Enfin,

dans la Section III-7, nous montrerons une première application de ce modèle à la simulation de la formation du gel d'altération dans le verre.

# 1 Hypothèses et objectifs de modélisation

Pour commencer ce chapitre, nous allons discuter des objectifs que nous avons cherchés à atteindre par cette modélisation et des principales hypothèses sous lesquelles nous nous sommes placés.

L'objectif principal de la thèse était de proposer une modélisation de la formation/évolution du gel d'altération, à l'échelle « mésoscopique », utilisant une méthode de type champ de phase. La visée applicative de ce modèle aura pour but de prédire le comportement du verre à une échelle fine (celle du gel d'altération) sur un très long terme, potentiellement plus long que ce qui est expérimentalement réalisable.

Pour remplir cet objectif, le modèle doit avoir des capacités prédictives robustes, ce qui nécessite, pour chaque paramètre entrant en jeu dans le phénomène :

- ~ De disposer d'un modèle établi et validé qui permet de prendre en compte son influence ;
- ~ Ou bien de le prendre en compte en utilisant des principes physiques de bases, cohérents avec le système.

Dans le cadre de l'altération du verre, l'influence de la majorité des paramètres est encore peu comprise, et il n'existe pas de modèle permettant de prédire l'influence de ces paramètres sur le système. Au vu du grand nombre de paramètres à prendre en compte, nous avons donc cherché à modéliser un système simplifié. Le cadre du modèle doit tout de même prendre en compte les phénomènes minimaux permettant la formation de la couche de gel d'altération. Au vu des connaissances empiriques du phénomène, le cadre de modélisation que nous avons fixé est donc le suivant :

- ~ Le modèle prendra en compte deux composants pour le verre : un composant peu soluble et un composant à la solubilité plus élevée. Cette hypothèse est basée sur les observations expérimentales, qui montrent que l'altération du verre se produit par la dissolution des composants plus solubles tels que le bore et le sodium, tandis que d'autres composants sont moins solubles et restent dans le verre altéré, comme le silicium et l'aluminium. Le modèle doit prendre en compte un troisième composant dans le système, le solvant dans lequel le verre se dissous (l'eau).
- ~ La diffusion du solvant dans le verre doit être prise en compte (voir [84, 85]). L'eau peut en effet diffuser sous forme liquide à l'intérieur du verre solide non altéré, ce qui cause l'oxydation de certaines liaisons interne du verre, en particulier sur les atomes de bore.
- ~ La diffusion des composants dans le solvant doit être prise en compte également, avec un ordre de grandeur environ  $10^{10}$  fois supérieur à celui de la diffusion dans le verre.
- ~ La tension de surface du verre doit être prise en compte. On observe en effet une croissance des tailles de pores dans le verre altéré en cours du temps, qui s'apparente à un phénomène de type mûrissement d'Ostwald.

Notre modèle tentera donc de décrire l'évolution d'un verre simplifié, sans interaction avec le milieu de stockage, lorsqu'il est placé dans de l'eau. Les hypothèses ci-dessus sont très similaire à celles utilisées dans la modélisation de l'altération par méthode de Monte-Carlo ([34]). Cette

méthode permet de simuler la formation de porosité dans un verre composé de silicium et de bore, avec une composition initiale inhomogène (spatialement). Nous chercherons alors à appliquer notre modèle à des situations similaires.

Les différents mécanismes de formations du gel d'altération ont été introduits en Section I-2.1.2, 25. Dans notre modélisation basée sur l'équation d'Allen-Cahn, la reprécipitation du silicium dissous ne pourra probablement pas être prise en compte. Le mécanisme de formation du gel observé dans [20, 14] (décrit en Section I-2.1.2, page 25, point n°1) ne pourra donc pas être reproduit. Nous nous contenterons de décrire les mécanismes 2 et 3, qui sont observés en particulier dans le verre de type CJ2 [86]. Ce verre constituera donc une potentielle source de validation pour notre modèle.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons en particulier à modéliser le deuxième mécanisme, à savoir la formation du gel par dissolution des éléments solubles, laissant place à une porosité à l'intérieur du verre. Le mécanisme de formation du gel d'altération n°3 n'est pas explicitement pris en compte. Cependant, ce processus de précipitation/recondensation s'apparente à la réorganisation de la porosité due à la tension de surface, prise en compte dans le modèle à champ de phase.

## 2 Modèle champ de phase ternaire

Dans cette section, nous allons présenter un modèle à champ de phase pour un système ternaire respectant les conditions données dans la section précédente. Ce modèle a pour but de permettre la simulation de la dissolution et l'apparition de porosité à la surface du verre.

Pour cela, nous allons nous baser sur la méthode de [52] introduite en Section II-1.2.2, qui décrit l'évolution du champ de phase par la minimisation du grand-potentiel. Cette méthode permet d'obtenir un modèle champ de phase dans lequel le changement de phase est entraîné par la sous-saturation compositionnelle d'une phase. Ce modèle permettra de modéliser la dissolution du verre dans une solution aqueuse sous-saturée. Le formalisme en grand-potentiel est une variante des modèles classiques basés sur l'énergie libre, qui permet d'obtenir un cadre thermodynamique cohérent pour un système diphasique avec un saut de composition entre les deux phases.

Nous commencerons par introduire le formalisme grand-potentiel de [52] étendu à un système ternaire en Section III-2.1, puis nous modéliserons la thermodynamique du système par des énergies de solutions diluée en Section III-2.3. Les équations du modèle champ de phase complet sont résumées en Section III-2.4.

Ensuite, en Section III-2.5, nous introduirons une méthode originale permettant de coupler les phénomènes de diffusion dans les phases solides et liquides, qui se produisent sur des échelles de temps très différentes.

### 2.1 Fonctionnelle de grand-potentiel pour un système ternaire

Nous allons commencer par introduire les variables descriptives du système modélisé. Ce système est composé de deux phases, qui seront distinguées par une indicatrice de phase  $\phi$ . Cette indicatrice de phase prendra la valeur 0 dans le solide (verre) et 1 dans le liquide

(solvant aqueux). Ensuite, pour décrire la composition locale du matériau, nous introduisons trois champs de composition  $C_\alpha$ ,  $\alpha = 1, 2, 3$  et un champ de densité volumique de particule  $\rho$ . Ces quatre champs sont nécessaires dans le cas général, cependant, pour simplifier le problème, nous allons supposer que les volumes molaires  $V_\alpha$  de chaque composant  $\alpha$  sont constants et identiques pour tous les composants dans chaque phase. Ceci permet d'éliminer la variable  $\rho$ , qui devient constante. Enfin, les champs de composition doivent respecter  $\sum C_\alpha = 1$ , ce qui permet d'éliminer l'un d'entre eux. Nous ne considérerons donc que les deux variables de compositions suivantes :

$$\mathbf{C} = (C_1, C_2) \quad (88)$$

Comme discuté en Section III-1, ces deux champs de composition correspondront aux deux composants du verre. Le champ  $C_1$  décrira la composition en éléments peu solubles (silicium, aluminium, etc.) et on parlera de composition en silicium par simplification. Le champ  $C_2$  concerne les éléments fortement solubles (bore, sodium, etc.). De même, on simplifiera en composition en bore.

Enfin, pour quantifier la dynamique de changement de phase, nous aurons besoin des potentiels chimiques des composants. Sous l'hypothèse de volume molaire unique, seules les différences de potentiel chimique entre composants sont nécessaires. Seules deux de ces différences sont indépendantes, il nous suffit alors de connaître les différences de potentiels chimiques des deux premiers composants par rapport au troisième, que nous dénotons par

$$\boldsymbol{\mu} = (\mu_1, \mu_2) \quad (89)$$

où le potentiel chimique  $\mu_\alpha$  correspond à la variation d'énergie libre  $F$  lorsqu'un composant  $\alpha$  ( $= 1$  ou  $2$ ) échange de place avec un composant  $3$  (par diffusion, pouvant se produire dans un sens ou l'autre). En introduisant la densité volumique d'énergie libre  $f$ , on obtient la définition du potentiel chimique

$$\mu_\alpha = V_m \left( \frac{\partial f}{\partial C_\alpha} - \frac{\partial f}{\partial C_3} \right) \quad (90)$$

avec  $V_m$  le volume moléculaire d'un composant. Pour chaque phase, nous introduisons ensuite une densité volumique d'énergie libre  $f^\Phi$  dépendante de la composition

$$f^\Phi(C_1, C_2, C_3) = f^\Phi(C_1, C_2, 1 - C_1 - C_2) = f^\Phi(C_1, C_2) \quad (91)$$

où  $\Phi = s, l$  désigne la phase solide et la phase liquide, correspondant respectivement à  $\phi = 0, 1$ . Avec cette définition de  $f^\Phi$  ne dépendant que de  $(C_1, C_2)$ , l'équation (90) peut s'écrire sous la forme

$$\mu_\alpha^\Phi = V_m \frac{\partial f^\Phi}{\partial C_\alpha} \quad (92)$$

On notera que les potentiels chimiques en fonction de la composition sont définis indépendamment dans chacune des phases. Cependant, pour que la coexistence soit possible, il est nécessaire que  $\mu_\alpha^l = \mu_\alpha^s$ , ce qui permettra de relier les définitions au niveau de l'interface et ainsi d'avoir un unique champ continu de potentiel chimique  $\mu_\alpha$  défini sur tout le domaine.

Nous pouvons maintenant introduire les grand-potentiels de chaque phase, qui sont définis par transformée de Legendre des énergies libres

$$\omega^\Phi(\boldsymbol{\mu}) = f^\Phi(\mathbf{C}^\Phi(\boldsymbol{\mu})) - \frac{1}{V_m} \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{C}^\Phi(\boldsymbol{\mu}) \quad (93)$$

On notera que  $V_m$  en facteur de  $\mu$  disparaît dans cette dernière équation, nous dénoterons donc par la suite la variation d'énergie volumique par  $\mu$  pour simplifier. Le volume moléculaire des composants devra être pris en compte dans les coefficients de diffusion des compositions.

On remarquera également que cette équation repose sur le fait que l'équation (92) est inversible pour définir  $C^\Phi(\mu) = [\partial f^\Phi / \partial C]^{-1}$ . Ceci est le cas si l'énergie libre est convexe, ce qui est normalement le cas pour une énergie libre de phase pure proche de l'équilibre thermodynamique.

Nous pouvons maintenant définir l'énergie de grand-potentiel totale de ce système sous la forme

$$\Omega[\phi, \mu] = \int_V [\omega_{int}(\phi, \nabla\phi) + \omega_{bulk}(\phi, \mu)] dV \quad (94)$$

- ~ Le premier terme  $\omega_{int}(\phi, \nabla\phi)$  quantifie l'énergie interfaciale<sup>1</sup>, liée à la tension superficielle. Il permet de définir la structure de l'interface diffuse. Il s'écrit

$$\omega_{int}(\phi, \nabla\phi) = \frac{\eta}{2} |\nabla\phi|^2 + H\omega_{dw}(\phi) \quad (95)$$

où la fonction  $\omega_{dw}(\phi) := 8\phi^2(1-\phi)^2$  est un double puits minimal en 0 et 1. La minimisation de cette énergie est à l'origine de l'interface diffuse. Le premier terme pousse l'interface à s'étaler tandis que le second impose une préférence pour des valeurs de  $\phi$  constantes égales à 0 ou 1. L'équilibre entre ces deux termes implique une variation en tangente hyperbolique de l'indicatrice de phase  $\phi$ . Le rapport des coefficients  $\eta$  (énergie linéaire) et  $H$  (énergie volumique) influence la largeur du profil en tangente hyperbolique, c'est-à-dire l'épaisseur de l'interface.

- ~ Le second terme  $\omega_{bulk}(\phi, \mu)$  quantifie l'énergie volumique de grand-potentiel de chaque phase. La minimisation de ce terme sera le moteur du changement de phase, en conduisant le système vers une condition d'équilibre. Il est défini par l'interpolation des grand-potentiels de chaque phase

$$\omega_{bulk}(\phi, \mu) = p(\phi)\omega^l(\mu) + (1 - p(\phi))\omega^s(\mu) \quad (96)$$

par une fonction d'interpolation  $p$ . Cette fonction peut être choisie librement, mais doit respecter les conditions  $p(x) = x$  et  $p'(x) = 0$  pour  $x = 0, 1$ . Dans la suite, nous utiliserons

$$p(\phi) = \phi^2(3 - 2\phi) \quad (97)$$

dont la dérivée est

$$p'(\phi) = 6\phi(1 - \phi) \quad (98)$$

### Lien avec la composition

L'énergie du système est définie par les variables  $\phi$  et  $\mu$ , mais la grandeur d'intérêt pour l'analyse des résultats est le champ de composition. Pour le retrouver à partir des variables  $\phi$  et  $\mu$ , on utilise les propriétés de la transformée de Legendre. Le grand-potentiel étant la

---

1. Ce terme d'énergie interfaciale est bien volumique, car l'interface est diffuse.

transformée de l'énergie libre par rapport à  $\mathbf{C}$ , la composition se retrouve comme l'opposée de la dérivée du grand-potentiel par rapport au potentiel chimique. Le champ de composition  $\mathbf{C}(\phi, \boldsymbol{\mu})$  associé à l'énergie du système peut alors être obtenu par la relation

$$\mathbf{C}(\phi, \boldsymbol{\mu}) = -\frac{\delta\Omega}{\delta\boldsymbol{\mu}} = -\frac{\partial\omega_{bulk}(\phi, \boldsymbol{\mu})}{\partial\boldsymbol{\mu}} \quad (99)$$

On remarquera que ce champ peut être exprimé sous la forme

$$\begin{aligned} \mathbf{C}(\phi, \boldsymbol{\mu}) &= -\left[p(\phi)\frac{\partial\omega^l}{\partial\boldsymbol{\mu}}(\boldsymbol{\mu}) + (1-p(\phi))\frac{\partial\omega^s}{\partial\boldsymbol{\mu}}(\boldsymbol{\mu})\right] \\ &= p(\phi)\mathbf{C}^l(\boldsymbol{\mu}) + (1-p(\phi))\mathbf{C}^s(\boldsymbol{\mu}) \end{aligned} \quad (100)$$

qui s'interprète comme l'interpolation des compositions de la phase liquide et de la phase solide.

## 2.2 Équations d'évolution

Dans cette section, nous décrivons les équations d'évolution du système, qui sont basées sur un principe de minimisation des potentiels thermodynamiques.

### 2.2.1 Évolution du champ de phase

L'évolution du champ de phase  $\phi$  se fait de manière à minimiser la fonctionnelle de grand-potentiel. Comme nous avons une transition de phase, nous utiliserons l'équation d'Allen-Cahn non conservative

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = -m_\phi\frac{\delta\Omega}{\delta\phi} \quad (101)$$

En développant la dérivée fonctionnelle, cette équation se réécrit sous la forme

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = M_\phi\nabla^2\phi - \frac{M_\phi}{W^2}\omega'_{dw}(\phi) - \lambda\frac{M_\phi}{W^2}p'(\phi)(\bar{\omega}^l(\boldsymbol{\mu}) - \bar{\omega}^s(\boldsymbol{\mu})) \quad (102)$$

dans laquelle nous avons introduit les grand-potentiels adimensionnés  $\bar{\omega}^\Phi = \omega^\Phi/K$  où  $K$  est une énergie caractéristique, ainsi que les paramètres  $W = \sqrt{\eta/H}$ ,  $M_\phi = W^2Hm_\phi$  et  $\lambda = K/H$ . Ces paramètres permettent également de définir un temps caractéristique d'évolution du champ de phase  $\tau_\phi = 1/(Hm_\phi) = W^2/M_\phi$ . Le paramètre  $W$  s'interprète comme l'épaisseur de l'interface et  $M_\phi$  correspond à une mobilité de l'interface.

Comme discuté en Section II-1.1.2, cette équation fait intervenir des effets associés à la tension de surface, dus au terme source en  $\omega'_{dw}(\phi)$ . Ces effets se présentent sous la forme d'un décalage de l'équilibre chimique dépendant de la courbure de l'interface. Ils sont quantifiés par la grandeur  $\sigma = 2WH/3 = 2\sqrt{\eta H}/3$ , qui correspond à l'énergie surfacique de l'interface.

### 2.2.2 Évolution des potentiels chimiques

L'évolution des potentiels chimiques est déterminée par la diffusion des composants. La diffusion de la composition est un processus qui vise à minimiser l'énergie libre des phases pures, sans variation de la quantité totale de composition. Pour cela, on va utiliser une équation de type Cahn-Hilliard

$$\partial_t \mathbf{C} = \nabla \cdot \left[ \underline{\mathbf{M}} \nabla \frac{\partial f(\phi, \mathbf{C})}{\partial \mathbf{C}} \right] = \nabla \cdot [\underline{\mathbf{M}} \nabla \boldsymbol{\mu}] \quad (103)$$

où  $f(\phi, \mathbf{C})$  est défini par

$$f(\phi, \mathbf{C}) = p(\phi) f^l(\mathbf{C}^l(\boldsymbol{\mu})) + (1 - p(\phi)) f^s(\mathbf{C}^s(\boldsymbol{\mu})) \quad (104)$$

en utilisant les compositions liquide et solide définies en Section III-2.1.

Cette équation doit reproduire une équation de type loi de Fick dans les phases pures. Pour cela, nous exprimerons la mobilité  $\underline{\mathbf{M}}$  sous la forme

$$\underline{\mathbf{M}} = \underline{\mathbf{D}} \times \underline{\mathcal{X}} \quad (105)$$

où  $\underline{\mathcal{X}}$  est la matrice de susceptibilité définie par

$$\underline{\mathcal{X}} = \left[ \frac{\partial^2 f}{\partial \mathbf{C}^2} \right]^{-1} = \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial \boldsymbol{\mu}} \quad (106)$$

et  $\underline{\mathbf{D}}$  est la matrice de diffusion correspondant à des coefficients de diffusion empiriques, généralement obtenus expérimentalement. Ces coefficients de diffusion dépendent de la phase, et nous considérerons que cette diffusion se produit uniquement par échanges avec le composant 3, ce qui conduit à une matrice de diffusion sous la forme

$$\underline{\mathbf{D}}(\phi) = \begin{pmatrix} D_1(\phi) & 0 \\ 0 & D_2(\phi) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi D_1^l + (1 - \phi) D_1^s & 0 \\ 0 & \phi D_2^l + (1 - \phi) D_2^s \end{pmatrix} \quad (107)$$

La présence de  $\underline{\mathcal{X}}$  dans l'équation (105) a pour but de retrouver une loi de Fick classique (diffusion selon le gradient de composition) dans chaque phase loin de l'interface (voir en annexe, Section A-4.2).

L'équation de diffusion de la composition prend alors la forme

$$\frac{\partial \mathbf{C}}{\partial t} = \nabla \cdot [\underline{\mathbf{D}} \underline{\mathcal{X}} \nabla \boldsymbol{\mu}] \quad (108)$$

Cependant, les variables principales du problème sont  $\phi$  et  $\boldsymbol{\mu}$ , et nous cherchons donc à modéliser l'évolution du potentiel chimique  $\boldsymbol{\mu}$ . Pour obtenir une équation d'évolution sur  $\boldsymbol{\mu}$ , nous allons utiliser la relation (100), ce qui permet d'écrire

$$\frac{\partial \mathbf{C}(\phi, \boldsymbol{\mu})}{\partial t} = \frac{\partial \phi}{\partial t} \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial \phi} + \frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial t} \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial \boldsymbol{\mu}} = p'(\phi) [\mathbf{C}^l(\boldsymbol{\mu}) - \mathbf{C}^s(\boldsymbol{\mu})] \frac{\partial \phi}{\partial t} + \underline{\mathcal{X}} \frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial t} \quad (109)$$

On obtient alors l'équation d'évolution

$$\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial t} = \underline{\mathcal{X}}^{-1} \left[ \nabla \cdot [\underline{\mathbf{D}} \underline{\mathcal{X}} \nabla \boldsymbol{\mu}] - p'(\phi) [\mathbf{C}^l(\boldsymbol{\mu}) - \mathbf{C}^s(\boldsymbol{\mu})] \frac{\partial \phi}{\partial t} \right] \quad (110)$$

Cependant, il est parfois préférable d'utiliser l'équation (108) lors de la résolution numérique. En effet, cette équation est conservative, il est donc plus intéressant de la résoudre lorsque le solveur utilisé est conservatif. C'est en particulier le cas de la LBM.

Pour pouvoir utiliser l'équation de diffusion de la composition, il est cependant nécessaire de déterminer le potentiel chimique qui agit comme moteur de la diffusion. Pour cela, on utilise à nouveau la relation (100), qui est inversible et permet donc d'obtenir le potentiel chimique  $\mu$  en fonction de  $\phi$  et  $C$ . Cette inversion est toujours possible numériquement lorsque les énergies libres sont convexes. Cependant, dans ce cas, nous souhaitons pouvoir inverser la formule de manière analytique, afin d'avoir un calcul réalisable directement. Cette possibilité est dépendante des énergies libres utilisées, il faudra donc prendre ce critère en considération lors de la modélisation des énergies libres.

## 2.3 Modélisation des énergies libres

L'aspect le plus important dans cette modélisation est le choix des modèles d'énergie libre pour l'équation (91), qui va caractériser les équilibres chimiques et la dynamique des changements de phases qui auront lieu dans le système.

Ce type de modèle à champ de phase est souvent utilisé dans le domaine de la métallurgie, pour simuler la formation de microstructures dans des matériaux dont les propriétés thermodynamiques sont bien connues, et pour lesquels les valeurs de compositions locales restent dans des intervalles précis. Dans ces conditions, le choix usuel et d'approcher les puits d'énergie libre de chaque phase par une fonction quadratique, ce qui permet une bonne approximation locale du diagramme de phase.

Dans notre application, nous ne disposons pas de données thermodynamiques, et donc pas de diagramme de phase à approcher. De plus, la phase représentant la matrice de verre (phase solide  $\Phi = s$ ) doit décrire à la fois le verre non altéré ainsi que la partie solide de la phase gel, qui est dépourvue du composant soluble (composant 2). On a donc des différences de compositions importantes au sein d'une même phase. Cela élimine la possibilité d'une modélisation par une fonction quadratique, qui ne serait valide que localement autour d'une composition précise.

Le modèle d'énergie libre théorique le plus général est le modèle d'énergie de solution idéale, qui prend la forme

$$f^{idéale} = \sum_{\alpha=1,2,3} C_\alpha f_\alpha^* + \frac{k_B T}{V_m} \sum_{\alpha=1,2,3} C_\alpha \ln C_\alpha \quad (111)$$

où  $V_m$  est le volume molaire<sup>1</sup>,  $f_\alpha^*$  correspond à l'énergie interne volumique du corps pur  $\alpha$ , et le second terme correspond à l'entropie d'un mélange idéal. Cette formule prend la dimension d'une énergie volumique.

Cependant, ces énergies libres ne permettent pas d'inverser la relation (108) pour pouvoir utiliser l'équation d'évolution conservative de la composition (voir [52]). Nous allons donc chercher à utiliser des énergies libres plus simples.

---

1. Pour rappel, on se trouve toujours dans l'hypothèse de volume constant et identique pour chaque composant, ce qui s'applique également aux volumes molaires.

Pour cela, on remarque que dans notre application, le composant 3 (représentant le solvant dans lequel le solide se dissout) est fortement majoritaire dans la phase liquide. On qualifie alors la solution de *diluée*, ce qui se traduit par la limite  $C_3 = 1 - C_1 - C_2 \rightarrow 1$ , ou bien  $C_1 + C_2 \rightarrow 0$ . Dans cette approximation, on peut écrire  $\ln C_3 \sim -C_1 - C_2$ . On peut alors obtenir l'énergie libre de solution diluée comme approximation de l'équation (111), ce qui s'écrit

$$\begin{aligned} f^{diluée} &= C_1 f_1^* + C_2 f_2^* + f_3^* + \frac{k_B T}{V_m} [C_1 \ln C_1 + C_2 \ln C_2 + (-C_1 - C_2)] \\ &= \sum_{\alpha=1,2} C_\alpha \left[ f_\alpha^* + \frac{k_B T}{V_m} (\ln C_\alpha - 1) \right] + f_3^* \end{aligned}$$

L'énergie libre de solution diluée est donc une approximation de l'énergie libre de solution idéale dans le cas où un des composants, le solvant, est fortement majoritaire dans le système.

Nous l'écrirons par la suite sous la forme adimensionnée

$$\bar{f}(\mathbf{C}) = \frac{f^{diluée}}{K} = \sum_{\alpha=1,2} C_\alpha [\varepsilon_\alpha^* - 1 + \ln C_\alpha] + \varepsilon_3^* \quad (112)$$

avec  $K = k_B T / V_m$  et  $\varepsilon_\alpha^* = f_\alpha^* / K$ .

### 2.3.1 Application dans le modèle champ de phase

Pour le modèle champ de phase, nous avons besoin de deux énergies libres sous la forme (112), ayant chacune un ensemble de paramètres d'énergies standards adimensionnées. Nous introduisons donc deux fonctions  $\bar{f}^l$  et  $\bar{f}^s$  ainsi que six paramètres  $\varepsilon_\alpha^\Phi$  pour  $\Phi = s, l$  et  $\alpha = 1, 2, 3$ . Les potentiels chimiques associés et les compositions obtenues en les inversant sont

$$\bar{\mu}_\alpha^\Phi(C_\alpha) = \varepsilon_\alpha^\Phi + \ln C_\alpha \quad \text{et} \quad C_\alpha^\Phi(\bar{\mu}) = e^{\bar{\mu} - \varepsilon_\alpha^\Phi} \quad (113)$$

Les densités volumiques de grand-potentiel sont alors définies par

$$\bar{\omega}^\Phi(\boldsymbol{\mu}) = \varepsilon_3^\Phi - C_1^\Phi(\bar{\mu}_1) - C_2^\Phi(\bar{\mu}_2) \quad (114)$$

Le terme source dans l'équation du champ de phase (102) sera donc proportionnel à

$$\bar{\omega}^l(\bar{\mu}) - \bar{\omega}^s(\bar{\mu}) = \Delta\varepsilon_3 - \Delta C_1(\bar{\mu}_1) - \Delta C_2(\bar{\mu}_2) \quad (115)$$

où l'on a introduit la notation  $\Delta$ , qui signifiera dans toute la suite une différence entre grandeur pour la phase liquide et la phase solide. Par exemple, on notera la différence de composition entre les deux phases par  $\Delta C_1(\bar{\mu}_1) = C_1^l(\bar{\mu}_1) - C_1^s(\bar{\mu}_1)$ .

Les compositions globales sont liées aux potentiels chimiques par (100), qui devient dans ce cas de figure

$$C_\alpha(\phi, \bar{\mu}_\alpha) = \phi e^{\bar{\mu}_\alpha - \varepsilon_\alpha^l} + (1 - \phi) e^{\bar{\mu}_\alpha - \varepsilon_\alpha^s} \quad (116)$$

On remarque que cette équation peut facilement être inversée, en factorisant par  $e^{\bar{\mu}_\alpha}$ . Cela permet de calculer le potentiel chimique dans l'interface en fonction du champ de phase et de la composition

$$\bar{\mu}_\alpha(\phi, C_\alpha) = \ln(C_\alpha) - \ln \left( \phi e^{-\varepsilon_\alpha^l} + (1 - \phi) e^{-\varepsilon_\alpha^s} \right) \quad (117)$$

### 2.3.2 Description du diagramme de phase pour les énergies libres de solution diluée

Dans cette section, nous nous intéressons à l'analyse de la thermodynamique induite par l'utilisation de ces énergies libres de solution diluée. En particulier, nous nous intéressons à la description du diagramme de phase, et à la caractérisation des équilibres thermodynamiques, et nous chercherons à introduire des paramètres plus explicites que les coefficients d'énergies  $\varepsilon_\alpha^\Phi$  pour la description de la thermodynamique.

Nous commençons par fournir une courte introduction à la représentation graphique d'un diagramme de phase ternaire, puis nous établissons les relations de coexistence qui permettent de paramétriser le diagramme de phase résultant de notre modèle d'énergie libre diluée.

#### Représentation du diagramme de phase ternaire

Le diagramme de phase d'un système ternaire se représente usuellement dans un graphe ternaire, aussi appelé triangle de Gibbs dans le cadre de la thermodynamique. Ce type de graphe est utilisé pour visualiser des données composées de 3 valeurs dont la somme est constante. La méthode consiste à convertir ces points dans le système de coordonnées barycentriques d'un triangle équilatéral. Le graphe obtenu permet alors de visualiser des informations en fonction de la proportion relative de chacune des 3 valeurs.

Dans notre cas, nous nous intéressons à des triplets de composition  $(C_1, C_2, C_3)$  dont la somme vaut 1. On prendra donc un triangle équilatéral de côté égal à 1. Pour un point dans ce triangle, on obtiendra le triplet de composition associé en lisant  $C_1$  sur le bord inférieur,  $C_2$  sur le bord droit et  $C_3$  sur le bord gauche. Pour obtenir la côte associée au point, on doit projeter le point sur le bord associé parallèlement aux taquets qui partent du bord. Un exemple de graphe ternaire est fourni en Figure 13, avec des indications pour la lecture.

Ce type de diagramme peut également être représenté en coordonnées cartésiennes, en plaçant  $C_1$  sur l'axe des  $x$  et  $C_2$  sur l'axe des  $y$ . Les données seront alors contenues dans le triangle équilatéral  $(0, 0) - (0, 1) - (1, 0)$ . La Figure 13 contient également un exemple de ce type de graphe.

Ces deux méthodes de tracé ont différents avantages pour la visualisation, et nous utiliserons les deux selon les besoins. Ce deuxième type de graphe est plus facile à tracer, et permet d'agrandir une zone partielle du diagramme plus simplement et avec un rendu plus lisible. La méthode précédente (triangle de Gibbs) offre une meilleure visualisation de la séparation du diagramme en zones, car les 3 coordonnées sont alors exprimées sur la même échelle.

Pour que ce graphe devienne un « diagramme de phase », il faut y faire figurer certaines données relatives à l'agencement sous différentes phases du mélange des composants considérés. Le diagramme de phase consiste donc en un tracé des « frontières » de composition séparant les différentes phases sous lesquelles le système peut s'agencer. En effet, en fonction de la fraction molaire des différents composants, les molécules ne s'agenceront pas de la même manière, et on observe donc un système sous des phases différentes selon la composition. De plus, pour certaines compositions, on ne trouvera pas d'agencement stable des molécules contenant ces taux précis des composants. Dans ce cas, on aura un système instable qui se séparera en zones de compositions différentes, qui

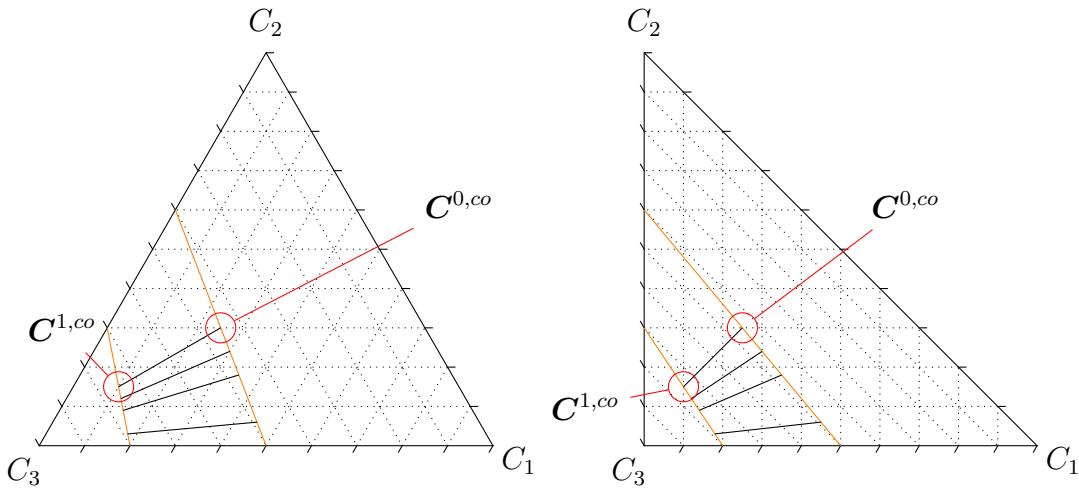


FIGURE 13 – Exemple de diagramme de phase ternaire, en coordonnées barycentriques à gauche, et en coordonnées cartésiennes à droite. Les frontières des phases sont représentées en orange. Les traits noirs qui les relient sont des conodes (*tie-lines* en anglais). La zone traversée par les conodes entre les frontière correspond à la lacune de miscibilité. Les phases ne sont plus miscibles et se séparent si la composition du système se trouve dans cette zone. À l'équilibre, les compositions des deux phases résultantes seront chacune à l'extrémité d'une même conode (cercle rouge). Cette configuration correspond au minimum d'énergie libre pour le système, qui peut être calculé par la construction de tangente commune ou l'égalité des densités de grand-potentiel de chaque phase.

appartiendront à une zone stable du diagramme. Cette séparation se fait de manière à minimiser l'énergie. Les compositions des phases résultantes sont liées entre elles par l'égalité des potentiels chimiques entre les phases, ou la construction de tangente commune. Les paires de compositions accessibles par séparation sont appelés conodes, on les trace souvent dans le diagramme de phase en les reliant à travers les zones instables, ce qui donne les lignes d'équilibres, ou *tie-lines* en anglais. La Figure 14 propose un exemple de diagramme de phase pour un système réel.

### Relations de coexistence dans le modèle de solution diluée et paramétrisation du diagramme de phase

La coexistence des 2 phases est caractérisée par un équilibre chimique du système, qui est décrit par un potentiel chimique unique

$$\boldsymbol{\mu}^{co} = (\mu_1^{co}, \mu_2^{co}) \quad (118)$$

et des compositions données pour chacune des phases, que l'on appelle conodes, qui sont fonctions du potentiel chimique de coexistence \$\boldsymbol{\mu}^{co}\$

$$\mathbf{C}^{l,co}(\boldsymbol{\mu}^{co}) = \left( C_1^{l,co}, C_2^{l,co} \right) \quad (119a)$$

$$\mathbf{C}^{s,co}(\boldsymbol{\mu}^{co}) = \left( C_1^{s,co}, C_2^{s,co} \right) \quad (119b)$$

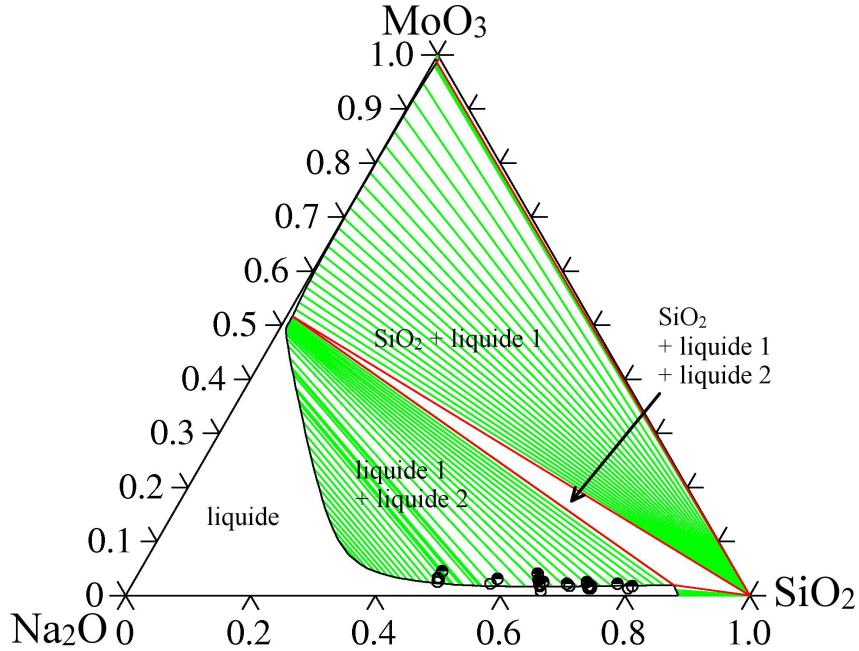


FIGURE 14 – Exemple de diagramme de phase isotherme ternaire réel. Diagramme du système ternaire  $\text{SiO}_2\text{-MoO}_3\text{-Na}_2\text{O}_3$  à la température 1673 K, repris de BORDIER [87]. On peut voir plusieurs zones de coexistences différentes. Ce système peut former trois phases différentes : le cristal de silice formé de  $\text{SiO}_2$  pur et trois phases liquides, une riche en  $\text{MoO}_3$  (liquide 1, en haut à gauche, zone très étroite proche du bord), une riche en  $\text{SiO}_2$  (liquide 2, zone étroite proche du bord en bas) et une riche en  $\text{Na}_2\text{O}_3$  (liquide en bas à gauche). On observe trois zones de coexistence diphasiques (dans lesquelles sont tracées les conodes en vert) et une zone de coexistence des trois phases. Lorsque la composition en  $\text{Na}_2\text{O}_3$  augmente, les liquides 1 et 2 ne se séparent plus et forment une unique phase liquide riche en  $\text{Na}_2\text{O}_3$ . Dans la zone de coexistence des trois phases (frontières en rouge), la modélisation de la coexistence devient plus complexe et ne peut plus être simplement représentée par des conodes.

Ces paramètres doivent vérifier la condition de tangente commune pour correspondre à un équilibre chimique. Dans le formalisme grand-potentiel, cette condition peut simplement s'écrire sous la forme

$$\Delta\omega(\boldsymbol{\mu}^{co}) = 0 \quad (120)$$

En injectant (115), il est alors possible d'obtenir une relation entre les potentiels chimiques de la forme  $\mu_1^{co}(\mu_2^{co})$ , puis d'exprimer des relations entre les compositions de coexistence d'un équilibre chimique donné. Ces relations permettent ensuite d'obtenir une relation de paramétrisation des conodes :

$$\frac{\Delta C_1^{co} + \Delta C_2^{co}}{\Delta\varepsilon_3} = 1 \quad (121)$$

Pour déterminer complètement le diagramme de phase, nous avons besoin d'une autre relation. Pour l'obtenir, nous allons introduire des paramètres supplémentaires.

Tout d'abord, les coefficients de partition, qui correspondent aux rapports de composition entre les deux phases. Dans le cas du modèle de solution diluée, ces coefficients s'écrivent

$$k_\alpha = \frac{C_\alpha^l}{C_\alpha^s} = \exp(-\Delta\varepsilon_\alpha) \quad (122)$$

Nous introduisons ensuite les compositions d'équilibre des systèmes binaires dégénérés. Ces compositions sont obtenues en calculant l'équilibre chimique lorsque le composant 1 (resp. 2) se retrouve seul avec le composant 3, c'est-à-dire dans le cas où  $C_2 \rightarrow 0$  (équivalent à  $\mu_2 \rightarrow -\infty$ ) (resp.  $C_1 \rightarrow 0$  et  $\mu_1 \rightarrow -\infty$ ). On les notera  $C_\alpha^0 = (C_\alpha^{l,0}, C_\alpha^{s,0})$  pour  $\alpha = 1$  (resp.  $\alpha = 2$ ). Ces compositions représentent les extrémités des frontières de phase sur les bords du diagramme de phase.

Après manipulation de la relation (120) dans ces situations, on trouve les expressions

$$C_\alpha^{s,0} = \frac{\Delta\varepsilon_3}{k_\alpha - 1} \quad (123a)$$

$$C_\alpha^{l,0} = \frac{k_\alpha \Delta\varepsilon_3}{k_\alpha - 1} = k_\alpha C_\alpha^{s,0} \quad (123b)$$

Enfin, les relations (123a-123b), vont permettre d'exprimer de manière simple les équilibres chimiques possibles (conodes). On introduit pour cela le paramètre  $\zeta = \Delta C_1^{co}/\Delta\varepsilon_3$ , à valeur dans  $[0, 1]$ . En injectant  $\zeta$  et les expressions (123a) et (123b) dans (121), on peut maintenant exprimer un paramétrage des compositions d'équilibre en fonction de  $\zeta$  sous la forme

$$C_1^{l,co} = \zeta C_1^{l,0} \quad (124a)$$

$$C_1^{s,co} = \zeta C_1^{s,0} \quad (124b)$$

$$C_2^{l,co} = (1 - \zeta) C_2^{l,0} \quad (124c)$$

$$C_2^{s,co} = (1 - \zeta) C_2^{s,0} \quad (124d)$$

On remarque que ces relations sont linéaires, ce qui implique que les frontières du diagramme de phase sont des droites. Un exemple de diagramme de phase correspondant à ces énergies libres est fourni en Fig. 15, faisant figurer les différents paramètres que nous avons introduits dans cette section.

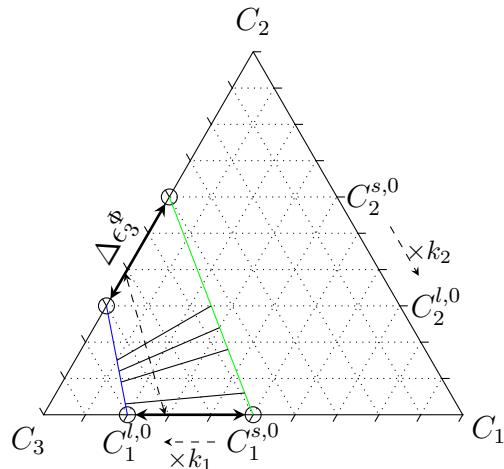


FIGURE 15 – Exemple de diagramme de phase pour le modèle de solution diluée, avec tous les paramètres descriptifs. N'importe quel triplet de ces paramètres suffit à déterminer tous les autres. Le diagramme de phase (donc la thermodynamique du système) n'a donc que trois paramètres indépendants.

Via les relations (124a-124d) et la relation (121) qui constraint  $\Delta C_\alpha^0 = \Delta\varepsilon_3$ , le diagramme de phase (et donc le modèle thermodynamique) est maintenant intégralement déterminé par 3 des

4 paramètres de composition  $C_1^{l,0}$ ,  $C_1^{s,0}$ ,  $C_2^{l,0}$  et  $C_2^{s,0}$ . Nous pourrons donc exprimer le modèle champ de phase en fonction de ces paramètres, qui sont bien plus intuitifs que les paramètres d'énergie  $\varepsilon_\alpha^\Phi$ .

En effet, dans notre application à la dissolution du verre dans l'eau, les paramètres  $C_1^{l,0}$  et  $C_2^{l,0}$  peuvent être directement interprétés comme les solubilités des composants 1 et 2 dans l'eau. Les paramètres  $C_1^{s,0}$  (resp.  $C_2^{s,0}$ ), quant à eux, représentent la composition d'équilibre d'un solide initialement composé de composant 1 (resp. 2) pur, après coexistence avec une phase aqueuse. Il quantifie donc la quantité d'eau qui peut pénétrer dans le solide. Ce paramètre est donc lié à la saturation du verre en eau, et limitera la diffusion de l'eau dans le verre.

Pour utiliser ces compositions de saturation en entrée du modèle, il faut reformuler toutes les équations qui font apparaître les paramètres  $\varepsilon_\alpha^\Phi$  en fonction des compositions de saturations et des coefficients de partition (122). Les paramètres  $\varepsilon_\alpha^\Phi$  interviennent dans le terme source de l'équation du champ de phase (115) et dans la relation de fermeture (117). Dans (115), les paramètres apparaissent via les termes  $\Delta C_\alpha$  ( $\bar{\mu}_\alpha$ ). On peut exprimer ces termes sous la forme

$$\Delta C_\alpha (\bar{\mu}_\alpha) = e^{\bar{\mu}_\alpha} e^{\varepsilon_\alpha^s} (k_\alpha - 1) \quad (125)$$

Pour la relation de fermeture, on peut la reformuler en

$$\bar{\mu}_\alpha (\phi, C_\alpha) = \ln (C_\alpha) - \ln (e^{-\varepsilon_\alpha^s}) - \ln (1 + \phi (k_\alpha - 1)) \quad (126)$$

En injectant l'équation (126) dans l'équation (125), on obtient l'équation

$$\Delta C_\alpha = C_\alpha (1 + \phi (k_\alpha - 1)) (k_\alpha - 1) \quad (127)$$

dans laquelle les paramètres  $\varepsilon_\alpha^s$  ont disparu. On remarque également que les  $\varepsilon_\alpha^s$  apparaissent comme des constantes dans (126), ce qui fait qu'ils n'interviennent pas dans le gradient du potentiel chimique dans l'équation (108). On constate donc que les paramètres  $\varepsilon_\alpha^s$  n'interviennent pas du tout dans les équations du modèle, qui peut être exprimé en fonction des seuls coefficients de partition  $k_\alpha$  et de la différence  $\Delta \varepsilon_3$ . Ces derniers s'expriment en fonction des compositions de saturation par  $k_\alpha = C_\alpha^{l,0}/C_\alpha^{s,0}$  et  $\Delta \varepsilon_3 = C_3^{l,0} - C_3^{s,0}$ .

Comme les  $\varepsilon_\alpha^s$  n'interviennent pas directement dans le modèle, on peut fixer leurs valeurs arbitrairement. Pour simplifier les notations, on va fixer  $\varepsilon_\alpha^s = 0$  dans la suite. Dans cette convention, on a maintenant  $k_\alpha = e^{-\varepsilon_\alpha^l}$ .

## 2.4 Modèle champ de phase ternaire

Dans cette section, on écrit le modèle à champ de phase complet obtenu par les sections précédentes. On a besoin pour cela de la susceptibilité, qui pour notre choix d'énergies libres prend la forme

$$\underline{\chi} = \begin{pmatrix} C_1 & 0 \\ 0 & C_2 \end{pmatrix} \quad (128)$$

Les deux équations de transport diffusif peuvent alors s'écrire

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_\alpha}{\partial t} &= \nabla \cdot [D_\alpha (\phi) C_\alpha \nabla \mu_\alpha] \\ &= \nabla \cdot [D_\alpha (\phi) C_\alpha \nabla K \bar{\mu}_\alpha] \end{aligned}$$

Le système d'équations complet issu de la modélisation présentée dans cette section prend donc la forme

$$\partial_t \phi = M_\phi \nabla^2 \phi - \frac{M_\phi}{W^2} \omega'_{dw}(\phi) - \lambda \frac{M_\phi}{W^2} p'(\phi) \Delta \bar{\omega}(\bar{\mu}) \quad (129a)$$

$$\partial_t C_1 = \nabla \cdot [KD_1(\phi) C_1 \nabla \bar{\mu}_1] \quad (129b)$$

$$\partial_t C_2 = \nabla \cdot [KD_2(\phi) C_2 \nabla \bar{\mu}_2] \quad (129c)$$

$$\bar{\mu}_1(\phi, C_1) = \ln(C_1) - \ln(1 + \phi(k_1 - 1)) \quad (129d)$$

$$\bar{\mu}_2(\phi, C_2) = \ln(C_2) - \ln(1 + \phi(k_2 - 1)) \quad (129e)$$

où les équations (129d) et (129e) sont les relations de fermeture (126) sous la condition  $\varepsilon_\alpha^s = 0$ . Dans 129a, le terme source  $\Delta \bar{\omega}(\bar{\mu})$  correspond à (115) reformulé avec  $\varepsilon_\alpha^s = 0$ , ce qui devient

$$\Delta \bar{\omega}(\bar{\mu}) = \bar{\omega}^l(\bar{\mu}) - \bar{\omega}^s(\bar{\mu}) = C_3^{l,0} - C_3^{s,0} - \sum_{\alpha=1,2} e^{\bar{\mu}_\alpha} (k_\alpha - 1) \quad (130)$$

Comme définis dans la Section III-2.2.2, les coefficients de diffusion des équations (129b) et (129c) sont de simples interpolations entre les coefficients de diffusion de chaque composant dans chaque phase

$$D_\alpha(\alpha) = \phi D_\alpha^l + (1 - \phi) D_\alpha^s \quad (131)$$

Le paramètre  $K$  issu de l'adimensionnement des énergies libres de solution diluée intervient dans la mobilité des équations de diffusion et en facteur du terme source de l'équation du champ de phase  $\lambda = K/H$ . Pour simplifier, dans toute la suite, nous fixerons  $K = 1$ .

## 2.5 Méthode de diffusion instantanée

Chronologiquement, les premières simulations que nous avons réalisées avec ce modèle étaient basées sur la méthode présentée dans le chapitre suivant (Chapitre IV). Cependant, nous avons observé une importante limitation du modèle dans ce cadre : la diffusion dans la phase liquide est très rapide comparée à la diffusion dans la phase solide (l'eau dans le verre). Pour résoudre les deux échelle de diffusion, nous avons dû fortement réduire le coefficient de diffusion dans la phase liquide. La diffusion dans le liquide ne devrait cependant pas être limitante pour la simulation, et de plus, résoudre cette diffusion même avec un coefficient réduit impose des limites très importantes sur le pas de temps de la simulation, ce qui restreint les temps de simulation accessibles.

Dans le but d'accélérer la résolution des équations et d'améliorer les temps simulés accessibles, nous avons donc cherché à contourner la résolution de la diffusion dans la phase liquide. Pour cela, nous avons introduit une méthode permettant de résoudre la diffusion uniquement dans la phase solide, dont les bases théoriques sont présentées dans cette section. L'implémentation de cette méthode a nécessité un travail important qui fait l'objet de la Section III-4.

### 2.5.1 État stationnaire de la diffusion dans le liquide

L'idée de cette méthode est de considérer que la composition dans le liquide atteint un état stationnaire instantanément après chaque pas de temps. Ceci revient à considérer que les pas

de temps pour la diffusion dans le solide sont très grand devant le temps caractéristique de diffusion dans la phase liquide  $t_{carac} = L^2/D_{liquide}$  avec  $L$  la « taille » de la phase liquide.

L'état stationnaire de l'équation de diffusion en domaine fermé correspond simplement à une composition constante égale à la composition moyenne du liquide (qui change à chaque pas de temps par échange à travers l'interface et par dissolution/précipitation). Il est donc nécessaire de pouvoir calculer cette composition moyenne restreinte à la phase liquide. Grâce à la formulation modèle champ de phase, la composition dans le liquide est connu explicitement par  $C_\alpha^l(\mu_\alpha)$ . On peut donc en calculer la moyenne par

$$C_\alpha^{l,average} = \frac{\int_V \phi C_\alpha^l(\mu_\alpha) dV}{\int_V \phi dV} \quad (132)$$

Le calcul numérique des 2 intégrales intervenant dans cette formule est réalisable efficacement, ce qui est important pour l'applicabilité de la méthode. Nous parlerons plus en détail de l'implémentation en section §III-4. Maintenant que nous connaissons cette composition moyenne, il reste à injecter la composition moyenne dans le champ de composition global. Pour cela, nous utilisons

$$C_\alpha = \phi C_\alpha^l(\mu_\alpha) + (1 - \phi) C_\alpha^s(\mu_\alpha) \quad (133)$$

dans laquelle nous pouvons simplement remplacer la composition liquide  $C_\alpha^l(\mu_\alpha)$  par sa valeur moyenne  $C_i^{l,average}$  précédemment calculée. Ceci nous donne l'opération de remplacement suivante :

$$C_\alpha \leftarrow \phi C_\alpha^{l,average} + (1 - \phi) C_\alpha^s(\mu_\alpha) \quad (134)$$

## 2.5.2 Cas général

Dans la section précédente, nous avons introduit une méthode permettant d'amener la composition de la phase liquide à son état stationnaire sans évolution de la composition du solide. Cependant, cette méthode agit sur l'intégralité de la phase liquide déterminée par  $\phi > 0$ , sans tenir compte d'éventuels « murs » de solide qui sépareraient différentes zones de liquide. Or, nous avons pour but de représenter un milieu poreux pouvant contenir des pores liquides isolés dans le solide, qui se créent par fermeture de la porosité après dissolution des composants solubles.

Nous avons donc besoin d'étendre la méthode à ces conditions plus complexes. Pour cela, nous souhaitons appliquer l'opération (134) de manière restreinte à chaque zone liquide isolée. Il faut donc pouvoir identifier ces zones. Une fois les zones de liquide isolées identifiées, il suffira de calculer les intégrales sur chacune des zones, puis d'appliquer le remplacement par (134) indépendamment dans chaque zone.

Mathématiquement, on décompose donc le domaine  $V$  en sous-domaine  $V_k$  tels que

$$\begin{cases} \forall \mathbf{x} \in V_k & \phi(\mathbf{x}) > 0 \\ V_k \text{ est connexe} \end{cases} \quad (135)$$

où la connexité de  $V_k$  est définie par  $\forall \mathbf{x}, \mathbf{y} \in V_k, \exists \mathbf{f} : [0, 1] \rightarrow V_k$  continue telle que  $\mathbf{f}(0) = \mathbf{x}$  et  $\mathbf{f}(1) = \mathbf{y}$ .

On calcule ensuite les compositions liquides moyennes sur chacun de ces sous-domaines

$$C_{\alpha}^{l,k} = \frac{\int_{V_k} \phi C_{\alpha}^l(\mu_{\alpha}) dV}{\int_{V_k} \phi dV} \quad (136)$$

puis on applique l'opération de remplacement

$$\forall k, \forall \mathbf{x} \in V_k \quad C_{\alpha}(\mathbf{x}) \leftarrow \phi \mathcal{C}_{\alpha}^{l,k} + (1 - \phi) C_{\alpha}^s(\mu_{\alpha}(\mathbf{x})) \quad (137)$$

Cette solution ne soulève aucune difficulté théorique au niveau de la modélisation. Cependant, en pratique, l'identification des zones de liquide est une opération complexe, qui relève de la théorie de la détermination des composantes connexes. Nous introduirons cette théorie dans la Section III-4, dans laquelle nous détaillerons l'implémentation de la méthode.

## 2.6 Discussion sur les limitations de ce modèle

Pour finir cette section sur la modélisation, il me semble important de souligner quelques limitations et défauts que le modèle développé présente. Ces limitations sont principalement liées à des simplifications de modélisation réalisées dans le but d'obtenir un modèle à champ de phase simple, qui permette de sélectionner les phénomènes dominants lors de l'altération du verre.

- ~ La première simplification de notre modélisation est de décrire les éléments (silicium, bore et eau) comme des espèces chimiques uniques quelle que soit la phase. En pratique, le silicium et le bore se trouvent sous une forme chimique complètement différente une fois dissous. Même au sein du verre, qui est un milieu amorphe, ces éléments se trouvent dans une large variété de configurations chimiques. Cette approximation conséquente est un choix volontaire, car prendre en compte les différentes espèces chimiques en présence et la stoechiométrie des réactions rendrait l'élaboration d'un modèle à champ de phase bien plus laborieuse. De plus, les réactions chimiques exactes prenant place lors de l'altération du verre ne sont pas toutes connues, en particulier pour ce qui concerne la diffusion réactive dans le verre altéré. Dans le but de tester la capacité du champ de phase à reproduire la phénoménologie du gel d'altération, cette approximation est importante pour isoler les phénomènes dominants.
- ~ On peut noter que la modélisation des énergies libres utilise un modèle de solution diluée dans les deux phases. Ce problème est difficilement contournable dans notre modélisation, car utiliser un autre type d'énergie libre pour le solide empêcherait d'exprimer l'équation de diffusion en fonction de la composition. Elle devrait alors être exprimée sur le potentiel chimique, ce qui provoquerait des problèmes de conservations. Nous n'avons pas testé la formulation du problème en potentiel chimique pour quantifier les erreurs de conservation, mais le saut important de composition attendu au niveau de l'interface verre-eau causerait probablement des erreurs de conservation conséquentes. En pratique, le choix du modèle d'énergie libre de la phase solide a peu d'importance pour la thermodynamique du système verre-eau et les énergies libres utilisées permettent de définir un diagramme de phase suffisamment générique pour obtenir un modèle cohérent.

- ~ La diffusion du bore dans la phase solide devrait être activée par la présence d'eau. Hors, dans le modèle tel que décrit ci-dessus, cette diffusion se produit toujours, même lorsque l'eau n'est pas présente. Ce point pourrait être amélioré en considérant des énergies libres de solution idéales, ce qui permettrait aussi une plus grande liberté sur le diagramme de phase et la zone de stabilité du solide, mais introduirait l'inconvénient du point ci-dessus (et rendrait la résolution numérique de la diffusion beaucoup plus complexe).
- ~ La diffusion de l'eau dans le verre se fait en partie par auto-diffusion de l'eau dans les interstices de la structure amorphe du verre. Dans notre modèle, la diffusion de l'eau se fait uniquement par échange avec des molécules de silicium ou de bore. Prendre en compte cette diffusion nécessiterait de prendre en compte le changement de volume molaire local du système, ce qui complexifierait significativement les équations.
- ~ La modélisation champ de phase se base sur la thermodynamique des phases solide et liquide, avec un modèle d'énergie libre. Ce modèle suppose la possibilité d'un équilibre thermodynamique entre le verre et le solvant. Cette hypothèse est incorrecte, le verre est en réalité une phase instable et ne peut être en équilibre thermodynamique avec son environnement (voir [22] par exemple). En pratique, les modélisations prennent souvent en compte un « pseudo-équilibre », car la réaction de dissolution du silicium se stabilise lorsque la concentration devient suffisamment élevée, car la reprécipitation du silicium se produit également à la surface du verre. Dans notre modèle, la précipitation ne peut se produire que si la solution devient sursaturée en silicium, ce qui ne correspond pas tout à fait aux mécanismes réels en jeu.

Dans l'objectif de proposer un modèle permettant de reproduire qualitativement la phénoménologie de l'altération du verre, ces limitations sont acceptables. Cependant, lorsque l'on cherchera à obtenir des résultats plus quantitatifs sur l'évolution du gel d'altération, il faudra déterminer si ces limitations du modèle influent significativement sur les résultats et chercher des solutions pour y pallier le cas échéant.

### 3 Schémas numériques LBM pour les équations du modèles

Dans cette section, nous allons décrire les schémas numériques utilisés pour la résolution des EDP du modèle (129a-129c). Ces schémas sont basés sur la méthode de Boltzmann sur réseau telle que présentée en Section II-2.2.

Pour appliquer la LBM à notre système d'équations couplées, on va simplement définir plusieurs fonctions de distribution, une pour chaque équation, qui vont chacune évoluer selon une équation de Boltzmann discrète vers une fonction d'équilibre choisie de manière appropriée. Le couplage interviendra par la définition de la fonction d'équilibre et des termes sources, qui fera intervenir les champs des différentes équations. La méthode étant totalement explicite, il n'y a pas de difficulté pour faire intervenir les différents champs lors du couplage.

Pour améliorer les performances de la résolution numérique, nous utiliserons une collision de type TRT, introduite en Section II-2.2.3. Cette méthode permet en particulier dans nos

simulations d'améliorer la stabilité du schéma numérique sans perdre en précision. Cette amélioration est cruciale pour permettre la simulation des phénomènes couplés entre phases liquide et solide à des échelles temporelles très différentes.

### 3.1 Évolution du champ de phase

Pour l'équation d'évolution du champ de phase  $\phi$ , nous définissons donc une première fonction de distribution  $f_i$  qui va évoluer selon l'équation

$$f_i(\mathbf{x} + \delta x \mathbf{e}_i, t + \delta t) = f_i(\mathbf{x}, t) + \Omega_{TRT}(f_i, f_i^{eq}) + \delta t S_i \quad (138)$$

Cette équation fait intervenir un terme source  $S_i$ , qui devra donc être répercuté dans la fonction d'équilibre pour conserver la précision à l'ordre deux du schéma. Cependant l'opérateur de diffusion implique directement  $\phi$ , il n'est donc pas nécessaire d'utiliser les résultats de la Section II-2.2.2. On définit donc la fonction d'équilibre par

$$f_i^{eq}(\mathbf{x}, t) = w_i \phi(\mathbf{x}, t) - \frac{\delta t}{2} S_i(\mathbf{x}, t) \quad (139)$$

Le terme source doit faire intervenir le changement de phase et la dérivée du double-puits. Il prend la forme

$$S_i(\mathbf{x}, t) = w_i \left[ -\lambda \frac{M_\phi}{W^2} p'(\phi) (\Delta\omega(\mu_1, \mu_2)) - \frac{M_\phi}{W^2} \omega'_{dw}(\phi) \right] \quad (140)$$

Dans notre implémentation, nous permettons également l'utilisation d'une méthode de suppression des effets de courbure. Ces méthodes sont introduites dans l'annexe A-8. Nous utilisons ici la méthode conservative, décrite en Section A-8.3. Dans ce cas, le terme source prend la forme

$$S_i^{ct}(\mathbf{x}, t) = w_i \left[ -\lambda \frac{M_\phi}{W^2} p'(\phi) (\Delta\omega(\mu_1, \mu_2)) + \frac{E^2}{(\tau_\phi - 1/2) \delta x} \frac{4M_\phi \phi(1-\phi)}{W} \mathbf{e}_i \cdot \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} \right] \quad (141)$$

L'opérateur de collision  $\Omega_{TRT}$  est détaillé ci-dessous en Section III-3.3. Il fait intervenir deux taux de collision  $\tau_\phi^s$  et  $\tau_\phi^a$  pour les parties symétrique et antisymétrique de la fonction d'équilibre. La partie antisymétrique est reliée à la mobilité du champ de phase  $M_\phi$  par

$$\tau_\phi^a = \frac{1}{2} + \frac{M_\phi \delta t}{E^2 \delta x^2} \quad (142)$$

La partie symétrique  $\tau_\phi^s$  est un paramètre numérique libre à ajuster pour améliorer la précision et la stabilité du schéma LBM [70].

Après mise à jour des fonctions de distribution par collision-propagation, la valeur de la variable  $\phi$  doit être mise à jour par le calcul du moment d'ordre 0 de  $f_i$  corrigé par le terme source, par la formule

$$\phi(\mathbf{x}, t + \delta t) = \sum_i \left[ f_i(\mathbf{x}, t + \delta t) + \frac{\delta t}{2} S_i(\mathbf{x}, t) \right] \quad (143)$$

## 3.2 Évolution des compositions

Pour les équations de diffusion des compositions, nous définissons deux fonctions de distribution supplémentaires  $g_i^\alpha$ ,  $\alpha = 1, 2$ . Les fonctions d'équilibre associées seront quasiment identiques, car les équations de diffusion sont basées sur le même principe.

Il n'y a pas de terme source dans ces équations, l'évolution des fonctions de distribution est simplement réalisé par

$$g_i^\alpha(\mathbf{x} + \delta x e_i, t + \delta t) = g_i^\alpha(\mathbf{x}, t) + \Omega_{TRT}(g_i^\alpha, g_i^{\alpha, eq}) \quad (144)$$

et la mise à jour des compositions par

$$C_\alpha(\mathbf{x}, t + \delta t) = \sum_i g_i^\alpha(\mathbf{x}, t + \delta t) \quad (145)$$

Cependant, l'opérateur de diffusion agit en fonction du potentiel chimique  $\mu_\alpha$ , ce qui nécessite d'utiliser une fonction d'équilibre adaptée pour obtenir des moments différents aux ordres 0 et 2. Cette fonction d'équilibre prend la forme

$$g_0^{\alpha, eq}(\mathbf{x}, t) = C_\alpha - (1 - w_0) \Gamma_\alpha \mu_\alpha \quad (146a)$$

$$g_i^{\alpha, eq}(\mathbf{x}, t) = w_i \Gamma_\alpha \mu_\alpha \quad (146b)$$

On a fait apparaître un nouveau coefficient  $\Gamma_\alpha$  dans cette fonction d'équilibre. Ce coefficient a pour but de permettre le contrôle des taux de relaxation  $\tau_\alpha$  indépendamment des paramètres physiques, afin de pouvoir garantir un  $\tau_\alpha$  proche du taux de relaxation de l'équation du champ de phase  $\tau_\phi$ . En effet, la précision et la stabilité de la LBM sont généralement conditionnées par ces taux de relaxation. Il est donc souhaitable de pouvoir fixer des valeurs de  $\tau$  appropriées pour toutes les équations simultanément.

Ce paramètre  $\Gamma_\alpha$  est introduit dans les équations en écrivant

$$\nabla \mu_\alpha = \frac{1}{\Gamma_\alpha} \nabla [\Gamma_\alpha \mu_\alpha] \quad (147)$$

Enfin, les coefficients de diffusion dépendants de la composition et de la phase, les taux de relaxation s'écrivent

$$\tau_\alpha = \frac{1}{2} + \frac{D_\alpha(\phi) C_\alpha \delta t}{E^2 \delta x^2 \Gamma_\alpha} \quad (148)$$

Ces taux de relaxation peuvent présenter des variations spatiales et temporelles importantes, ce qui complique les simulations. On notera en particulier la présence de la composition  $C_\alpha$  en facteur, qui peut provoquer des instabilités lorsque la composition est faible. Le coefficient de diffusion  $D_\alpha(\phi)$  pourra également varier significativement d'une phase à l'autre dans nos applications. L'utilisation de la collision TRT atténue ce problème.

## 3.3 Collision TRT

On rappelle ici la collision de la méthode TRT, introduite en Section II-2.2.3. On présente ici l'opérateur de collision appliquée à une fonction de distribution  $h_i$ , qui est donné par :

$$\Omega_{TRT}(h_i, h_i^{eq}) = \frac{1}{\tau^s} [h_i^s - h_i^{eq,s}] + \frac{1}{\tau^a} [h_i^a - h_i^{eq,a}] \quad (149)$$

où

$$h_i^s = \frac{h_i + h_{\bar{i}}}{2} \quad (150)$$

$$h_i^a = \frac{h_i - h_{\bar{i}}}{2} \quad (151)$$

correspondent aux parties symétrique et asymétrique de  $h_i$  et  $\bar{i}$  est défini de sorte que  $e_i = -e_{\bar{i}}$ .

Cette collision utilise 2 taux de relaxation, un pour la composante symétrique et un pour la composante asymétrique de la fonction de distribution. L'analyse de Chapman-Enskog montre que seul le taux de relaxation asymétrique est relié au coefficient de diffusion de l'équation équivalente. Cela laisse alors le taux de relaxation symétrique libre. L'ajustement de ce paramètre va alors permettre de régler la précision et la stabilité du schéma numérique.

Deux méthodes existent pour régler ce paramètre :

- ~ La première consiste à fixer une valeur constante de  $\tau_s$ , en général égale à 1, ce qui revient à considérer que la partie symétrique de la fonction de distribution relaxe instantanément vers son équilibre.
- ~ La seconde consiste à faire dépendre  $\tau_s$  de  $\tau_a$ , en gardant un certain paramètre  $\Lambda$  constant. Ce paramètre est défini par

$$\Lambda = \left( \tau_s - \frac{1}{2} \right) \left( \tau_a - \frac{1}{2} \right) \quad (152)$$

Différentes valeurs de  $\Lambda$  auront pour effet d'améliorer ou bien la précision, ou bien la stabilité. Des études d'analyses numériques permettent de déterminer l'impact de certaines valeurs de  $\Lambda$  sur le schéma [70].

Notre modèle est composé de plusieurs équations non linéaires couplées, et nous avons remarqué que les résultats classiques d'analyse numérique de la méthode TRT ne semblaient pas bien s'appliquer dans nos simulations. Ces résultats sont généralement obtenus pour des systèmes d'équations plus simples, et il n'est pas surprenant qu'ils ne s'appliquent pas parfaitement à un modèle plus complexe.

Nous avons donc testé plusieurs valeurs pour les deux critères ( $\tau_s$  et  $\Lambda$ ) lors des simulations de notre modèle, et avons gardé le paramétrage nous permettant d'obtenir un bon compromis entre précision et stabilité de manière général. Le critère retenu et utilisé par la suite est de fixer  $\Lambda = 0.1$ .

## 4 Implémentation de la diffusion instantanée

Dans cette section, nous allons discuter des détails techniques nécessaires à la mise en place de la méthode de diffusion instantanée introduite en section III-2.5. La mise en place de cette méthode se fait en 3 étapes :

- ~ Détermination des composantes connexes
- ~ Calcul des intégrales de compositions et champ de phase sur les composantes connexes
- ~ Mise à jour de la composition et des potentiels chimiques

La première étape est la plus complexe à mettre en œuvre, que ce soit au niveau théorique (la détermination de composantes connexes est un problème complexe à part entière) ou au niveau technique (performance de l'implémentation, difficultés liées aux 2 niveaux de parallélisation).

Pour la seconde étape, l'implémentation nécessite de pouvoir stocker et communiquer (entre processus MPI) des données relatives aux composantes connexes précédemment déterminées, ce qui ne correspond pas aux formats de données déjà pris en charge par LBM\_saclay (qui n'utilisait que des tableaux bi ou tri dimensionnels représentant des champs spatiaux).

Pour la troisième étape, ni l'implémentation ni la théorie ne soulèvent de difficultés. Cependant, cette opération nécessite une adaptation de la méthode LBM qui peut nuire à la précision de la résolution, nous en discuterons dans la section concernée.

## 4.1 Détermination des composantes connexes

Nous allons commencer par discuter de la détermination des composantes connexes, qui représente la difficulté majeure de cette méthode.

Cette partie sur la décomposition en composante connexe n'a pas vocation à présenter tous les tenants et aboutissants du sujet, qui n'est pas le cœur de ces travaux de thèse. Pour la détermination en composantes connexes nécessaire à l'implémentation de notre méthode, nous nous sommes basés sur les travaux de thèse de CABARET [88]. Les principaux travaux de cette thèse sont le développement de nouvelles méthodes de détermination de composante connexes pour les architectures parallèles à grand nombre de cœurs (type GPU), et l'évaluation des performances des méthodes (existantes et nouvelles).

### 4.1.1 Principe de la détermination de composantes connexes

La détermination de composantes connexes s'applique généralement aux images binaires, c'est-à-dire composées de 2 types de pixels (noir et blanc, ou 0 et 1). On considère un des 2 types de pixels comme l'arrière-plan, et l'objectif est alors de déterminer les zones de pixels de premier plan connexes, et l'ensemble des pixels appartenant à chacune de ces zones. Nous choisirons dans ce document de désigner par 0 les pixels de premier plan, qui seront en noir sur les schémas. L'arrière-plan correspondra aux pixels 1 en blanc. Un exemple d'image binaire est représenté en Fig. 16 (a).

Dans notre cas, les données sur lesquelles nous travaillerons prendront la forme d'images bi ou tri-dimensionnelles issues de simulations par LBM, donc définies sur un maillage cartésien. Il sera nécessaire de convertir ces données sous une forme binaire, en définissant précisément quels pixels forment l'arrière-plan.

Cette connexité est définie par un principe de voisinage. À partir d'un voisinage donné, deux pixels de même couleur sont connexes s'ils sont dans le voisinage l'un de l'autre.

Le principe des méthodes de détermination de composantes connexes repose sur un étiquetage : l'idée est d'attribuer à chaque point de l'image (ou cellule du domaine dans notre cas) une étiquette (ou label), de telle sorte que chaque cellule appartenant à une même composante connexe contienne la même étiquette. Chaque étiquette correspond alors à une

unique composante connexe. Un exemple d'étiquetage en composante connexe est représenté en Fig. 16 (b).

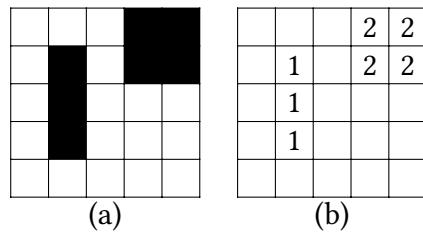


FIGURE 16 – Exemple d'image binaire et d'un étiquetage en composante connexes.

On peut classifier les méthodes d'étiquetage en composantes connexes selon plusieurs critères, mais un des plus courants est la dépendance de la complexité algorithmique de la méthode à la taille de l'image. Selon ce critère, on distingue trois classes de méthodes :

- ~ Les algorithmes directs, qui vont étiqueter l'image en un parcours (ou 2), en classifiant chaque pixel.
- ~ Les algorithmes de « contour-tracing », qui vont parcourir l'image en suivant les contours des composantes connexes.
- ~ Les algorithmes itératifs, qui vont réaliser de multiples parcours et effectuer des opérations locales sur la classification de chaque pixel à chaque parcours, jusqu'à stabilisation.

Parmi ces classes de méthodes, de nombreux algorithmes existent, et nous avons dû en choisir un adapté à notre situation. La section suivante explique les raisons qui ont motivé notre choix.

#### 4.1.2 Choix de la méthode d'étiquetage

Pour notre application, il était nécessaire d'utiliser une méthode applicable en calcul sur GPU. La thèse de CABARET [88] propose (au Chapitre 6) deux méthodes pour les architectures à très grand nombre de coeurs, dont font partie les GPU. Ces deux méthodes font partie de la classe des méthodes itératives, qui tirent un meilleur profit de l'augmentation du nombre de coeurs. Parmi les deux méthodes proposées, CABARET [88] indique que seul l'algorithme WARP s'adapte efficacement sur GPU.

Un second critère de choix pour nous était la simplicité d'implémentation, étant donné que la décision d'explorer cette méthode de diffusion instantanée est intervenu à un stade avancé de la thèse (vers le début de la 3e année). Un avantage de l'algorithme WARP présentée par CABARET [88] est qu'il se décompose en plusieurs variantes de complexités et performances croissantes.

- ~ MPAR, la méthode itérative basique, reposant sur la diffusion des labels ;
- ~ WARP<sub>0</sub>, qui correspond à la méthode MPAR améliorée par un algorithme de « fermeture transitive », qui permet de transmettre l'information plus loin que ce que le masque de diffusion de MPAR permet ;
- ~ WARP, qui tire pleinement parti du principe de la fermeture transitive de WARP<sub>0</sub> en transférant plus d'informations ;

- ❖ WARP Union, qui améliore WARP en ajoutant une vérification récursive lors des transferts.

Parmi ces algorithmes, l'implémentation du premier (MPAR) est relativement simple dans notre application, car elle repose sur les mêmes principes que la résolution d'EDP : des itérations de parcours de l'image à étiqueter (domaine de simulation). Sa performance est cependant assez mauvaise dans le cas général, car il nécessite un très grand nombre d'itérations pour déterminer les composantes connexes. Cependant, une fois implémenté, son extension à l'algorithme WARP<sub>0</sub> est direct, pouvant se faire par l'ajout d'une seule ligne de code (on le décomposera tout de même en 4 courtes lignes pour la lisibilité).

Pour les 2 autres méthodes, l'implémentation devient plus ardue, et le gain apporté par l'amélioration WARP seule dépend de la structure des composantes connexes. Cette amélioration apporte une réduction du nombre d'itérations au prix d'un plus grand nombre d'écritures mémoire, qui peuvent être redondantes. L'algorithme WARP Union a pour but de corriger ce problème, mais utilise des sous algorithmes plus complexes à implémenter.

Nous avons donc fait le choix d'implémenter la méthode WARP<sub>0</sub> dans LBM\_saclay. L'objectif initial était seulement de vérifier la faisabilité de la méthode, en termes de performances de calcul. Les méthodes plus avancées pourront être implémentées ultérieurement si besoin.

Nous commencerons donc par présenter le principe théorique des méthodes MPAR et WARP<sub>0</sub>. Nous discuterons ensuite des outils qui ont été mis en œuvre pour permettre leur implémentation dans LBM\_saclay, et nous discuterons des limitations de l'implémentation actuelle et de solutions possibles.

#### 4.1.3 Principes de la méthode WARP<sub>0</sub>

##### Méthode MPAR

Le principe de la méthode MPAR repose sur la diffusion des labels. Pour cela, on commence par attribuer un label unique à chaque point du domaine. Pour une image de taille  $(n, m)$ , on va choisir pour le point  $(i, j)$  le label

$$e = 1 + i + jn \quad (153)$$

Dans un domaine tridimensionnel  $(n, m, p)$ , on va utiliser pour le point  $(i, j, k)$

$$e = 1 + i + jn + knm \quad (154)$$

On va ensuite se débarrasser des labels de l'arrière-plan en leur attribuant la valeur 0. Dans notre cas, cela correspond aux points appartenant au solide, c'est-à-dire  $\phi = 0$ .

Une fois cette initialisation terminée, on applique un opérateur de diffusion aux labels. Pour cela, on va effectuer une boucle sur le domaine, et regarder les labels voisins.

- ❖ Si le label actuel est 0, on ne change rien (le point fait partie de l'arrière-plan, ici le solide).
- ❖ Si le label est  $> 0$ , on regarde les labels voisins (à définir) et on choisit de garder le plus grand label du voisinage.

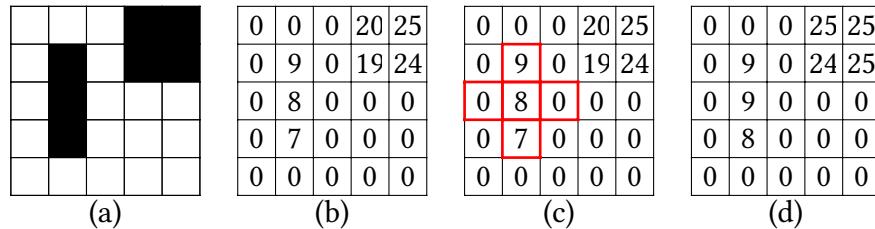


FIGURE 17 – Illustration du processus de diffusion du plus grand label. (a) Image binaire à étiqueter. (b) étiquetage après initialisation des labels. (c) Encadré en rouge, le masque de diffusion à 4 voisins pour la cellule de coordonnées (1, 2) d'étiquette  $e = 8$ . On va conserver le plus grand label des voisins. Cette opération est appliquée à chaque pixel dont le label est non nul. (d) étiquetage après une itération du processus de diffusion.

Pour le voisinage (aussi appelé stencil ou masque), on peut choisir plusieurs tailles et formes, dont certains sont illustrés en Figure 18. Nous choisirons d'utiliser le voisinage à 4 voisins, pour lequel l'implémentation est plus simple avec de bonnes performances. Utiliser un voisinage plus grand n'apporte généralement pas d'avantage, car la vitesse de propagation des labels augmente en racine carrée du nombre de comparaisons (aire du voisinage).

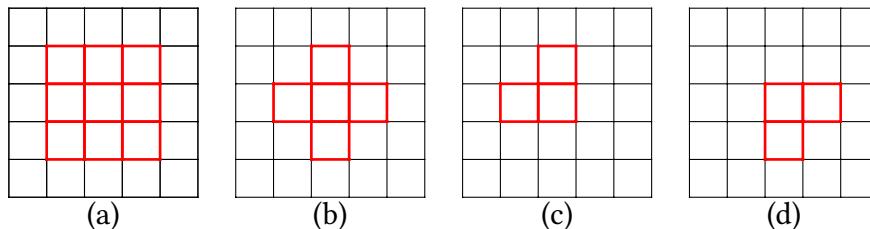


FIGURE 18 – Quelques voisinages (« stencil ») possibles pour la diffusion des labels des composantes connexes. (a) voisinage à 8 voisins. La vitesse de propagation sera plus élevée grâce aux diagonales, mais le nombre d'accès mémoire est également plus élevé. (b) voisinage à 4 voisins. (d) et (c) : ces voisinages ne sont pas suffisants pour diffuser correctement dans tout le domaine si utilisés seuls, mais on peut effectuer des itérations en alternant entre les 2, ce qui permet de réduire au maximum le nombre d'accès mémoire pour chaque mise à jour.

On va donc appliquer cet opérateur de diffusion itérativement, jusqu'à atteindre l'équilibre. Pour repérer cet équilibre, on va après chaque diffusion calculer la somme des labels. Cette somme est nécessairement croissante, car on remplace les labels par des valeurs supérieures à chaque itération. Lorsqu'elle n'évolue plus, on a alors atteint l'équilibre.

Intuitivement, on comprend pourquoi cette méthode est simple à implémenter : elle repose sur les mêmes principes que la résolution d'équation de diffusion. Les routines implementées dans LBM\_saclay sont donc directement à même d'effectuer ce type d'opération.

Cependant, cette méthode reste très limitée en termes de performance, car elle nécessite un très grand nombre d'itérations. En effet, les labels doivent diffuser dans les composantes connexes en « longeant les bords ». Dans notre application, nous cherchons à caractériser la connexité d'une porosité qui peut former des canaux tortueux dans le solide, ce qui peut faire exploser le nombre d'itérations nécessaires.

### Méthode WARP<sub>0</sub>

La méthode WARP<sub>0</sub> a pour but de contourner ce problème de la méthode MPAR. Pour cela, on cherche à augmenter la vitesse de propagation des labels. L'idée est de pouvoir transmettre l'information des labels d'une manière indépendante de la forme des composantes connexes.

Pour cela, on va utiliser la définition des labels (153) ou (154) à contre-sens pour retrouver la « source » de la composante connexe. Pour chaque point, si le label est  $e$ , la source  $s = (s_i, s_j)$  du label peut être retrouvée en inversant la formule (153), ce qui donne

$$s_j = \frac{e - 1}{n} \quad (155a)$$

$$s_i = e - 1 - n \times s_j \quad (155b)$$

La même méthode est également applicable pour une image tridimensionnelle. On sait que le point  $s$  du domaine fait nécessairement partie de la même composante connexe. On va donc pouvoir aller vérifier le point dont l'étiquette du point  $s$  est issue, qui aura évolué depuis sa diffusion jusqu'au point actuel. Nous pouvons donc inclure ce point au voisinage dont nous garderons la valeur la plus grande. Cette opération est appelée « fermeture transitive » dans la thèse de CABARET [88]. Le principe de la méthode est illustré en Fig. 19.

Ceci permet de réduire considérablement le nombre d'itérations nécessaires, car on a maintenant un critère pour choisir un point « éloigné » à considérer dans le voisinage, dont on est certain qu'il nous fournira une information utile. De plus, la « source » du label actuel se trouve à une distance augmentant après chaque opération de diffusion, ce qui permet d'avoir une vitesse de propagation augmentant au cours des itérations. Le nombre d'itérations nécessaires est donc en racine carrée de la « taille » des composantes connexes, au lieu d'être linéaire.

On remarquera que dans le cas de la Fig. 19, cette méthode ne permet pas un gain significatif par rapport à MPAR. L'exemple est présenté dans un des pires cas, une spirale. La méthode permet en pratique des gains bien meilleurs, en particulier quand les composantes connexes sont plus compactes, car les sources se répartissent mieux.

#### 4.1.4 Développement de la méthode dans LBM\_saclay

Pour l'implémentation de la détermination en composante connexe, nous avons pris la décision d'écrire des routines génériques, qui pourront être facilement appliquées lors de la résolution de modèles différents. Même sans être utilisé lors de la simulation, la détermination des composantes connexes peut être très utile en post-traitement, pour l'analyse de porosité ou de gouttelettes par exemple. Nous avons donc fait en sorte que les outils développés dans ce but soit accessibles globalement dans le code.

Pour ce faire, nous avons à l'échelle de la classe `ProblemBase` une fonction `compute_connected_components` qui étiquette les composantes connexes. Cette fonction prend en paramètre d'entrée une fonction implémentée par l'utilisateur, qui permet de construire l'image binaire à étiqueter. Cette fonction doit prendre en argument une position dans le domaine, et retourner 0 ou 1. Dans notre cas, cette fonction correspond simplement à  $\mathbf{x} \rightarrow (\phi(\mathbf{x}, t) > \phi_c)$ , pour déterminer la phase liquide, avec un seuil sur les valeurs de  $\phi$  paramétrable.

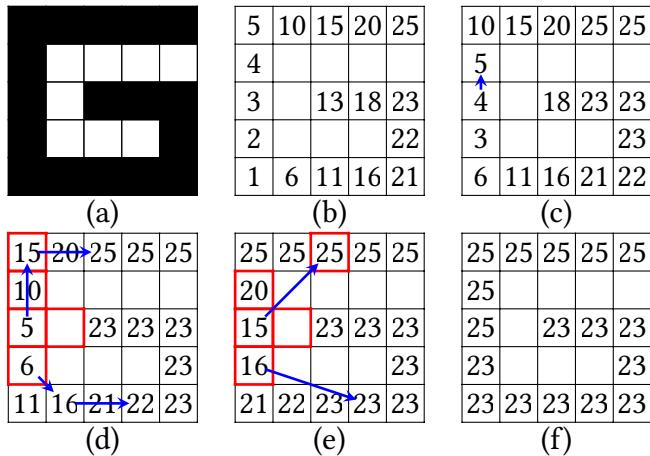


FIGURE 19 – Exemple d'exécution de la méthode WARP<sub>0</sub>. (a) Image binaire à étiqueter. On se place dans un des pires cas, une spirale. (b) Étiquetage initial. La première itération sera identique à MPAR. (c) Résultat de la première itération de l'algorithme, pas de différence avec MPAR. Les sources se trouvent à une distance de 1 (exemple avec flèche bleue), dans le voisinage standard, la prochaine itération sera donc encore identique à MPAR. (d) Résultat de la seconde itération. Les sources pointent maintenant à une distance de 2 (flèches bleues), ce qui étend le voisinage considéré (exemple en rouge pour la coordonnée (0, 2)). (e) Après une itération supplémentaire, les sources pointent à une distance de 2. (f) à ce stade, on a atteint les limites de la méthode WARP<sub>0</sub>. Les sources ne pointent que vers 2 coordonnées à chaque extrémité de la spirale. Les étiquettes 25 vont devoir diffuser jusqu'à la coordonnées (4, 2) pour terminer l'étiquetage. On remarque tout de même que quand le pixel (4, 2) sera étiqueté correctement (par 25), les 2 cases à gauche seront étiquetées instantanément. On gagne donc encore 2 itérations par rapport à MPAR. Cette situation permet de bien se rendre compte de la faiblesse de WARP<sub>0</sub> et de la solution à adopter : il faudrait transmettre l'information vers les sources, et pas seulement depuis. C'est le principe de l'algorithme WARP Union proposé par CABARET [88], qui permettra de terminer l'étiquetage instantanément à partir de la situation (f).

La fonction `compute_connected_components` réalise ensuite l'étiquetage. Pour cela, on calcule la somme des labels, et tant que cette somme varie (augmente), on applique l'opérateur de l'algorithme WARP<sub>0</sub>.

Enfin, dans une sous-fonction, nous appliquons une « mise à l'échelle » de labels. Cette opération n'est pas très coûteuse et elle permet de faciliter la visualisation et le post-traitement en uniformisant les labels. L'idée est de remplacer les labels obtenus par diffusion des maximums par les entiers  $\{1, \dots, n_c\}$  où  $n_c$  est le nombre de composantes connexes. Pour cela, on va simplement compiler une liste des labels des composantes connexes existantes, et leur attribuer une valeur selon leur rang. Des communications MPI sont nécessaires à ce stade, mais la taille des données est négligeable ( $n_c$ ).

### Extension à la parallélisation distribuée par MPI

Les algorithmes WARP de CABARET [88] ne sont pas adaptés à la parallélisation à mémoire distribuée de type MPI, il va donc falloir réaliser quelques adaptations.

Pour l'initialisation, il faut faire attention à prendre en compte les coordonnées globales (et

non locales) pour le calcul des labels.

Ensuite, on souhaite correctement étiqueter les composantes connexes qui se trouvent à cheval sur 2 (ou plus) processus. Le choix naturel est d'appliquer la diffusion de manière globale, en faisant diffuser les labels vers les processus voisins. Cette méthode est la plus simple d'implémentation, car le code est déjà apte à effectuer les communications MPI nécessaires (ce sont exactement les mêmes que lors d'une simulation normale, pour assurer les bonnes conditions aux bords des sous-domaines).

Cependant, cette solution a un défaut majeur dans le cadre de la méthode WARP<sub>0</sub> : les labels échangés entre processus pointent maintenant vers des sources situées sur d'autres sous-domaines, et on ne peut plus accéder aux sources lors de l'étape de diffusion. On est alors contraint à limiter l'accès aux sources à l'intérieur du processus MPI, et les composantes connexes qui sont à cheval sur 2 sous-domaines ne bénéficient plus du tout de l'amélioration WARP<sub>0</sub>. Cette limitation est illustrée en Fig. 20, avec un exemple de déroulement de l'algorithme ralenti par le découpage en sous-domaine.

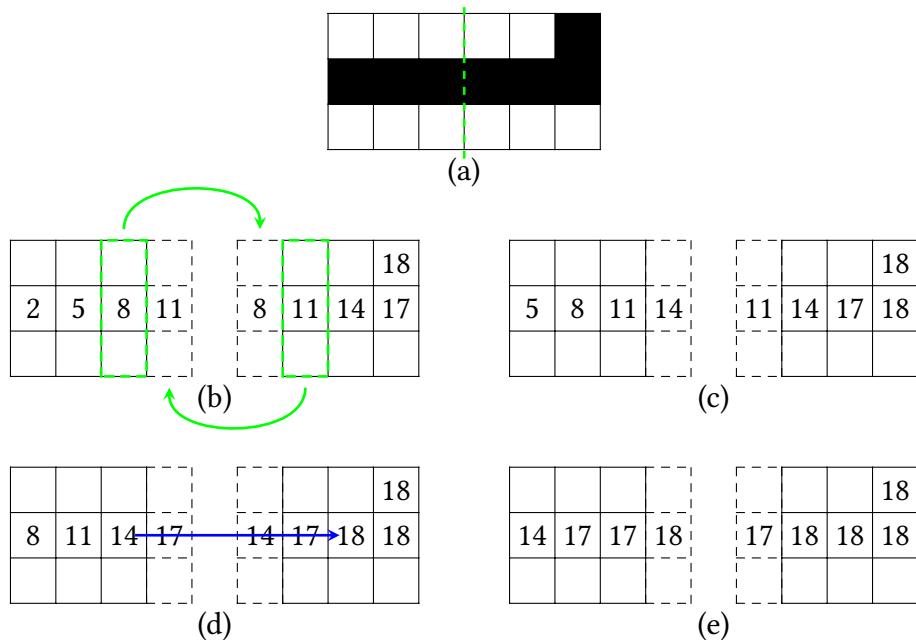


FIGURE 20 – Illustration de la limitation de WARP<sub>0</sub> en parallélisation MPI. (a) Image binaire à étiqueter avec découpage en sous-domaines pour parallélisation MPI (en vert). (b) Étiquetage initial. Les flèches vertes indiquent les transferts MPI, qui sont réalisés après chaque itération de diffusion. (c) Résultat de la première itération (après transferts MPI). (d) Résultat de la seconde itération. La flèche bleue indique la source pointée par l'étiquette du pixel (2, 1). La source se trouve sur un autre sous-domaine, on ne peut donc pas accéder à son étiquette durant la diffusion. (e) Résultat de la 3e itération. Toutes les étiquettes du domaine de gauche pointent vers des sources dans le domaine de droite, WARP<sub>0</sub> ne peut donc plus du tout fonctionner. Il faudra encore 3 itérations pour terminer l'étiquetage, alors que WARP<sub>0</sub> n'en aurait pris qu'une. Si le domaine était plus long et découpé en plus de 2 sous-domaines, l'efficacité diminuerait d'autant plus, les étiquettes devant traverser chaque domaine un à un.

Nous avons malgré tout implémenté cette solution dans un premier temps, faute de meilleure

solution (et de temps). Par la suite, nous avons cependant imaginé une solution pour contourner cette limitation, que nous allons décrire dans le paragraphe suivant.

#### 4.1.5 Limitations de l'implémentation et solution envisagée (non implémentée)

L'implémentation actuelle de la méthode est limitée par 2 facteurs :

- ~ L'algorithme implémenté n'est pas le plus performant disponible. L'algorithme WARP Union est plus rapide, et des travaux ultérieurs (HENNEQUIN et al. [89]) ont également proposé des algorithmes plus performants.
- ~ La méthode  $\text{WARP}_0$  proposée par CABARET [88] n'est pas adaptée à la parallélisation sur deux niveaux (GPU + MPI). Par souci de simplicité d'implémentation, nous avons donc dû limiter la « fermeture transitive » au domaine local de chaque processus MPI, ce qui limite considérablement l'intérêt de la méthode.

Dans cette section, nous allons donc présenter les solutions proposées dans la littérature pour la détermination de composantes connexes par algorithme à mémoire distribuée. Une comparaison des méthodes de la littérature a été réalisée par [90]. Cet article compare 5 méthodes de la littérature, en utilisant plusieurs ensemble de données, qui correspondent à différents problèmes : la détermination de structure dans une simulation CFD par éléments finis ou la détermination de « communautés » dans un réseau social. Ce sont les résultats du premier cas qui nous intéresseront ici. Parmi les algorithmes étudiés par [90], on trouve :

- ~ Label Propagation (LP), qui correspond à la méthode que nous avons implémentée dans la section précédente. Les performances constatées par [90] sont en effet très mauvaises comparées aux autres méthodes.
- ~ All-Reduce (AR), qui a été introduite dans [91]. Cette méthode est la plus simple à implémenter (après LP), offre les meilleures performances en scalabilité forte, et est plus robuste aux différentes structures de données à étiqueter.
- ~ Graph Contraction (GC), qui est une amélioration de AR permettant de réduire la quantité de données communiquée, et l'empreinte mémoire. Cette méthode est plus performante en scalabilité faible à très grand nombre de processus (300+).
- ~ et 2 autres méthodes qui sont moins performantes en général.

Nous allons ici décrire le principe de la méthode All-Reduce, qui est plus simple d'implémentation.

L'idée est de réaliser la détermination des composantes connexes en 3 étapes :

- ~ Dans la première étape, chaque processus MPI étiquette son sous-domaine indépendamment des autres. On évite alors complètement le problème des sources pointant vers un autre sous-domaine. On obtient alors plusieurs sous-domaines étiquetés en composante connexes, dont les composantes connexes en contact avec le bord sont incomplètes. On appellera celle-ci « sous composantes connexes », puisqu'elles sont limitées aux sous-domaines. Voir Fig. 21 (b).
- ~ Dans la seconde étape, on construit un graphe global de connexité des sous-composantes connexes. Un exemple est donné en Fig. 21 (c). On applique ensuite un étiquetage en composante connexe « abstrait » sur ce graphe des sous-composantes connexes. On

obtient alors des nouveaux labels pour les sous composantes connexes, qui prennent en compte la connectivité entre sous-domaines. Le résultat prend la forme d'un « mapping » tel que représenté en Fig. 21 (d).

- ~ Enfin, on met à jour les étiquettes des sous-domaines avec les informations du graphe de connexité global. Le résultat final est montré en Fig. 21 (e).

Cette méthode permet d'optimiser deux aspects de la méthode :

- ~ Dans un premier temps, on tire pleinement parti de l'algorithme WARP<sub>0</sub> lors de l'étiquetage des sous-composantes connexes.
- ~ Et en même temps, on a considérablement réduit le nombre de communications MPI à réaliser : plutôt que de transmettre tous les bords des sous-domaines à chaque itération de WARP<sub>0</sub>, on ne le fait plus qu'une fois à la fin. Il faut également réaliser un second transfert pour que chaque processus dispose de toutes les informations de connectivité des sous-composantes connexes, mais ce sont des données de très petite taille comparée aux bords des sous-domaines.

Cette méthode présente également un autre avantage : la première étape d'étiquetage locale peut être réalisée avec n'importe quel algorithme d'étiquetage. Une fois implémentée, elle sera donc applicable avec l'algorithme WARP<sub>0</sub> déjà implémenté, mais elle sera également facilement extensible à des algorithmes plus performants, tels que WARP Union, qui pourra être implémenté par la suite.

L'implémentation de cet algorithme n'a pas été réalisée, par manque de temps. La perte de performance en parallélisation MPI est telle que des simulations à grande échelle avec cette méthode ne sont pas actuellement réalisable. Les simulations que nous présenterons par la suite ont donc été effectuées sur un GPU unique. Les GPU haut de gamme pour le calcul scientifique sont extrêmement puissants, nous avons donc pu réaliser des simulations conséquentes malgré cette limitation.

## 4.2 Application de la diffusion instantanée

Dans cette section, nous allons discuter des deux étapes suivantes de la méthode : le calcul des intégrales sur les composantes connexes, puis la mise à jour des compositions. Ces 2 étapes sont bien plus simples que la précédente, cette section sera donc relativement courte.

### 4.2.1 Calcul des intégrales sur les composantes connexes

Pour le calcul des intégrales, il suffit de sommer les grandeurs  $\phi C_\alpha^l(\mu_\alpha)$  et  $\phi$  des composantes connexes selon leur label  $k$ . Pour cela, on utilise une structure de données fournie par Kokkos, Kokkos::UnorderedMap, qui permet de stocker des couples « clé-valeur » et d'effectuer des opérations atomiques sur les valeurs, c'est-à-dire sans risque d'erreur lorsque des unités de calculs indépendantes essayent de modifier les données simultanément. Ces propriétés en font un objet approprié pour stocker les valeurs des intégrales liées à une composante connexe.

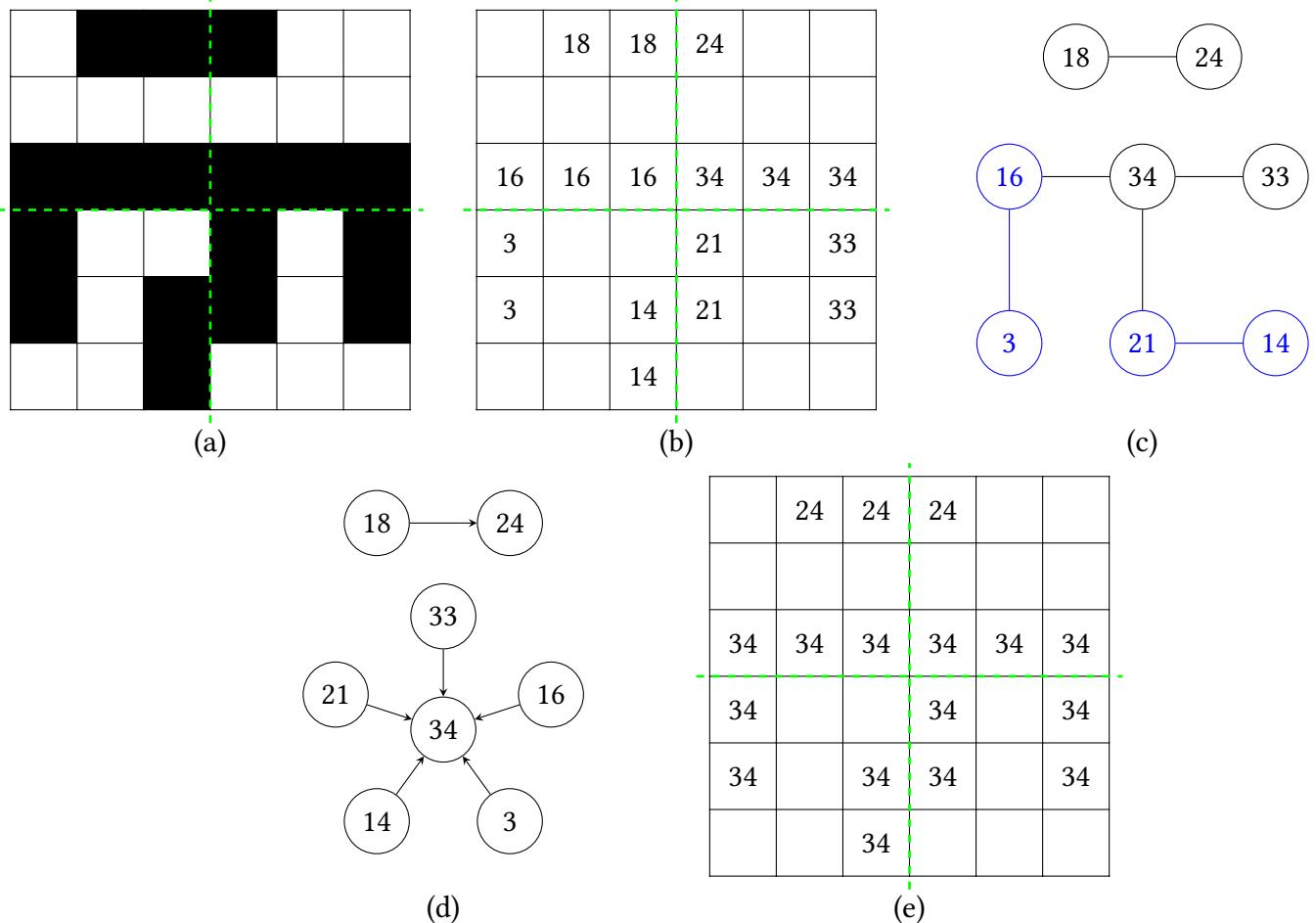


FIGURE 21 – Illustration de la méthode  $\text{WARP}_0$  locale avec unification des sous-composantes connexes. (a) Image à étiqueter et découpage en sous-domaine MPI (en vert). (b) Étiquetage réalisé par l’application de la méthode  $\text{WARP}_0$  localement à chaque sous-domaine. Cette opération se réalise sans aucune communication MPI. En pratique, on peut appliquer n’importe quelle méthode d’étiquetage pour cette étape, tant que les étiquettes sont globalement uniques. On obtient plusieurs sous-composantes connexes dont l’étiquetage n’est pas valable au niveau global. (c) Graphe de connexité des sous-composantes connexes. La construction de ce graphe requiert 2 étapes de communication : on échange les informations d’étiquetage du bord des sous-domaines, ce qui permet à chaque processus de construire un graphe partiel de connexité (exemple en bleu pour le processus en bas à gauche). Puis on fusionne ces graphes partiels pour obtenir un graphe global. On va pouvoir appliquer un algorithme de détermination de composantes connexes à ce graphe, ce qui permettra d’attribuer une étiquette unique aux ensembles de sous-composantes connexes adjacentes (par exemple, 3 et 16 sont liées à 34). (d) Résultat du traitement du graphe des sous-composantes connexes, qui sera utilisé pour ré-étiqueter l’image. (e) Résultat du ré-étiquetage avec le graphe de connexité des sous-composantes connexes.

On obtient des objets « Map » tels que

$$\text{Map}_{\phi C^l}[k] = \sum_{\mathbf{x} \in V_k} \phi(\mathbf{x}) C_\alpha^l(\mathbf{x})$$

$$\text{Map}_\phi[k] = \sum_{\mathbf{x} \in V_k} \phi(\mathbf{x})$$

Les contributions de chaque point du maillage à ces sommes sont ajoutées par des unités de calculs indépendantes travaillant en parallèle. La gestion des modifications simultanées est un aspect important qui est grandement facilité par les outils de la librairie Kokkos.

En parallélisation MPI, on obtient des « Map » partielles sur les différents processus, qu'il faut sommer. Pour cela, on réalise une communication globale de type « AllGather » pour que chaque processus obtienne l'ensemble des « Map » partielles. Chaque processus peut ensuite sommer indépendamment ces informations, et obtenir les intégrales globales.

#### 4.2.2 Mise à jour des compositions

Pour la mise à jour des compositions, il n'y a aucune difficulté particulière : toutes les informations nécessaires sont présentes sur chaque processus MPI, il suffit de parcourir le domaine, déterminer la composante connexe du point actuel, retrouver les intégrales associées dans les « Map », puis effectuer le remplacement défini par (137). Pour que les champs macroscopiques restent cohérents, il faut également recalculer les potentiels chimiques localement en fonction des compositions mises à jour.

Cependant, après cette étape, on se retrouve avec des champs de composition et potentiel chimique qui ont évolué, tandis que les fonctions de distribution associées correspondent toujours aux précédentes valeurs (au niveau des moments). Pour bien tenir compte de l'évolution des compositions, il faut mettre à jour ces fonctions de distribution. La solution la plus simple est de remplacer la fonction de distribution par sa fonction d'équilibre associée, calculée avec les nouveaux champs de composition. Cette opération revient à relaxer la distribution vers son équilibre en un pas de temps, ce qui revient à faire une collision BGK avec  $\tau = 1$ . On notera que l'initialisation de la méthode LBM utilise la même méthode.

## 5 Choix de paramètres pour l'application à la dissolution du verre

L'objectif de ce chapitre est de proposer un modèle à champ de phase applicable à la simulation de l'altération du verre. À cet effet, nous allons dans cette section définir un ensemble de paramètres pour le modèle précédemment décrit, permettant de reproduire assez fidèlement la physique d'un verre réel. Ces paramètres sont issus de la littérature scientifique. Pour proposer un ensemble de paramètres relativement cohérents, les paramètres correspondent tous à des conditions de température  $T = 90^\circ\text{C}$  et pression  $P = 1\text{atm}$ , sachant que les paramètres ne sont pas très sensibles à de petites variations dans ces conditions. L'impact du pH n'a pas été pris en compte, mais l'objectif n'étant pas de fournir des résultats extrêmement précis avec validation expérimentale, la précision de ces paramètres sera suffisante.

## Thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques  $\varepsilon_i^\Phi$  sont liés au diagramme de phase. Pour décrire ce diagramme de phase, il est plus simple d'utiliser les paramètres  $C_i^{\Phi,l}$  qui correspondent aux solubilités des éléments purs dans le solvant (l'eau). Les compositions que nous considérons correspondent aux compositions de silicium et de bore, mais ces éléments ne sont pas présents en solution aqueuse sous cette forme. Le silicium se dissout en formant majoritairement de l'acide silicique et le bore en formant de l'acide borique. Nous allons donc utiliser les compositions de saturation de ces molécules.

La solubilité du silicium en solution aqueuse a été mesurée dans la référence [92]. À pression atmosphérique, l'équation

$$C^{sat} = 10^{-\frac{810}{T} + 4.82} (\text{ppm})$$

donne la solubilité du silicium pour des températures allant de 0 °C à 380 °C. Pour une température de 90 °C, cela donne une solubilité d'environ 400 ppm.

Pour la solubilité de l'acide borique, nous ferons référence à [93]. Pour une température de 90 °C, nous obtenons une solubilité  $C^{sat} \approx 0.086$ .

## Diffusion

Les coefficients de diffusion du silicium et du bore dans la phase liquide n'interviennent pas dans les simulations avec diffusion instantanée, car ils sont supposés infini. On peut trouver dans [94] que le coefficient de diffusion du Bore dans l'eau varie autour  $10^{-9}\text{m}^2/\text{s}$ . Le même ordre de grandeur est proposé pour la diffusion du Silicium dans l'eau par [95].

Les coefficients de diffusion dans la phase solide sont plus importants pour nos simulations. Ces coefficients de diffusion correspondent à la diffusion dans le verre borosilicaté, mais doivent tenir compte de la présence de l'eau, qui doit activer la diffusion des composants lorsqu'elle diffuse dans le verre.

[96] mesure la diffusion de l'eau dans la silice à 90 °C, et obtient environ  $6 \times 10^{-22}\text{m}^2/\text{s}$ . La diffusion de l'eau dans la silice se fait sous la forme de molécule d'eau se déplaçant librement dans la matrice amorphe et pouvant réagir avec les composants pour s'y fixer sous forme d'hydroxyle OH ([97]). En particulier, ces molécules d'eau peuvent préférentiellement réagir avec les atomes de bore dans le verre, ce qui permet de les libérer et de faire diffuser le bore. Cette modélisation est également utilisée par le modèle Monte-Carlo pour la simulation des gels d'altération ([98]). On peut alors supposer que le coefficient de diffusion du Bore dans le verre hydraté sera similaire à celui de l'eau dans le Bore. Des mesures de coefficients de diffusion dans le verre hydraté sont disponibles dans [99], et les ordres de grandeurs à 90 °C sont similaires, autour de  $3 \times 10^{-22}\text{m}^2/\text{s}$ . [100] mesure également des ordres de grandeurs similaires pour la diffusion du bore dans le verre hydraté.

Les résultats de [100] semblent indiquer qu'il n'y a pas de diffusion du silicium dans le verre hydraté. Pour annuler le coefficient de diffusion d'un composant dans le modèle champ de phase, il est nécessaire de reformuler l'équation de diffusion. Cela car le coefficient de diffusion intervient dans le taux de relaxation du schéma LBM. Lorsque le coefficient de diffusion s'annule, le schéma LBM n'est plus bien posé et devient instable. Dans [57], nous avons utilisé cette méthode pour un modèle à deux composants avec des énergies libres

quadratiques. Cependant, pour le modèle ternaire avec énergies libres de solution diluée, nous n'avons pas réussi à appliquer la méthode de cet article. La difficulté est liée au modèle d'énergie libre de solution diluée, qui fait apparaître la composition dans le coefficient de diffusion. Pour simplifier, nous utiliserons un coefficient de diffusion du silicium faible devant le coefficient de diffusion du bore. En pratique, nous prendrons une valeur 100 fois plus petite que le coefficient de diffusion du bore.

### Champ de phase

Les paramètres spécifiques à l'utilisation du modèle à champ de phase sont l'épaisseur de l'interface  $W$ , la mobilité du champ de phase  $M_\phi$  et la constante de couplage chimique  $\lambda$  qui caractérise la vitesse de changement de phase.

Parmi ces paramètres,  $W$  est généralement choisi relativement au pas spatial du maillage  $\delta x$ , en choisissant  $W/\delta x$  entre 5 et 10, de manière à bien résoudre l'interface sans qu'elle soit trop grande. La mobilité  $M_\phi$  doit être choisi suffisamment élevée pour que l'équation du champ de phase s'équilibre plus rapidement que les équations de diffusion. Cela permet à l'interface de maintenir sa structure en tangente hyperbolique lors de la diffusion des composants.

Le paramètre  $\lambda$  est lié à la tension de surface de l'interface, par la formule  $\sigma = IW/\lambda$  où  $I = 2/3$  est une constante associée au choix de la fonction de double-puits  $\omega_{dw}$  (voir Section II-1.1.2).

Les ordres de grandeur de tension de surface pour la silice dans la littérature semblent être autour de  $50 \text{ mJ/m}^2$  [101, 102]. Nous utiliserons donc cette valeur dans nos simulations.

Thermodynamique	Diffusion ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	Compositions de saturation	Champ de phase
$\varepsilon_1^l$	7.7187	$D_1^s$	$3 \times 10^{-24}$
$\varepsilon_2^l$	2.4389	$D_2^s$	$3 \times 10^{-22}$
$\varepsilon_3^l$	-0.8996	$D_1^l$	$\infty$
$\varepsilon_1^s, \varepsilon_2^s, \varepsilon_3^s$	0	$D_2^l$	$\infty$
			$C_1^{s,0}$
			0.9
			$W$
			$\sim 10\delta x$
			$M_\phi$
			120
			$\lambda$
			$\frac{IW}{\sigma}$
			$\sigma$
			$50 \text{ mJ/m}^2$

TABLE 3 – Paramètres utilisés pour la simulation champ de phase de la formation d'un gel d'altération.

### Adimensionnement

Dans le cadre de la simulation numérique, nous travaillons avec des grandeurs de temps et d'espace adimensionnées. Les grandeurs adimensionnées utilisées en simulation sont liées aux grandeurs réelles par des grandeurs de références, via la formule

$$G_{\text{réelle}} = G_{\text{simu}} \times G_{\text{ref}}$$

On peut voir les grandeurs de références comme les unités dans lesquelles sont exprimées les grandeurs de la simulation. En fixant certains couples  $(G_{\text{simu}}, G_{\text{réelle}})$ , on peut alors déterminer les unités de références et redimensionner les autres grandeurs de simulation, ou bien de déterminer la grandeur de simulation à partir de la valeur réelle.

Pour effectuer cet adimensionnement, nous décidons d'utiliser dans la simulation un coefficient de diffusion du bore dans la phase solide égal à 1, ce qui fixe l'unité de référence des coefficients de diffusion à  $3 \times 10^{-22} \text{m}^2/\text{s}$ . Ensuite, on fixe la taille du domaine de simulation à 1. En fixant une taille réelle du domaine, cela va nous permettre de déterminer une longueur de référence, puis en la combinant à la diffusion de référence, on aura une unité de temps de référence. D'autres choix de longueur de référence sont souvent utilisés dans la littérature. En particulier, on peut choisir de fixer l'épaisseur d'interface  $W = 1$  comme longueur de référence, ou bien le pas du maillage  $\delta x = 1$ , ce qui permet d'exprimer directement l'épaisseur d'interface en nombre de mailles.

Il reste ensuite une dernière grandeur dont on doit déterminer l'unité, la tension de surface  $\sigma$ . Pour cela, on passe par l'énergie volumique de référence, puis l'unité de tension de surface se déterminera en multipliant l'énergie volumique de référence par la longueur de référence (voir l'introduction de la longueur capillaire en Section II-2.2.1). Cette énergie volumique de référence est définie par (112) et correspond à la constante  $K = k_B T / V_m$ . À titre d'exemple, le Tableau 4 résume l'adimensionnement des différents paramètres pour les simulations réalisées en Section III-7.

## 6 Validation numérique

Dans cette section, nous présentons la validation de la résolution numérique des EDP par LBM\_saclay. Cette validation est basée sur les solutions analytiques déterminées dans l'annexe C, qui fournissent des cas de comparaisons pour la résolution numérique du modèle.

Dans ce cas de validation, nous vérifions que la simulation du verre avec diffusion instantanée se comporte correctement. Nous utilisons pour cela un problème de Stefan avec les paramètres du verre décrits dans la Section III-5.

Une solution analytique est déterminée en utilisant les résultats présentés en Section IV-2. Dans notre cas particulier, le coefficient de diffusion de la phase liquide est infini, ce qui rendra la composition constante dans cette phase. Pour prendre cela en compte, nous spécifions une composition initiale de la phase liquide qui correspond à une composition d'équilibre (c'est-à-dire situé sur la frontière de la phase liquide), et nous utilisons des coefficients de diffusion très élevés pour la phase liquide lors de la résolution numérique du problème analytique 1D.

Dans la simulation champ de phase, il faut donc s'assurer que la composition dans la phase liquide reste constante égale à sa valeur initiale. Pour cela, nous utilisons un domaine avec une phase liquide de très grande taille pour « absorber » la composition issue de la dissolution du verre sans changer la composition du liquide.

La solution analytique obtenue présente une vitesse d'interface très faible (on obtient la constante de vitesse  $\xi = 0.09$ , voir définition en Annexe C-1), ce qui rend difficile la résolution précise du déplacement de l'interface. La Figure 22 montre la vitesse de l'interface au cours de la simulation. Au début, l'interface évolue trop rapidement, ce qui est dû à l'initialisation qui ne respecte pas tout à fait le profil de composition analytique au niveau de l'interface. Ensuite, la vitesse est correctement résolue pendant un certain temps, puis elle chute rapidement en dessous de la solution analytique. Ceci est probablement dû au fait que l'interface se déplace trop peu sur chaque pas de temps comparé à la résolution du maillage.

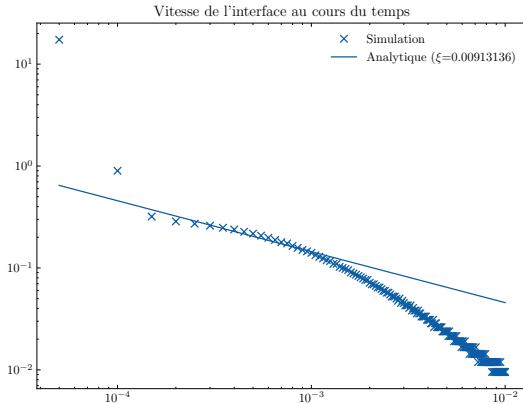


FIGURE 22 – Vitesse d’interface lors de la simulation d’un problème de Stefan avec les paramètres de la Section III-5 (avec diffusion instantanée dans la phase liquide).

Ce problème est lié à la faible valeur de  $\xi$ , et il est difficile à contourner à cause des ratios de diffusion dans le solide, qui imposent déjà des contraintes fortes sur les pas de temps et d’espace.

La Figure 23 montre le profil de composition lors de la simulation. La résolution de ce profil est bien meilleure que la dynamique de l’interface. Ceci signifie que la diffusion dans la phase solide est correctement résolue pour les 2 composants (on a bien un excès de silicium et une réduction de bore dans le solide proche de l’interface). L’équilibre chimique de l’interface est également bien résolu, on voit que l’interface suit très bien la conoïde de la solution analytique.

On peut considérer que ces résultats fournissent une validation suffisante de la résolution numérique de notre modèle. Les aspects les plus importants sont la diffusion dans le solide et la résolution des équilibres chimiques. En pratique, nous appliquerons ce modèle à des milieux inhomogènes, avec des portions composées de bores et d’autres composées de silicium, avec une sous-saturation dans le liquide. Le problème de la vitesse d’interface trop faible ne sera donc pas rencontré.

## 7 Simulations de la formation du gel

Dans cette section, nous allons maintenant appliquer le modèle à l’altération du verre. L’objectif de ces simulations est de montrer que le modèle est capable de simuler la formation d’un milieu poreux de type gel. Le modèle a été développé dans le but d’avoir le même cas d’application que le modèle Monte-Carlo développé à Marcoule ([98]). Dans ce modèle, on représente le verre par une grille d’atomes, dont le silicium et le bore, et la diffusion de l’eau dans le verre conduit à la dissolution des atomes de bores, ce qui crée la porosité. Les atomes de bores sont initialement présents sous la forme d’inclusion de bore d’une taille de quelques atomes.

Pour reproduire cette application, nous allons partir d’un milieu initial composé d’un verre inhomogène, avec une partie riche en silicium et une autre partie riche en bore, de sorte à avoir une composition moyenne d’environ 30% de bore et 70% de silicium. Ce verre sera initialement mis en contact avec de l’eau, qui pourra diffuser dans le verre et dissoudre le bore. Les compositions des différentes zones sont indiquées dans le Tableau 5. Le milieu initial

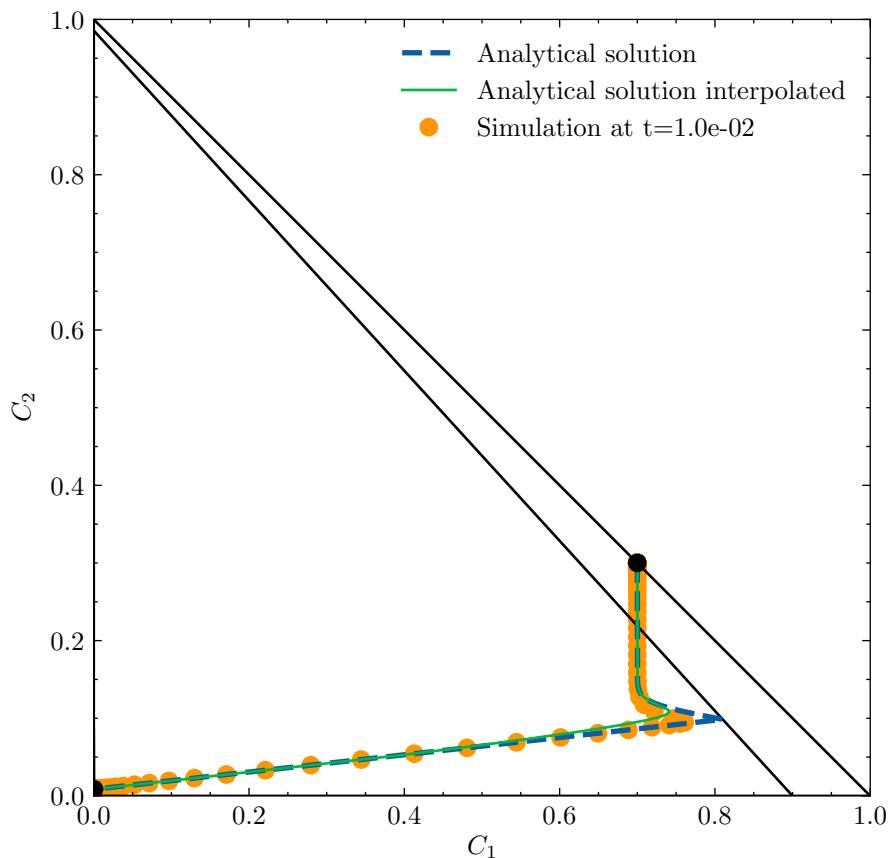


FIGURE 23 – Profil de composition dans la simulation d'un problème de Stefan avec les paramètres de la Section III-5 (avec diffusion instantanée dans la phase liquide).

ainsi obtenu est affiché en Figure 24-(a), où la partie du verre riche en silicium est colorée en vert et la partie riche en bore est colorée en rouge. La phase aqueuse est en bleu.

Pour la simulation, nous avons utilisé les paramètres du système verre-eau introduits en Section III-5. L'ensemble des paramètres de la simulation ainsi que leur adimensionnement est résumé dans le Tableau 4. Les compositions initiales dans le verre sont indiquées dans le tableau 5. Les paramètres de la simulation correspondent à un ratio S/V (surface de verre sur volume de solution) d'environ  $200 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui est cohérent avec les ordres de grandeurs expérimentaux usuels, comme dans [99] par exemple.

## 7.1 Simulation 2D

La simulation avec les paramètres présentés dans le Tableau 4 a été réalisée en 2d avec un maillage de 272x256 points ( $\sim 70\,000$  points). Pour 300 000 itérations, cette simulation prend environ 40 minutes sur un GPU A100. C'est une petite simulation, le temps simulé total ne correspond qu'à environ 1 jour de temps réel. Cependant, cela suffit à dégager plusieurs observations intéressantes.

Les champs de composition à plusieurs moments de la simulation sont présentés en Figure 24, et la Figure 25 montre le graphe de la saturation de la zone liquide extérieure au verre (à

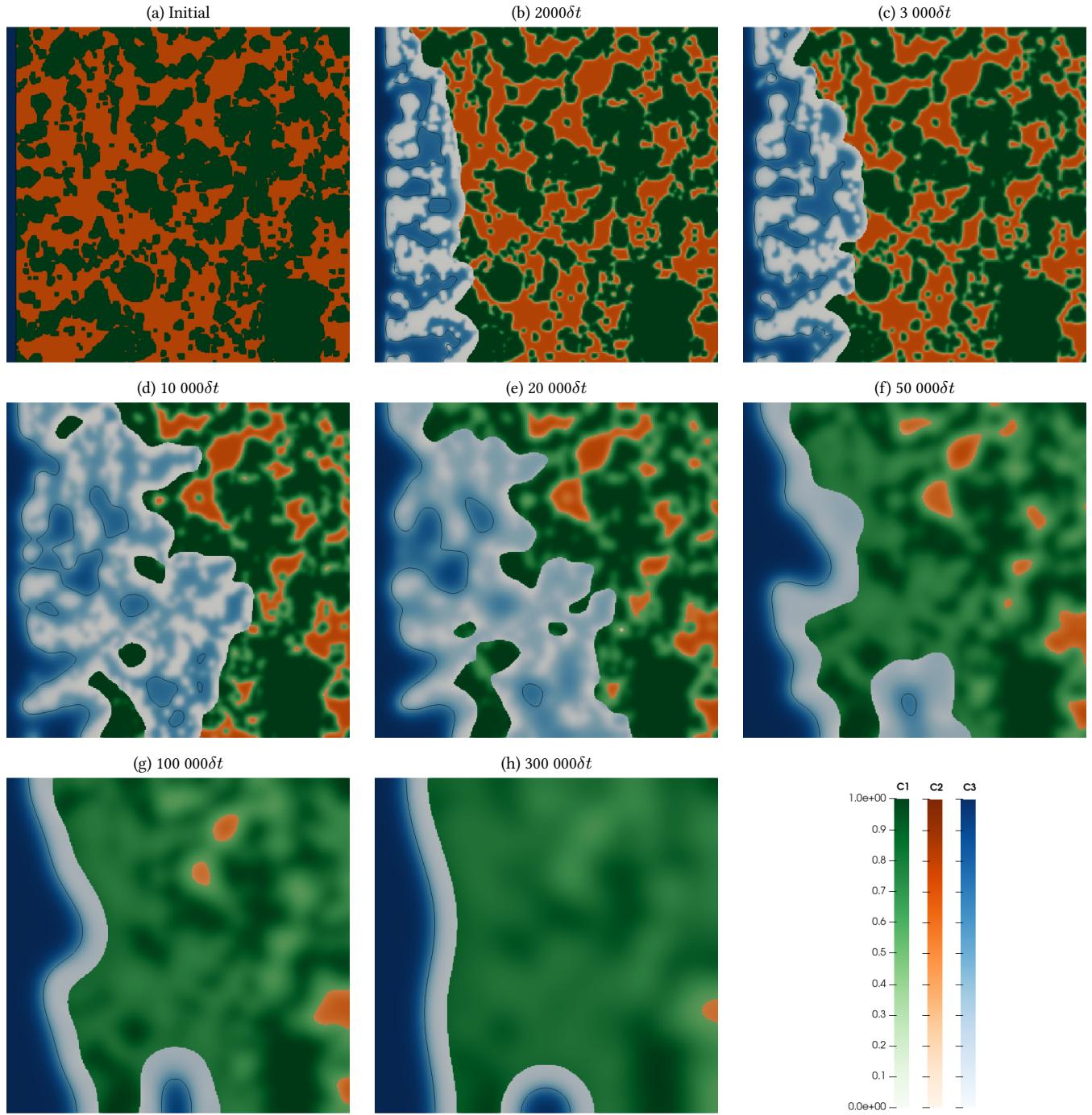


FIGURE 24 – Simulation 2d de l'altération d'un verre non homogène. La zone bleue indique la zone sous influence de la diffusion instantanée dans le liquide, et la teinte dépend de la composition en eau. Dans la phase solide, la couleur indique le composant majoritaire ( $C > 1/2$ ) : vert pour le silicium et rouge pour le bore. Le trait noir correspond à l'interface  $\phi = 1/2$ .

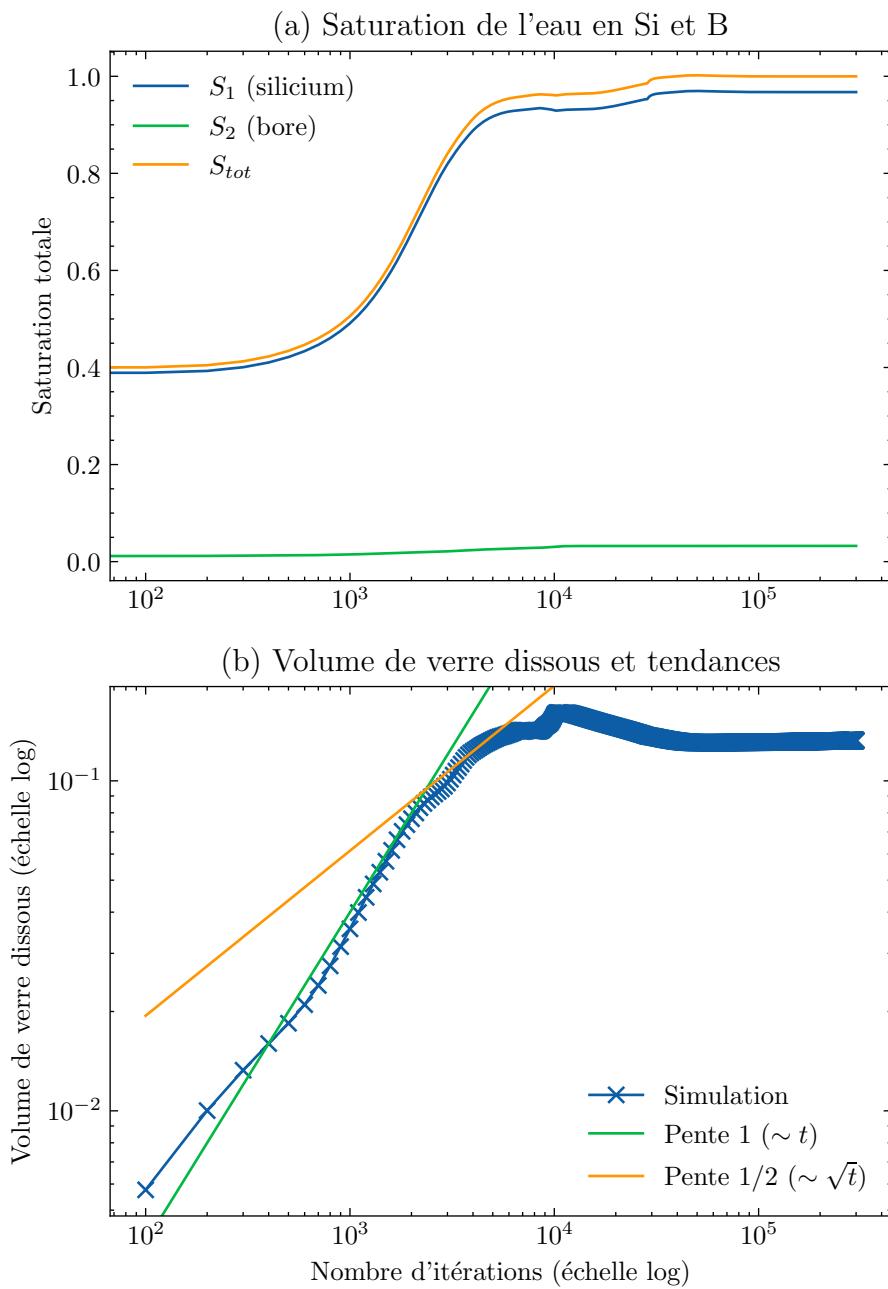


FIGURE 25 – Régimes d’altération d’un verre non-homogène. (a) Saturation de la solution aqueuse en silicium et bore au cours du temps, définies par (156). (b) Volume de verre dissous. L’axe des  $x$  est identique pour les deux graphes.

		Simulation	Référence	Réel
Longueurs	Taille du domaine $L$	<b>1</b>	100nm	<b>100nm</b>
	épaisseur d'interface $W$	<b>0.045</b>		4.5nm
Temps	Pas de temps $\delta t$	<b>1e-8</b>	385 jours	333ms
	Temps total simulé	3e-3		1.15 jours
Diffusion	Diffusion du bore $D_2^s$	<b>1</b>	$3 \times 10^{-22} \text{m}^2/\text{s}$	$3 \times 10^{-22} \text{m}^2/\text{s}$
	Diffusion du silicium $D_1^s$	0.01		$3 \times 10^{-24} \text{m}^2/\text{s}$
Énergie volumique $K$		<b>1</b>	$257 \text{ MJ/m}^3$	$257 \text{ MJ/m}^3$
Tension de surface $\sigma$		0.002	$25.7 \text{ J/m}^2$	<b>51.4 mJ/m<sup>2</sup></b>

TABLE 4 – Adimensionnement des paramètres. En gras, les grandeurs que nous avons choisi de fixer. Les autres grandeurs sont déterminées à partir de celles en gras.

	$C_1$	$C_2$
Eau (phase liquide)	150ppm	89ppm
Verre (riche en silicium)	0.99	0.01
Verre (riche en bore)	0.3	0.7

TABLE 5 – Compositions initiales pour la simulation de l'altération du verre. La phase liquide est initialement partiellement saturée en silicium (environ 40%) et très sous-saturée en bore (la composition ne peut pas être nulle dans le modèle, on initialise donc une composition très faible). Cette composition correspond aux conditions expérimentales de [99].

gauche dans la simulation), ainsi que l'évolution du volume total de verre dissous au cours du temps. La saturation d'un composant  $\alpha$  correspond au rapport des compositions

$$S_\alpha = C_\alpha^l / C_\alpha^{l,0} \quad (156)$$

La saturation totale correspond à la somme des saturations des deux composants  $S_{tot} = S_1 + S_2$ . Le liquide ne peut être à l'équilibre avec le verre que si cette saturation totale vaut 1 (il faut également que les compositions des deux phases forment une conode).

On peut voir sur ces graphes d'évolution plusieurs régimes d'altération qui se dégagent. Dans un premier temps, il y a une phase de dissolution congruente, qui se produit tant que le liquide est fortement sous-saturé. Cette phase correspond aux images (a) → (b) de la Figure 24. Sur la Figure 25 (a), on voit la sous-saturation du liquide jusqu'à l'itération 2000 environ. En 25 (b), on voit que le volume de verre dissous suit une tendance linéaire en temps.

On a ensuite une seconde phase, peu marquée dans cette simulation, durant laquelle l'altération suit une tendance en  $\sqrt{t}$ , que l'on peut voir sur la Figure 25 (b), entre les itérations 3000 et 10000 environ, et qui correspond aux images (c) → (d) de la Figure 24. Durant cette phase, l'altération est dominée par la diffusion de l'eau dans le solide, qui permet de dissoudre des poches de bore plus éloignées.

La phase suivante est dominée par l'effet de la tension de surface, qui va tendre à lisser les interfaces. Les pores vont devenir plus sphériques et l'interface avec l'eau extérieure va devenir plus plane. Ceci cause donc une précipitation de silicium et une diminution du volume dissous. Cette phase correspond aux images (d) → (f) de la Figure 24. Ce phénomène est prédominant entre les itérations 10 000 et 50 000.

Dans la suite de la simulation, cet effet de la tension de surface continue de se produire, conduisant toujours à une précipitation de silicium, mais un autre phénomène est visible simultanément : la diffusion du bore depuis le solide vers le liquide provoque toujours la dissolution du verre. L'augmentation du volume total dissous est cependant très lente à cause de la compétition entre les 2 phénomènes, et n'est pas bien visible sur le graphe. La diminution du silicium en solution n'est pas très visible non plus. Cette phase correspond aux images (g) → (h) de la Figure 24.

Globalement, on peut noter que ces résultats correspondent qualitativement assez bien à ce qui est observé expérimentalement sur l'altération du verre, en particulier les régimes de dissolution d'abord linéaire, puis en racine de  $t$ , puis la fermeture de la porosité par précipitation ([22, 103, 13]). L'allure de la Figure 25-(b) ressemble effectivement à la Figure 4, même si la précipitation est peut-être trop importante.

Cependant, la simulation n'est pas encore très réaliste. Les points à améliorer sont entre autres :

- ~ La topologie initiale du milieu, qui ne correspond pas à un verre réel.
- ~ La taille du domaine et le temps réel simulé doivent être augmentés.
- ~ Il y a un degré de liberté sur certains paramètres du champ de phase. La tension de surface est déterminée par le ratio  $W/\lambda$ , et il est possible de faire varier ces paramètres sans changer les paramètres réels. Ceci influe sur la simulation, avec une sensibilité importante.

On remarque également un point supplémentaire : la tension de surface a été prise à  $50\text{mJ/m}^2$ , en se basant sur la littérature, mais il semble au vu de la simulation que cette tension de surface conduit à une fermeture très rapide de la porosité, ne laissant pas vraiment la place à une couche d'altération poreuse. Nous avons donc réalisé la même simulation en prenant cette fois une tension de surface environ 6 fois plus petite.

## 7.2 Simulation 2D avec tension de surface plus faible

Dans cette section, nous présentons une simulation identique à la précédente, mais avec une tension de surface environ 6 fois plus petite, ce qui est obtenu en réduisant  $W$  et en augmentant  $\lambda$ . Les images du milieu sont fournies en Figure 26 et l'évolution du volume dissous et de la saturation du liquide en Figure 27.

On remarque en premier lieu que cette simulation donne lieu à la formation d'une couche poreuse relativement stable à l'intérieur du verre. La porosité n'est plus intégralement comblée par la précipitation du silicium due à la tension de surface. Ceci nous permet d'obtenir un milieu final qui correspond mieux à ce que l'on attendait.

Ensuite, sur le graphe de l'évolution de la saturation, on remarque que la quantité de silicium qui quitte la solution par précipitation est beaucoup plus importante, ce qui est assez surprenant, vu que cette précipitation est provoquée par la tension de surface. Cependant, la

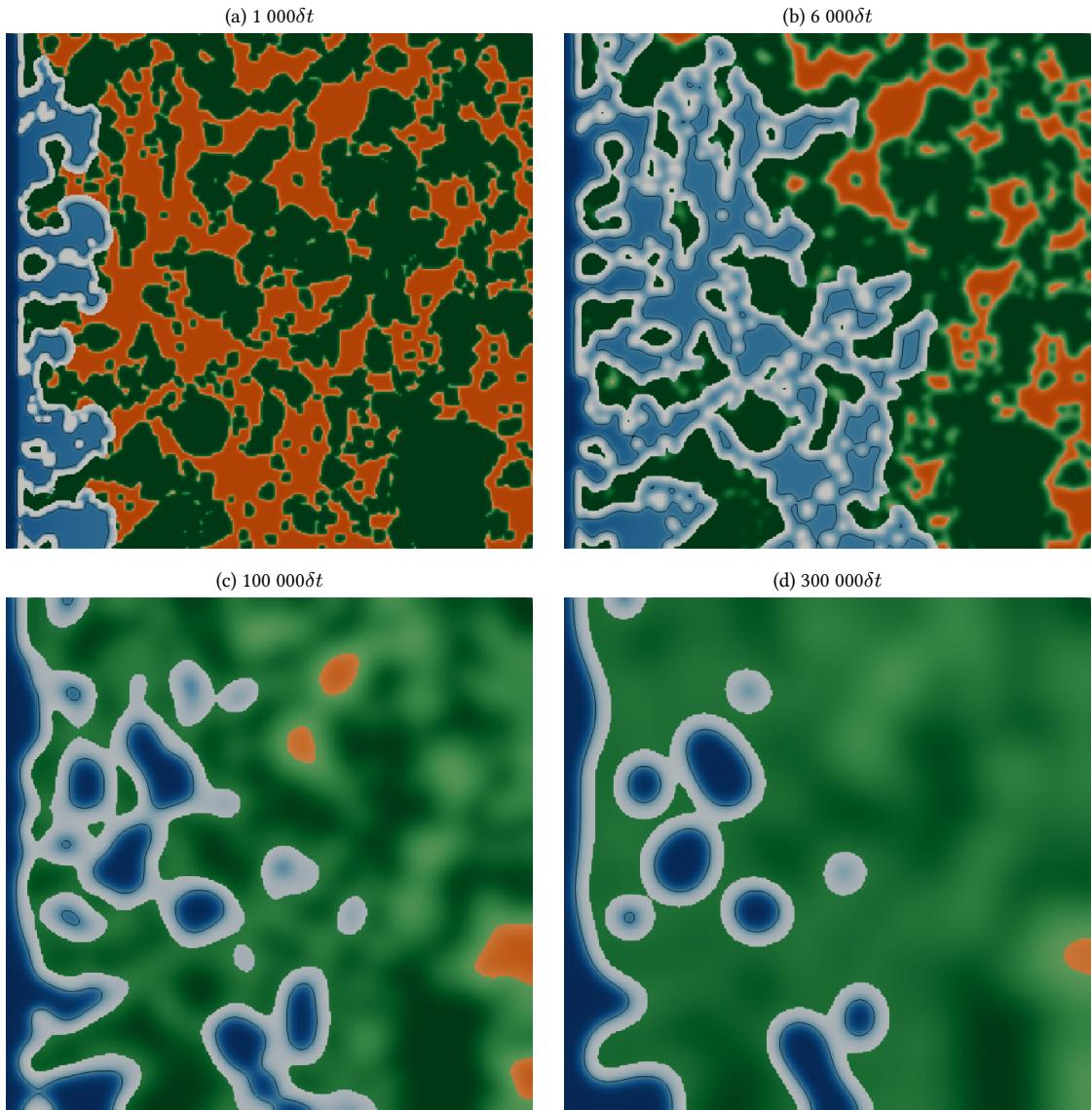


FIGURE 26 – Simulation 2d de l'altération d'un verre non homogène avec tension de surface réduite ( $\sigma \simeq 8.5\text{mJ/m}^2$ ). La zone bleue indique la zone sous influence de la diffusion instantanée dans le liquide, et la teinte dépend de la composition en eau. Dans la phase solide, la couleur indique le composant majoritaire ( $C > 1/2$ ) : vert pour le silicium et rouge pour le bore. Le trait noir correspond à l'interface  $\phi = 1/2$ .

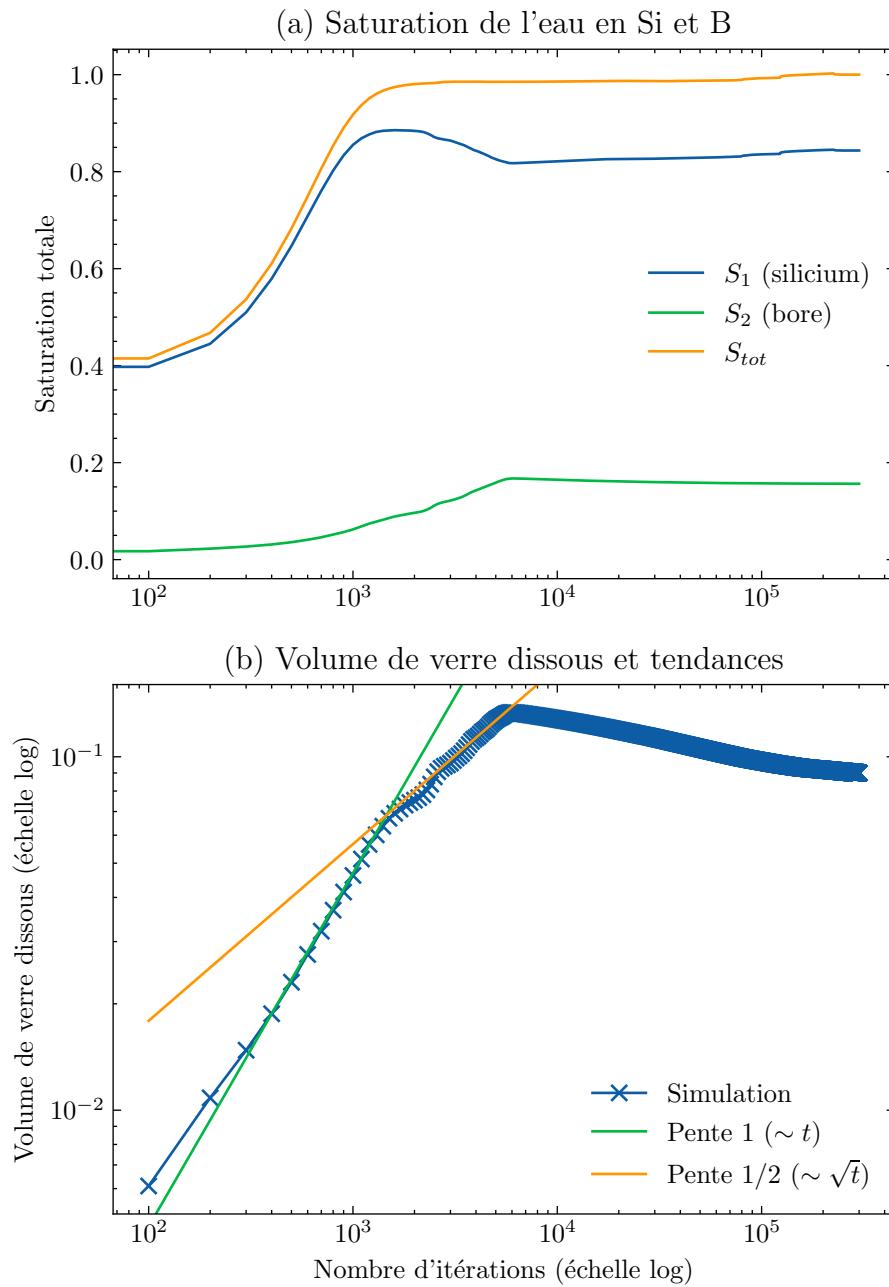


FIGURE 27 – Régimes d’altération d’un verre non-homogène avec tension de surface faible.  
(a) Saturation de la solution aqueuse en silicium et bore au cours du temps, définies par (156).  
(b) Volume de verre dissous. L’axe des  $x$  est identique pour les deux graphes.

vitesse de précipitation est plus faible, ce qui est attendu, et elle continue de se produire pendant plus longtemps, ce qui est normal car les surfaces prennent plus longtemps à s'aplanir.

Sur le graphe 27 (b), on note que la tendance de dissolution en  $\sqrt{t}$  entre les itérations 1000 et 6000 est beaucoup plus marquée que dans la simulation précédente. Ceci est probablement dû au fait que les canaux de liquide formés en profondeur dans le verre se referment moins vite (car la tension de surface est plus faible) ce qui permet à l'eau de continuer à diffuser dans le verre à partir de ces canaux. La dissolution peut donc continuer à se produire pendant plus longtemps avec ce régime.

Dans cette simulation, les paramètres sont plus propices à la dissolution du verre (car le coefficient  $\lambda$  est plus grand, l'évolution de  $\phi$  vers l'équilibre chimique par changement de phase devrait être prédominante dans la simulation). On s'attend donc à ce que la dissolution soit plus importante. On observe effectivement au niveau de la saturation qu'elle augmente plus rapidement au début de la simulation, particulièrement pour le bore.

Cependant, le volume de verre dissous maximal atteint (et celui atteint à la fin de la simulation) est inférieur à celui de la simulation précédente. Le niveau de saturation total de la phase liquide est également plus faible.

Il est difficile de proposer une explication à ces différences par des arguments physiques. On peut toutefois conjecturer que la formation d'une couche poreuse fermée au sein du verre conduit à une diminution de la vitesse d'altération globale. La vérification de cette hypothèse demandera d'effectuer plus de simulations en faisant varier les différents paramètres.

## 7.3 Simulation 3D

Enfin, pour finir cette section sur l'application du modèle à la simulation de l'altération du verre, nous montrons ici quelques résultats de simulation en 3 dimensions. La figure 28 montre l'évolution de l'interface verre-eau au cours du temps dans une simulation en 3 dimensions avec les paramètres de la simulation précédente (section III-7.2).

La taille du domaine est 256x256x236 points, soit environ 15 millions de points au total. La simulation est effectuée sur un nœud de calcul GPU Nvidia A100.

Cette simulation est réalisée sur une durée plus faible, qui ne correspond qu'aux premiers pas de temps lorsque la dissolution est rapide et avant que la porosité ne se referme à cause de la tension de surface. En 3 dimensions, la topologie de la couche poreuse formée est plus riche et peut présenter une structure plus complexe.

On voit que la simulation numérique est déjà possible sur un domaine de taille significative (15 millions de points) avec un unique GPU. Le passage à des simulations multi-GPU, qui sera possible après l'implémentation de la méthode de détermination de composantes connexes décrite en Section III-4.1.5, ainsi que l'utilisation de GPU dernière génération (Nvidia H100 par exemple) permettra des simulations sur des domaines et temps bien plus long. Après validation expérimentale, des résultats quantitatifs à long terme seront alors accessibles.

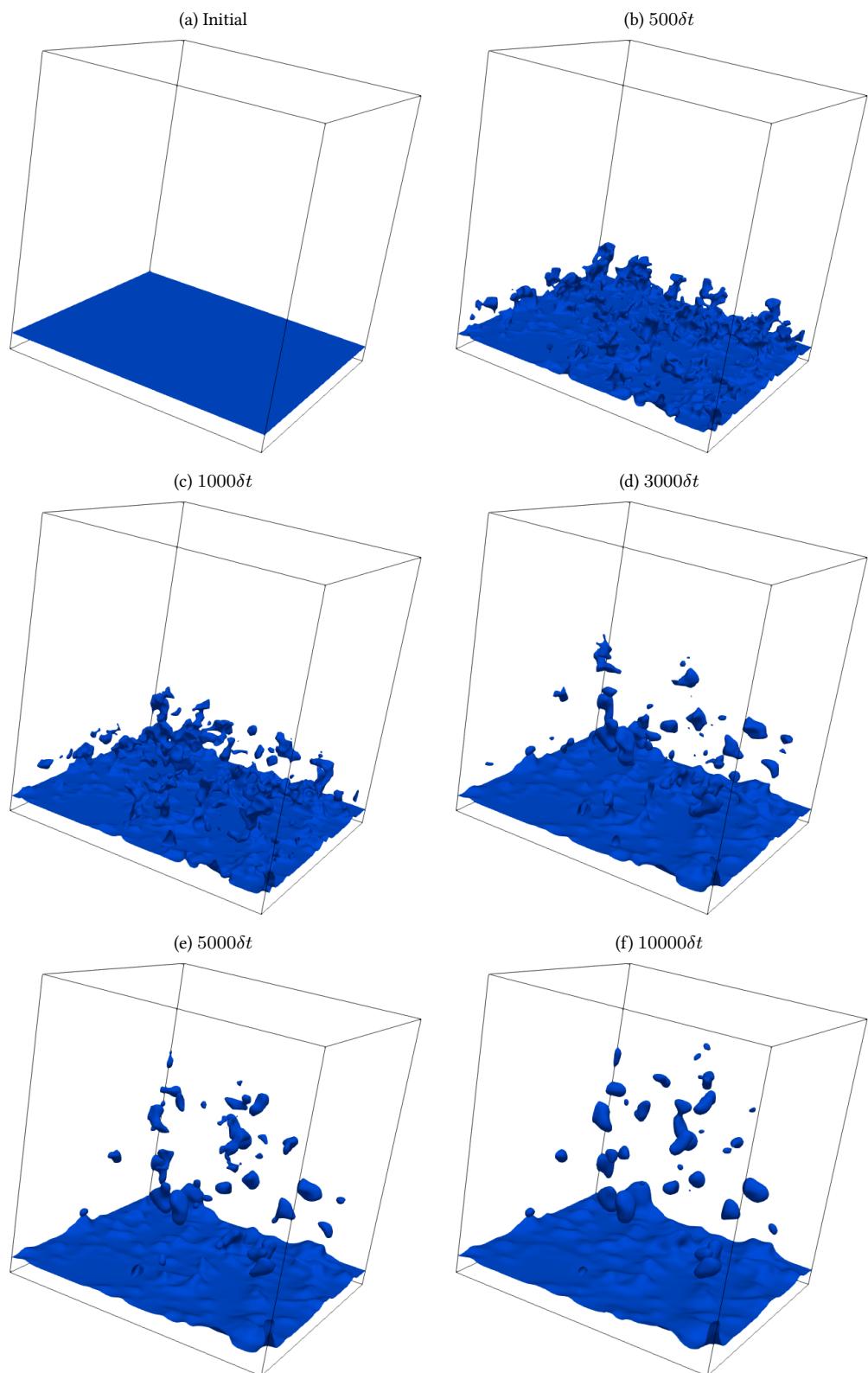


FIGURE 28 – Simulation 3d de la formation du gel d’altération dans le verre.

## 8 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons donc proposé un modèle permettant la simulation de l'altération d'un verre simplifié par l'eau. Ce modèle est basé sur une modélisation par champ de phase d'un système ternaire diphasique, et dont la physique est obtenu par un modèle thermodynamique simplifié du système verre borosilicaté-eau. La résolution numérique de ce modèle par méthode de Boltzmann sur réseau a été détaillé et implémenté dans le code LBM\_SACLAY.

Pour permettre le couplage de la diffusion dans les phases liquide et solide, nous avons proposé et implémenté une méthode originale permettant de prendre en compte un coefficient de diffusion infini dans la phase liquide, ce qui permet d'éliminer la résolution de la diffusion dans la phase liquide et de se concentrer sur la résolution numérique de la diffusion dans le verre.

Cette méthode a ensuite été appliquée à l'altération du verre en considérant des paramètres physiques réalistes issus de la littérature. Ces simulations ont permis de montrer que le modèle est qualitativement cohérent avec la phénoménologie du verre. En particulier, on a pu observer la formation d'une couche poreuse dans le verre, et l'altération suit des régimes proportionnels à  $t$  ou  $t^{1/2}$  à différents stades de la simulation, en accord avec les observations expérimentales.

Le mécanisme de formation du gel observé dans ces simulations correspond à la dissolution des éléments solubles laissant place à la porosité. Le modèle semble donc bien adapté pour étudier le gel d'altération dans les verres de type CJ2 ou ISG présenté au Chapitre I. On observe également une évolution des pores due à la tension de surface, qui se manifeste par la dissolution/représécipitation du silicium. Cela correspond également à ce qui est observé dans les verres CJ2 et ISG [16, 14].

### Perspectives

La prochaine étape sera d'obtenir des résultats quantitatifs applicables à un verre réel. Des validations par comparaisons avec des résultats expérimentaux sont nécessaires. Cette étape doit passer par un travail d'étude de l'impact des paramètres numériques et physique du modèle.

- ~ Paramètres numériques : l'équilibrage entre  $W$  et  $\lambda$  à tension de surface constante et le seuil  $\phi_c$  (dans la détermination des composantes connexes) jouent un rôle important dans la connectivité des pores et leur évolution.
- ~ Paramètres physiques : on a pu voir que la tension de surface joue un rôle très important dans le comportement du modèle. Les conditions liées au domaine de simulation sont également importantes. L'influence de la condition initiale en particulier n'est pas négligeable *a priori*. Elle devra être suffisamment représentative du verre réel. La présence d'un puits de composition aura sans doute également un effet important (prise en compte indirecte de la précipitation de phases secondaires).

De plus, pour les applications réelles comme pour les études paramétriques, il est nécessaire d'améliorer les performances de résolutions. L'optimisation de la détermination de composantes connexes pour architecture à mémoire distribuée (multi GPU en particulier) est donc très importante.

## Références du chapitre

- [13] Stéphane GIN et al. « Aqueous alteration of silicate glass : state of knowledge and perspectives ». In : *npj Materials Degradation* 5.1 (août 2021). ISSN : 2397-2106. DOI : [10.1038/s41529-021-00190-5](https://doi.org/10.1038/s41529-021-00190-5) (cf. p. 21, 22, 24, 117).
- [14] S. GIN et al. « A General Mechanism for Gel Layer Formation on Borosilicate Glass under Aqueous Corrosion ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 124.9 (mars 2020), p. 5132-5144. ISSN : 1932-7447. DOI : [10.1021/acs.jpcc.9b10491](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10491) (cf. p. 22, 24-27, 30, 79, 122, 165).
- [16] Stéphane GIN et al. « Dynamics of self-reorganization explains passivation of silicate glasses ». In : *Nature Communications* 2018 9 : 1 (juin 2018), p. 1-9. ISSN : 2041-1723. DOI : [10.1038/s41467-018-04511-2](https://doi.org/10.1038/s41467-018-04511-2) (cf. p. 22-25, 122).
- [20] Thorsten GEISLER et al. « The mechanism of borosilicate glass corrosion revisited ». In : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 158 (2015), p. 112-129. ISSN : 0016-7037. DOI : [10.1016/j.gca.2015.02.039](https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.02.039) (cf. p. 25, 79).
- [22] John D VIENNA et al. « Current understanding and remaining challenges in modeling long-term degradation of borosilicate nuclear waste glasses ». en. In : *Int. J. Appl. Glass Sci.* 4.4 (déc. 2013), p. 283-294. DOI : [10.1111/ijag.12050](https://doi.org/10.1111/ijag.12050) (cf. p. 25, 94, 117).
- [34] Jean-Marc DELAYE et al. « Advanced Monte Carlo method for simulating glass alteration : Application to aluminoborosilicate glasses ». In : *Journal of the American Ceramic Society* (oct. 2024). ISSN : 1551-2916. DOI : [10.1111/jace.20167](https://doi.org/10.1111/jace.20167) (cf. p. 29, 78).
- [52] Mathis PLAPP. « Unified derivation of phase-field models for alloy solidification from a grand-potential functional ». In : *Physical Review E* 84.3 (3 sept. 2011). DOI : [10.1103/PhysRevE.84.031601](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.84.031601) (cf. p. 47-49, 51, 53, 56, 57, 72, 79, 84, 169, 170).
- [57] Téo BOUTIN, Werner VERDIER et Alain CARTALADE. « Grand-potential-based phase-field model of dissolution/precipitation : Lattice Boltzmann simulations of counter term effect on porous medium ». In : *Computational Materials Science* 207 (2022), p. 111261. ISSN : 0927-0256. DOI : [10.1016/j.commatsci.2022.111261](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111261) (cf. p. 53, 54, 109, 130, 165, 169, 185).
- [70] Timm KRÜGER et al. *The Lattice Boltzmann Method*. Springer International Publishing, 2017. DOI : [10.1007/978-3-319-44649-3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-44649-3) (cf. p. 58, 61, 63, 64, 66, 69, 95, 97, 210).
- [84] Youxue ZHANG, E.M. STOLPER et G.J. WASSERBURG. « Diffusion of a multi-species component and its role in oxygen and water transport in silicates ». In : *Earth and Planetary Science Letters* 103.1-4 (avr. 1991), p. 228-240. ISSN : 0012-821X. DOI : [10.1016/0012-821X\(91\)90163-C](https://doi.org/10.1016/0012-821X(91)90163-C) (cf. p. 78).
- [85] K.M. DAVIS et M. TOMOZAWA. « Water diffusion into silica glass : Structural changes in silica glass and their effect on water solubility and diffusivity ». In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 185.3 (juin 1995), p. 203-220. ISSN : 0022-3093. DOI : [10.1016/0022-3093\(95\)00015-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00015-1) (cf. p. 78).
- [86] Stéphane GIN et al. « Effect of composition on the short-term and long-term dissolution rates of ten borosilicate glasses of increasing complexity from 3 to 30 oxides ». In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 358.18-19 (sept. 2012), p. 2559-2570. ISSN : 0022-3093. DOI : [10.1016/j.jnoncrysol.2012.05.024](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.05.024) (cf. p. 79).
- [87] Sébastien BORDIER. « Modélisation thermodynamique des phases insolubles dans les verres nucléaires : application à la vitrification du molybdène et des produits de fission platinoïdes ». Thèse de doctorat dirigée par Rogez, Jacques et Gossé, Stéphane, Physique et sciences de la matière, Aix-Marseille. Thèse de doct. 2015 (cf. p. 88).
- [88] Laurent CABARET. « Algorithmes d'étiquetage en composantes connexes efficaces pour architectures hautes performances ». Thèse de doctorat dirigée par Lacassagne, Lionel Informatique Université Paris-Saclay (ComUE) 2016. Thèse de doct. École doctorale Sciences et technologies de l'information et de la communication (Orsay, Essonne ; 2015-....), 2016 (cf. p. 98, 99, 102, 103, 105).
- [89] Arthur HENNEQUIN et al. « A new Direct Connected Component Labeling and Analysis Algorithms for GPUs ». In : *2018 Conference on Design and Architectures for Signal and Image Processing (DASIP)*. Porto, Portugal, oct. 2018. DOI : [10.1109/dasip.2018.8596835](https://doi.org/10.1109/dasip.2018.8596835) (cf. p. 105).
- [90] J. IVERSON, C. KAMATH et G. KARYPIS. « Evaluation of connected-component labeling algorithms for distributed-memory systems ». In : *Parallel Computing* 44 (mai 2015), p. 53-68. ISSN : 0167-8191. DOI : [10.1016/j.parco.2015.02.005](https://doi.org/10.1016/j.parco.2015.02.005) (cf. p. 105).
- [91] Cyrus HARRISON, Hank CHILDS et Kelly P. GAITHER. *Data-Parallel Mesh Connected Components Labeling and Analysis*. en. 2011. DOI : [10.2312/EGPGV/EGPGV11/131-140](https://doi.org/10.2312/EGPGV/EGPGV11/131-140) (cf. p. 105).

- [92] R. O. FOURNIER et J. J. ROWE. « The solubility of amorphous silica in water at high temperatures and high pressures ». In : *American Mineralogist* 62.9-10 (oct. 1977), p. 1052-1056. ISSN : 0003-004X. eprint : [https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article-pdf/62/9-10/1052/4204162/am62\\_1052.pdf](https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article-pdf/62/9-10/1052/4204162/am62_1052.pdf) (cf. p. 109).
- [93] Victor KOCHKODAN, Nawaf Bin DARWISH et Nidal HILAL. « The Chemistry of Boron in Water ». In : *Boron Separation Processes*. Elsevier, 2015, p. 35-63. ISBN : 9780444634542. DOI : [10.1016/b978-0-444-63454-2.00002-2](https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63454-2.00002-2) (cf. p. 109).
- [94] Jong Kil PARK et Kun Jai LEE. « Diffusion Coefficients for Aqueous Boric Acid ». In : *Journal of Chemical & Engineering Data* 39.4 (oct. 1994), p. 891-894. ISSN : 1520-5134. DOI : [10.1021/je00016a057](https://doi.org/10.1021/je00016a057) (cf. p. 109).
- [95] Kenneth APPLIN. « The diffusion of dissolved silica in dilute aqueous solution ». In : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51.8 (août 1987), p. 2147-2151. ISSN : 0016-7037. DOI : [10.1016/0016-7037\(87\)90263-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90263-8) (cf. p. 109).
- [96] W. A. LANFORD, C. BURMAN et R. H. DOREMUS. « Diffusion of Water in SiO<sub>2</sub> at Low Temperature ». In : *Advances in Materials Characterization II*. Springer US, 1985, p. 203-208. ISBN : 9781461594390. DOI : [10.1007/978-1-4615-9439-0\\_16](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-9439-0_16) (cf. p. 109).
- [97] Hajimu WAKABAYASHI et Minoru TOMOZAWA. « Diffusion of Water into Silica Glass at Low Temperature ». In : *Journal of the American Ceramic Society* 72.10 (oct. 1989), p. 1850-1855. ISSN : 1551-2916. DOI : [10.1111/j.1151-2916.1989.tb05990.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb05990.x) (cf. p. 109).
- [98] Amreen JAN et al. « Monte Carlo simulation of the corrosion of irradiated simplified nuclear waste glasses ». In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 519 (sept. 2019), p. 119449. DOI : [10.1016/j.jnoncrysol.2019.05.025](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.05.025) (cf. p. 109, 112).
- [99] T. CHAVE et al. « Solid state diffusion during nuclear glass residual alteration in solution ». In : *Journal of Nuclear Materials* 362.2-3 (mai 2007), p. 466-473. ISSN : 0022-3115. DOI : [10.1016/j.jnucmat.2007.01.095](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.01.095) (cf. p. 109, 113, 116).
- [100] Denis STRACHAN et al. « On the dissolution of a borosilicate glass with the use of isotopic tracing – Insights into the mechanism for the long-term dissolution rate ». In : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 318 (fév. 2022), p. 213-229. ISSN : 0016-7037. DOI : [10.1016/j.gca.2021.12.004](https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.12.004) (cf. p. 109).
- [101] M. RÜCKRIEM et al. « Inverse gas chromatography for determining the dispersive surface energy of porous silica ». In : *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 357.1-3 (mars 2010), p. 21-26. ISSN : 0927-7757. DOI : [10.1016/j.colsurfa.2009.12.001](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.12.001) (cf. p. 110).
- [102] M.L. PALASH et al. « Surface energy characterization of different particulate silica gels at infinite dilution ». In : *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 603 (oct. 2020), p. 125209. ISSN : 0927-7757. DOI : [10.1016/j.colsurfa.2020.125209](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125209) (cf. p. 110).
- [103] Stéphane GIN et al. « Nuclear Glass Durability : New Insight into Alteration Layer Properties ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 115.38 (août 2011), p. 18696-18706. ISSN : 1932-7455. DOI : [10.1021/jp205477q](https://doi.org/10.1021/jp205477q) (cf. p. 117).

## CHAPITRE IV

# Instabilités thermodynamiques dans les couples de diffusion ternaires

### *Sommaire du chapitre*

IV-1 Présentation du phénomène d'instabilité . . . . .	126
IV-2 Instabilités dans les solutions analytiques du couple de diffusion . . . . .	130
IV-3 Problème de Stefan à quatre régions . . . . .	135
IV-4 Comparaison avec simulations champ de phase . . . . .	140
IV-5 Application des instabilités à la formation d'un « gel d'altération » . . . . .	151
IV-6 Conclusion du chapitre . . . . .	162
Références du chapitre . . . . .	163

Durant ces travaux de thèse, avant d'introduire la méthode présentée au chapitre précédent (diffusion instantanée dans les composantes connexes), nous nous sommes intéressés à une autre manière de simuler la formation de porosité avec le modèle à champ de phase ternaire. Cette méthode repose sur un phénomène d'instabilité thermodynamique d'interface qui peut se produire dans les systèmes ternaires diphasiques avec transition de phase et transport diffusif. Ce phénomène se produit en particulier lorsqu'il y a des différences de diffusivité entre les composants au sein d'une des phases du système. Cette condition est remplie dans le système verre/eau, ce qui a motivé notre étude approfondie du phénomène.

Dans ce chapitre, nous allons commencer par introduire le phénomène d'instabilité thermodynamique dans un système ternaire diphasique, puis nous analyserons le phénomène en nous intéressant aux modèles à interface nette, pour lesquels il est possible d'obtenir des solutions analytiques. Dans la Section IV-2, nous nous intéresserons au problème de Stefan standard, et nous mettrons en évidence les solutions analytiques instables en utilisant l'aspect énergétique du modèle. Dans la Section IV-3, nous étudierons un problème de Stefan étendu à 4 phases.

Enfin, dans la Section IV-4, nous montrerons des comparaisons entre résultats théoriques et simulations champ de phase utilisant le modèle du chapitre précédent (sans la diffusion instantanée). La Section IV-5 présentera une application de ces instabilités à la formation d'un milieu poreux, notre objectif principal dans ces travaux de thèse.

# 1 Présentation du phénomène d'instabilité

Pour introduire le phénomène d'instabilité thermodynamique des couples de diffusion ternaires, nous allons commencer par proposer en Section IV-1.1 une explication qualitative des causes de ces instabilités, qui constituera également une « recette de cuisine » permettant de créer ou repérer des situations propices à ces instabilités. Ensuite, nous parlerons en Section IV-1.3 de la bibliographie existante sur le sujet, qui reste relativement limitée.

## 1.1 Explication qualitative du phénomène

Dans cette section, nous allons proposer une explication qualitative du phénomène d'instabilité d'interfaces dans les couples de diffusion ternaire. Cette explication permet de comprendre les conditions basiques sous lesquelles ces instabilités peuvent se produire et nous servira également à faire le lien avec la simulation de la formation du gel d'altération dans les verres de stockage.

Cette explication est illustrée en Figure 29, qui représente un diagramme de phase ternaire arbitraire avec le tracé (en pointillé) d'un profil de composition dans un couple de diffusion.

L'instabilité d'interface est liée au fait que le profil de composition entre localement dans la zone centrale du diagramme de phase, qui correspond à la zone de coexistence des deux phases. Lorsque qu'une des deux phases se retrouve constituée par une composition dans cette zone, elle devient thermodynamiquement instable, ce qui conduit soit à une situation de métastabilité (la phase ne change pas malgré son excès d'énergie), soit à la nucléation de l'autre phase localement. La Figure 29 présente ce cas de figure, avec un profil de composition qui entre dans la lacune de miscibilité. Ceci est dû à l'interaction entre plusieurs conditions :

- ~ Tout d'abord, il faut que le point A (composition initiale de la phase 0) soit assez proche de la frontière du domaine de stabilité de la phase 0. On est bien dans cette condition dans cet exemple.
- ~ Ensuite, on veut que le profil de composition dans la phase 0 prenne cette forme en angle, dont le coin se trouve dans la zone d'instabilité. Pour cela, il faut respecter 2 conditions :
  - ~ On veut que la composition du point C soit assez éloignée du point A, pour laisser suffisamment de place au profil de composition. Pour cela, il faut que le point E (composition initiale de la phase 1) soit assez éloignée du point A. Ceci nécessite généralement qu'il se trouve dans le coin du domaine de la phase 1, proche de l'interface, avec un composant dominant différent du point A. Ensuite, il faut également que les coefficients de diffusion dans la phase 1 soient comparables (ou supérieur) à ceux de la phase 0, ce qui permet « d'attirer » l'interface (segment CD) vers le point E.
  - ~ Ensuite, pour obtenir la forme du profil de composition ABC dans la phase 0, on a des conditions sur les coefficients de diffusion dans la phase 0. Dans ce profil, le segment AB correspond à ce qui se passe loin de l'interface et le segment BC à ce qui se passe proche de l'interface. On voit que sur le segment AB, loin de l'interface, seule la composition  $C_1$  évolue. Ceci signifie que le profil de diffusion de  $C_1$  est plus étendu (que celui de  $C_2$ ), ce qui implique que le coefficient de diffusion  $D_1^{\Phi=0}$  est très grand devant  $D_2^{\Phi=0}$ . Quand on s'approche de l'interface, on commence à entrer

dans le profil de diffusion de  $C_2$  et la composition du profil se dirige alors vers le point C.

Dans cet exemple, on a utilisé les coefficients de diffusion pour forcer un profil de composition avec une instabilité dans la phase 0, liée à une sursaturation en composant 1 proche de l'interface, qui est due à l'évacuation excessive de  $C_1$  à cause de son coefficient de diffusion élevé. Il est bien sûr possible d'obtenir des instabilités dans l'autre phase, ou liées à l'autre composant en déplaçant les points « pivots » du profil et en adaptant les conditions sur les coefficients de diffusion.

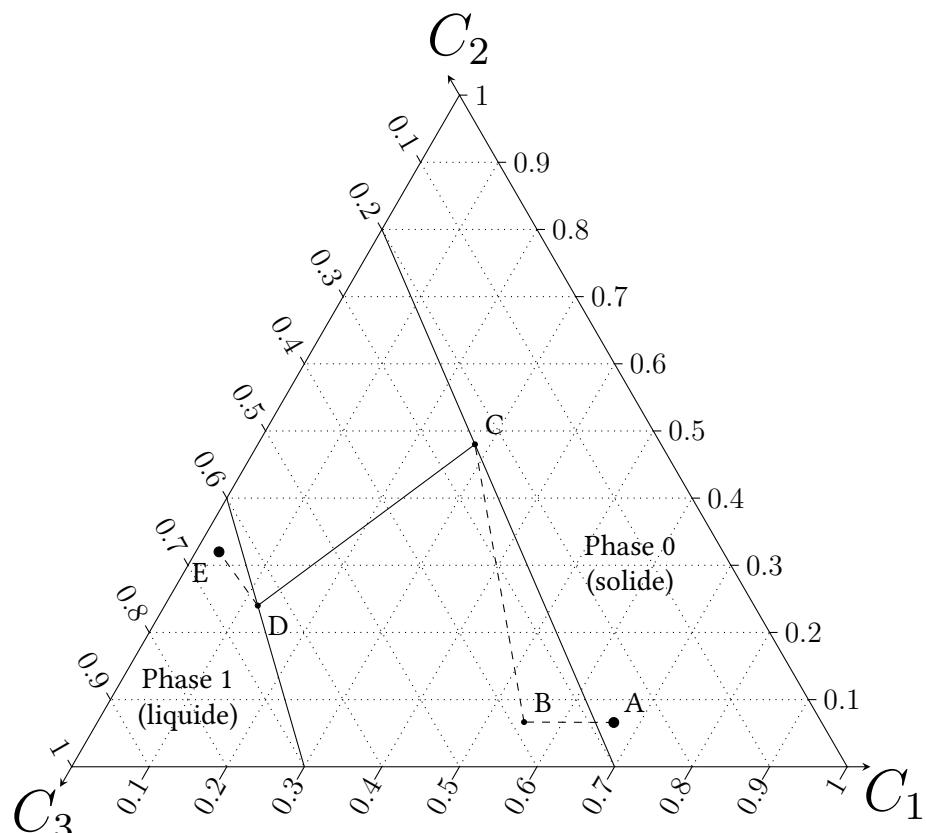


FIGURE 29 – Exemple de diagramme de phase avec un profil de composition pour un couple de diffusion instable (en pointillé). Les points A et E correspondent aux compositions initiales dans le couple de diffusion, les points C et D aux compositions à l'interface. Le segment CD correspond au saut de composition à l'interface. Ce profil de composition sert à illustrer la Section IV-1.1.

Pour expliquer notre motivation à étudier ce sujet, nous allons maintenant faire le lien entre ces instabilités et la formation du gel d'altération dans les verres, de manière purement qualitative. Des applications quantitatives sont présentées en Section IV-5.

On considère pour cela que la phase 0 représente un verre composé de silicium ( $C_1$ ) et de bore ( $C_2$ ). Le verre de stockage contient autour de 30% de bore, on se trouve donc dans le coin inférieur droit du diagramme. La phase 1 correspond à la phase aqueuse dans laquelle le verre se dissout. Initialement, cette phase est de l'eau pure ou avec une faible concentration de

silicium. La solubilité du bore étant supérieure à celle du silicium, la composition de la solution en bore ( $C_2$ ) va augmenter.

Dans la phase aqueuse, les coefficients de diffusion sont considérablement plus grand que dans la phase solide, ce qui s'écrit  $D_\alpha^l \gg D_\beta^s \quad \forall \alpha, \beta \in \{1, 2\}$ . De plus, dans le verre, le bore a une mobilité plus élevée, majoritairement due à la diffusion d'eau dans le verre et à son activité plus élevée que celle du silicium. On a alors  $D_2^s \gg D_1^s$ . Les conditions qualitatives pour avoir un phénomène d'instabilité d'interface sont remplies. On aura dans ce cas une sous-saturation en  $C_2$  (bore) dans la phase solide, qui va conduire à la nucléation de pores aqueux au sein du verre.

## 1.2 Remarque sur l'évolution des potentiels thermodynamiques

Dans notre modélisation d'un système ternaire diphasique, l'évolution est déterminée par deux mécanismes simultanés :

- ❖ Le changement de phase qui tend à minimiser le potentiel thermodynamique  $\Omega$  (grand-potentiel).
- ❖ La diffusion des deux composants, qui tend à minimiser l'énergie libre  $\mathcal{F}$ .

Ce dernier point concernant la minimisation de la fonctionnelle d'énergie libre dans le modèle grand-potentiel n'a pas été abordé explicitement jusqu'à maintenant. On peut remarquer que l'équation (51) (ou les équations (108) dans le modèle ternaire) correspond en fait à une équation de type Cahn-Hilliard sur la composition, dans laquelle la fonctionnelle d'énergie minimisée est l'énergie libre  $\mathcal{F}$  (car  $\mu \sim \delta \mathcal{F} / \delta C$ ). Cette équation décrit donc une évolution du champ de composition qui minimise la fonctionnelle d'énergie libre  $\mathcal{F}$ .

On s'attend à voir ces potentiels thermodynamiques diminuer avec le temps lors des simulations champ de phase avec le modèle (129a-129e). Cependant, dans une situation propice aux instabilités telle que décrite précédemment, les fortes différences entre les coefficients de diffusion vont limiter la vitesse du changement de phase (qui est asservie au coefficient de diffusion le plus faible), alors que certaines compositions évolueront très rapidement, d'une manière qui ne va pas nécessairement dans le sens de la minimisation de  $\Omega$ .

On aura donc une compétition entre la diminution de ces potentiels thermodynamiques, et sous certaines conditions, on pourra avoir une augmentation de l'un des deux (en particulier de  $\Omega$ ). Des solutions analytiques dans lesquelles le grand-potentiel  $\Omega$  augmente seront présentées dans la suite. Ce comportement se retrouve également dans des simulations du modèle à champ de phase.

## 1.3 Bibliographie

La première source faisant référence à ces instabilités est issue des travaux de KIRKALDY et FEDAK [104] en 1962, issus de la thèse de Fedak. Les solutions analytiques pour des couples de diffusion ternaire ont été préalablement déterminées par KIRKALDY [105], ce qui leur a permis de prévoir la possibilité d'un couple de diffusion instable, c'est-à-dire tel que celui

présenté en Figure 29. Dans ces travaux, KIRKALDY et FEDAK [104] conjecturent que ces instabilités conduiraient à un développement non-planaire de l'interface. Ils cherchent ensuite des exemples expérimentaux de ces instabilités, en observant l'évolution de la morphologie de l'interface.

Par la suite, les travaux de thèse de COATES [106] en 1970 décrivent plus précisément les cas d'apparition du phénomène et montrent un exemple expérimental de couple de diffusion instable avec le système Cuivre-Zinc-Nickel. Les résultats permettent de montrer que les cas de solutions analytiques instables coïncident bien avec une croissance non plane de l'interface (initialement plane), et que la longueur caractéristique des perturbations croît en  $\sqrt{t}$ . Ces travaux de thèse sont publiés dans les articles [107, 108, 109].

Le sujet n'est ensuite plus étudié avant les travaux de Maugis et al. [110, 111], qui montrent que les cas d'instabilité correspondent à l'existence de multiples solutions analytiques (jusqu'à 3) au problème de Stefan ternaire. Ils s'intéressent donc à relier l'instabilité et le nombre de solutions analytiques selon les différents paramètres, et à déterminer un critère qui permettrait de distinguer la solution analytique qui sera choisie de manière spontanée. Ils n'obtiennent cependant pas de résultat définitif.

Peu de temps après, BOETTINGER et al. [112] en 2000 étudient la question sous un nouvel angle, en proposant que la zone en sursaturation du profil de composition puisse provoquer la nucléation d'une phase loin de l'interface. Pour éclairer cette possibilité, ils calculent les solutions analytiques d'un problème de Stefan à 4 phases, qui correspondrait à l'état du système après nucléation. L'expression de ces solutions analytiques n'est pas fournie. Leurs travaux indiquent l'existence d'une unique solution analytique au problème à 4 phases lorsque les 3 solutions analytiques du problème de Stefan standard (à 2 phases) sont virtuelles, c'est-à-dire avec une zone sursaturée.

Le problème de Stefan est utilisé comme cas test de validation analytique dans de nombreux travaux utilisant des méthodes à champ de phase, mais il faut attendre HEULENS, BLANPAIN et MOELANS [113] en 2011 pour que des chercheurs s'intéressent à la simulation par méthode à champ de phase de ces couples de diffusion instables. Leur travaux s'intéressent à la nucléation d'une phase loin de l'interface initiale dans une simulation 1D par champ de phase d'un couple de diffusion instable, avec un modèle à champ de phase basé sur l'équation d'Allen-Cahn et un modèle d'énergie libre quadratique. La résolution utilise une méthode de type KKS [55], décrite dans le Chapitre II. Ils montrent dans ces travaux que l'évolution naturelle du modèle à champ de phase conduit à une dissipation maximale de l'énergie libre, et qu'elle peut conduire à l'apparition de 2 interfaces supplémentaires par nucléation, tel que dans les solutions analytiques de BOETTINGER et al. [112]. Un autre résultat notable est que ce phénomène de nucléation n'est observé que lorsque la tension de surface  $\sigma$  est inférieure à un certain seuil dépendant linéairement de la constante d'énergie  $K$  (qui correspond à la dérivée seconde de l'énergie libre dans leur modèle quadratique). Pour notre modèle, cette constante est introduite dans l'équation 112.

Les travaux les plus récents s'intéressant à ces instabilités sont ceux de HOYT [114] en 2020, qui propose une analyse de type Mullins-Sekerka ([115]) pour prendre en compte la tension de surface dans l'instabilité des solutions analytiques.

## 2 Instabilités dans les solutions analytiques du couple de diffusion

Dans cette section, nous allons étudier les instabilités d'interfaces via la résolution analytique d'un problème de Stefan compositionnel ternaire. Ces résultats sont connus depuis [111], et les calculs détaillés sont fournis en Annexe C. Les Sections IV-2.1 et IV-2.2 introduisent le problème de Stefan et sa résolution analytique. La Section IV-2.3 présente un résultat supplémentaire, lié au cadre thermodynamique de notre modèle : le calcul de la variation d'énergie dans la solution analytique. Enfin, la Section IV-2.4 introduit un exemple de problème de Stefan avec instabilité d'interface, qui sera utilisé dans tout ce chapitre pour illustrer les résultats.

### 2.1 Problème de Stefan

Dans le problème de Stefan, on s'intéresse à un système unidimensionnel de longueur infinie, séparée en deux domaines par une interface. Le système est décrit par des champs de grandeurs intensives locales, qui varient en temps et en espace. L'évolution du système se fait par deux phénomènes : la diffusion des champs et le déplacement de l'interface entre les domaines. Des conditions aux limites à l'interface permettent de coupler ces deux phénomènes. Des conditions aux limites de types Dirichlet sont également imposées aux deux extrémités du domaine à l'infini.

Il s'agit d'un problème standard, avec des solutions analytiques connues pour des cas variés (thermique, composition, avec ou sans advection...). Les problèmes de Stefan sont souvent utilisés pour valider analytiquement des modélisations ou méthodes numériques appliquées à la diffusion ou au changement de phase. De nombreuses variantes accompagnées de leurs solutions analytiques peuvent être trouvées dans [116, 117]. Les solutions du problème de Stefan sont également utilisées en expérimental, pour déterminer des coefficients de diffusion. Les solutions analytiques peuvent être ajustés sur des mesures expérimentales obtenues dans différentes conditions opératoires (profil de composition, gradient de composition à l'interface, etc.) pour retrouver les coefficients de diffusion.

Dans notre cas, nous nous intéressons à un problème de Stefan compositionnel ternaire, qui était initialement utilisé pour valider la résolution numérique de nos équations champ de phase (comme dans [57] par exemple). Pour ce chapitre, l'intérêt du problème de Stefan se trouve ailleurs : les instabilités des couples de diffusion ternaire peuvent être retrouvées dans les solutions analytiques du problème de Stefan.

Dans le cas du problème de Stefan compositionnel, nous représentons le système par des champs de compositions locales. La différence majeure avec le problème de Stefan classique (tel que présenté dans [117]), qui s'intéresse à la température, est que les compositions présentent une discontinuité à l'interface. Ce système est représenté en Fig. 30.

Dans notre cas, plus spécifiquement, nous nous intéressons à un système ternaire, avec trois compositions  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$ . Ces compositions vérifient  $\sum C_\alpha = 1$ , il n'est donc nécessaire de modéliser l'évolution que de deux d'entre elles, qui suivent les équations de diffusion (157a). À l'état initial, ces champs de composition sont constants spatialement, avec des valeurs fixées

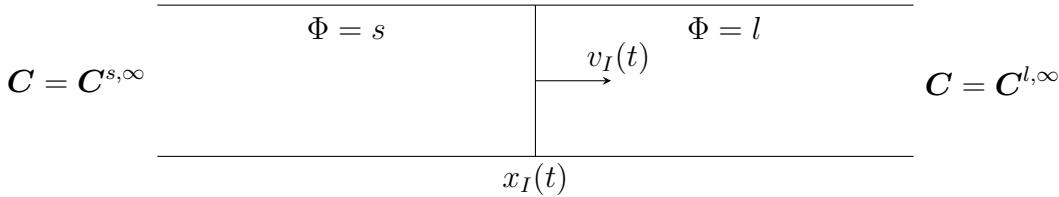


FIGURE 30 – Schéma du problème de Stefan compositionnel.

dans chaque phase. Trois conditions limites sont imposées à l'interface : la continuité du potentiel chimique (157b), l'équilibre chimique (157c) et la condition de Stefan (157d), qui correspond à l'équilibre des flux de composition traversant l'interface.

Le système d'équation complet prend la forme

$$\partial_t C_\alpha^\Phi = \nabla \cdot [D_\alpha^\Phi \nabla C_\alpha^\Phi] \quad \text{dans chaque phase } \Phi = s, l \quad (157a)$$

$$\mu_\alpha^s = \mu_\alpha^l = \mu_\alpha^{co} \quad \text{à l'interface} \quad (157b)$$

$$\omega^l(\mu_1^{co}, \mu_2^{co}) = \omega^s(\mu_1^{co}, \mu_2^{co}) \quad \text{à l'interface} \quad (157c)$$

$$\frac{\partial x_I}{\partial t} (C_\alpha^l - C_\alpha^s) = - (D_\alpha^l \nabla_n C_\alpha^l - D_\alpha^s \nabla_n C_\alpha^s) \quad \text{à l'interface} \quad (157d)$$

$$C_\alpha^\Phi = C_\alpha^{\Phi, \infty} \quad \text{à l'infini dans chaque phase} \quad (157e)$$

Les conditions à l'interface sont définies en utilisant le potentiel chimique et le grand-potentiel qui permettent d'exprimer l'équilibre chimique plus simplement. En pratique, les équations (157b) et (157c) sont équivalentes à la construction de tangente commune. Les densités de grand-potentiel  $\omega^s$  et  $\omega^l$  sont celles définies en Section III-2.3, équation (114). De même, les potentiels chimiques sont liés aux compositions par les relations (113). Sachant cela, les conditions (157b) et (157c) conduisent à des valeurs de compositions constantes à l'interface, que nous noterons

$$C_\alpha^\Phi(x_I) = C_\alpha^\Phi(\mu_\alpha^{co}) = C_\alpha^{\Phi, co} \quad (158)$$

où l'exposant  $\cdot^{co}$  indique une grandeur « de coexistence », c'est-à-dire qui respecte l'équation d'équilibre thermodynamique (157c).

La condition à l'infini (157e) correspond aux valeurs en  $x = -\infty$  pour  $\Phi = s$  et en  $x = +\infty$  pour  $\Phi = l$ . On lit donc  $C_\alpha^s(x = -\infty) = C_\alpha^{s, \infty}$  et  $C_\alpha^l(x = +\infty) = C_\alpha^{l, \infty}$ .

Comme discuté en Section II-1.3, le modèle champ de phase à grand-potentiel peut effectivement approcher ce système d'équation dans le cas asymptotique  $W \rightarrow 0$ . Par rapport aux équations (53a-53c), la seule différence est que le coefficient  $\beta$  doit être nul, ce qui est possible en choisissant des valeurs appropriées de  $M_\phi$  et  $\lambda$ . On note que l'équation de diffusion selon les gradients de potentiel chimique (108) se réduit à une loi de Fick dans les deux phases lorsque l'interface diffuse disparaît.

## 2.2 Résolution analytique

Pour la résolution analytique de ces équations, on utilise la forme classique des solutions aux équations de diffusion en 1D linéaire, c'est-à-dire un profil en  $\text{erfc}(x/\sqrt{Dt})$ , qui s'étale au

cours du temps (avec un coefficient de diffusion  $D$ ). Le profil est ensuite déterminé en utilisant les conditions limites, c'est-à-dire  $C_\alpha^\Phi = C_\alpha^{\Phi,co}$  en  $x_I$  et  $C_\alpha^\Phi = C_\alpha^{\Phi,\infty}$  à l'infini. Le calcul de la solution analytique est présenté en Annexe C-1.2.

Le profil de composition obtenu s'écrit

$$C_\alpha^\Phi = C_\alpha^{\Phi,\infty} + (C_\alpha^{\Phi,co} - C_\alpha^{\Phi,\infty}) \frac{\operatorname{erfc}\left(s_\Phi\theta/2\sqrt{D_\alpha^\Phi}\right)}{\operatorname{erfc}\left(s_\Phi\theta_I/\sqrt{D_\alpha^\Phi}\right)} \quad (159)$$

où  $\lambda$  est la coordonnée réduite  $\theta = x/\sqrt{t}$  et  $\theta_I = x_I(t)/\sqrt{t}$ , et  $s_\Phi$  prend la valeur  $-1$  dans le solide et  $1$  dans le liquide, les fonctions erfc devant être renversées selon le côté de l'interface pour que la limite à l'infini soit  $0$ . On peut également le définir par  $s_\Phi = \delta_{\Phi,l} - \delta_{\Phi,s}$ ,  $\delta$  étant le symbole de Kronecker ( $\delta_{i,j} = 1$  si  $i = j$ ,  $0$  si  $i \neq j$ ).

Il est important pour la suite de noter que les solutions analytiques de ce système d'équations sont complètement constantes en fonction de la coordonnée réduite  $\theta$ . Elles pourront donc être comparées facilement à des simulations numériques indépendamment du temps de simulation en traçant les profils en fonction de  $x/\sqrt{t}$ .

On montre également que la coordonnée réduite de l'interface  $\theta_I$  est une constante que l'on nomme  $\xi$ , ce qui nous donne la position de l'interface au cours du temps

$$x_I(t) = \xi\sqrt{t} \quad (160)$$

Les compositions d'interface  $C_\alpha^{\Phi,co}$  sont ensuite réécrites avec (124a-124d)<sup>1</sup> et on obtient finalement les équations suivantes en fonction des inconnues  $\zeta$  et  $\xi$

$$\xi \left( C_1^{l,0} - C_1^{s,0} \right) \zeta = \left[ \zeta C_1^{l,0} - C_1^{l,\infty} \right] u_1^l(\xi) + \left[ \zeta C_1^{s,0} - C_1^{s,\infty} \right] u_1^s(\xi) \quad (161a)$$

$$\xi \left( C_2^{l,0} - C_2^{s,0} \right) (1 - \zeta) = \left[ (1 - \zeta) C_2^{l,0} - C_2^{\infty} \right] u_A^l(\xi) + \left[ (1 - \zeta) C_2^{s,0} - C_2^{s,\infty} \right] u_2^s(\xi) \quad (161b)$$

où les fonctions  $u_\alpha^\Phi$  sont introduites pour simplifier les notations, et sont définies en annexe par (270). Le paramètre  $\zeta$  correspond à la paramétrisation du diagramme de phase introduite par les équations (124a-124d). La résolution de ce système d'équations fortement non-linéaire peut ensuite être réalisée numériquement, par des méthodes de type Newton-Raphson ou dichotomie.

Dû à sa non-linéarité, ce système peut présenter de multiples racines. C'est cette propriété qui donne lieu aux instabilités thermodynamiques d'interface que nous souhaitons étudier. Nous allons présenter un cas de ce type plus tard, dans la Section IV-2.4.

## 2.3 Quantification de la variation d'énergie totale

Comme l'a montré [111], les situations d'instabilités thermodynamiques coïncident avec l'existence de solutions multiples pour le couple de diffusion. De ce fait, la question se pose

1. On rappelle les notations  $C_\alpha^{\Phi,0}$  qui désignent les compositions limites des frontières du diagramme de phase (compositions de saturation dans les systèmes à deux composants dégénérés).

de savoir quelle solution analytique sera suivie préférentiellement par le système. La référence [109] conjecture pour que la solution suivie sera celle avec la vitesse d'interface la plus élevée. Cependant, un critère plus naturel pourrait être l'évolution des potentiels thermodynamiques, qui tendent à être minimisés par l'évolution naturelle. Nous nous sommes alors intéressés à quantifier les variations de ces potentiels thermodynamiques dans les solutions analytiques du couple de diffusion.

Dans notre système, deux potentiels thermodynamiques interviennent : le grand-potentiel  $\Omega$  et l'énergie libre  $F$ . La minimisation de ces deux potentiels intervient dans notre modèle (voir Section IV-1.2), il sera donc utile de connaître leur évolution dans les solutions analytiques. Dans le couple de diffusion, ces potentiels se calculent par

$$\Omega(t) = \int_{-\infty}^{x_I(t)} \omega^s(x) dx + \int_{x_I(t)}^{\infty} \omega^l(x) dx \quad (162a)$$

$$F(t) = \int_{-\infty}^{x_I(t)} f^s(x) dx + \int_{x_I(t)}^{\infty} f^l(x) dx \quad (162b)$$

Cependant, le domaine étant infini, on remarque que ces intégrales ne convergent pas (et divergent même grossièrement). Pour obtenir des intégrales convergentes, on utilisera donc plutôt la différence d'énergie par rapport à l'énergie initiale

$$\begin{aligned} \Delta\Omega &= \Omega(t) - \Omega(0) \\ &= \int_{-\infty}^{x_I(t)} \omega^s(x) dx + \int_{x_I(t)}^{\infty} \omega^l(x) dx - \int_{-\infty}^0 \omega^{s,\infty} dx - \int_0^{\infty} \omega^{l,\infty} dx \\ &= \int_{-\infty}^{x_I(t)} [\omega^s(x) - \omega^{s,\infty}] dx + \int_{x_I(t)}^{\infty} [\omega^l(x) - \omega^{l,\infty}] dx - \int_{x_I(t)}^0 \omega^{s,\infty} dx - \int_0^{x_I(t)} \omega^{l,\infty} dx \\ &= \int_{-\infty}^{x_I(t)} [\omega^s(x) - \omega^{s,\infty}] dx + \int_{x_I(t)}^{\infty} [\omega^l(x) - \omega^{l,\infty}] dx - x_I(t) [\omega^{l,\infty} - \omega^{s,\infty}] \end{aligned}$$

On remarque ensuite que l'auto-similitude des solutions permet de réécrire ces intégrales avec le changement de variable  $\lambda = x/\sqrt{t}$  sous la forme

$$\Delta\Omega = \sqrt{t} \left\{ \int_{-\infty}^{\xi} [\omega^s(\theta) - \omega^{s,\infty}] d\theta + \int_{\xi}^{\infty} [\omega^l(\theta) - \omega^{l,\infty}] d\theta - \xi [\omega^{l,\infty} - \omega^{s,\infty}] \right\}$$

dans laquelle le terme en facteur de  $\sqrt{t}$  est constant.

On peut effectuer le même raisonnement pour l'énergie libre  $F$  et on obtient ainsi les variations des potentiels thermodynamiques sous la forme

$$\Delta\Omega(t) = \Xi_{\Omega}\sqrt{t} \quad (163)$$

$$\Delta F(t) = \Xi_F\sqrt{t} \quad (164)$$

On va ensuite chercher à calculer ces constantes  $\Xi_{\Omega}$  et  $\Xi_F$ .

Dans notre cas, nous avons modélisé la thermodynamique du système par un modèle de solution diluée. Sous ces conditions, le calcul analytique de  $\Xi_{\Omega}$  est possible. Ce calcul est présenté dans l'annexe C-1.3. Le résultat obtenu est

$$\Xi_{\Omega} = -\xi\Delta\varepsilon_3 \quad (165)$$

On remarque que la diminution du grand-potentiel n'est possible que pour un seul sens de déplacement de l'interface, contraint par les paramètres  $\varepsilon_3^\Phi$  des énergies libres. Les multiples solutions analytiques de couple de diffusion présentent généralement des sens de déplacement de l'interface différents, certaines de ces solutions conduiront donc à l'augmentation de  $\Omega$ .

Pour ce qui est du calcul de  $\Xi_F$ , il n'est pas possible de le réaliser analytiquement, car il fait apparaître des intégrales de  $\ln(\text{erfc})$ . On se contentera d'un calcul numérique, réalisé après la détermination numérique des coefficients de la solution analytique.

## 2.4 Exemple d'instabilités : cas test de Maugis

Dans cette section, nous allons présenter de manière plus quantitative ces instabilités, en utilisant un exemple issu de MAUGIS et al. [111], qui ont également travaillé avec un modèle thermodynamique correspondant à des solutions diluées. La différence avec leur travail réside dans le fait que leur modèle thermodynamique est exprimé de manière purement géométrique, par une description géométrique des frontières du diagramme de phase. Ils n'avaient pas accès aux outils thermodynamiques que sont les potentiels chimiques et le grand-potentiel, qui permettent de simplifier certains aspects de l'analyse, et de mieux quantifier les instabilités (voir Section IV-2.4.1).

MAUGIS et al. [111] ont utilisé un diagramme de phase choisi arbitrairement pour étudier l'influence de la variation de la composition initiale d'une phase sur la présence d'instabilités. Nous allons utiliser la même configuration de paramètres (diagramme de phase, diffusion et compositions) pour illustrer le phénomène d'instabilité. Le diagramme de phase en question est représenté en Figure 31. Les paramètres associés sont indiqués dans le Tableau 6.

Thermodynamique	Diffusion		Compositions		
$\varepsilon_1^s$	0.223	$D_1^s$	16	$C_1^{s,0}$	0.2
$\varepsilon_2^s$	0.2876	$D_2^s$	1	$C_2^{s,0}$	0.15
$\varepsilon_3^s$	-0.05	$D_1^l$	36	$C_1^{l,0}$	0.25
$\varepsilon_1^l, \varepsilon_2^l, \varepsilon_3^l$	0	$D_2^l$	4	$C_2^{l,0}$	0.2

TABLE 6 – Paramètres du cas test de MAUGIS et al. [111]. Les  $\varepsilon$  sont choisis de manière à reproduire les paramètres  $C_i^{\Phi,0}$ , par la formule  $\Delta\varepsilon_i = \log\left(C_i^{l,0}/C_i^{s,0}\right)$ .

Pour ces paramètres, le système d'équations (161a-161b) admet 3 couples  $(\xi, \zeta)$  solutions. On a alors trois profils de composition et trois vitesses d'interfaces possibles. Les profils de composition sont tracés en Figure 32 et les paramètres associés aux solutions analytiques sont fournis dans le Tableau 7.

### 2.4.1 Mise en évidence de l'instabilité par le grand-potentiel

Un avantage notable lié à l'utilisation du grand-potentiel dans notre modélisation réside dans la détection des instabilités. Les références [111, 106] prédisent les instabilités en analysant l'orientation du profil de composition dans le diagramme de Gibbs par rapport à celle de la

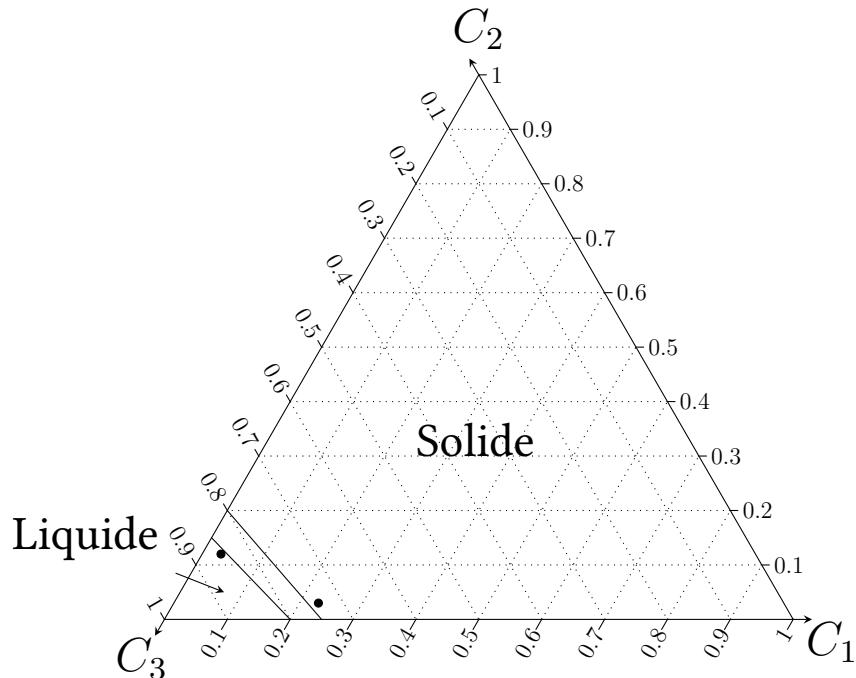


FIGURE 31 – Diagramme de phase de Maugis, associé aux paramètres du tableau 6. Dans la suite, on représentera le diagramme dans un système de coordonnées cartésiennes, en ne montrant que la zone proche des frontières, comme sur la Figure 32 par exemple.

frontière du diagramme de phase, afin de déterminer que le chemin passe dans la zone de sursaturation. Dans le cadre du grand-potentiel, lorsque la composition d'une phase dépasse sa frontière dans le diagramme de phase, cela correspond au fait que le grand-potentiel de l'autre phase serait inférieur pour un même potentiel chimique. Si on trace le profil de  $\Delta\omega(\mu) = \omega^l(\mu) - \omega^s(\mu)$  le long du couple de diffusion pour une solution analytique instable, on obtient le graphe représenté en Figure 33.

Sur ce graphe, la partie gauche correspond à la phase solide et la partie droite à la phase liquide. On représente les zones stables en vert et les zones instables en rouge. Lorsque  $\Delta\omega$  est négatif dans la phase solide, cela signifie  $\omega^l < \omega^s$ , et donc que la phase liquide aurait une énergie plus faible pour un même potentiel chimique. La phase est alors en situation de sursaturation (ou sous-saturation). L'analyse de ce profil permet ainsi de détecter précisément et facilement les situations d'instabilités.

On remarque également que ce terme  $\Delta\omega$  correspond au terme source de l'équation du champ de phase dans le modèle à champ de phase. Dans l'équation d'Allen-Cahn, ce terme source s'annule en dehors de l'interface, mais si l'épaisseur de l'interface capture un excès de grand-potentiel tel que sur la Figure 33 dans la phase liquide, on devrait pouvoir observer l'apparition rapide de phase solide à une courte distance de l'interface (qui se trouve en  $\phi = 1/2$ ).

### 3 Problème de Stefan à quatre régions

Comme vu précédemment, l'apparition d'instabilités proche de l'interface devrait conduire à la nucléation d'une phase au sein de l'autre, proche de l'interface. Dans ce cas, le système

	Solution 1	Solution 2	Solution 3
$\xi$	-4.723	-0.679	3.1
$\zeta$	0.41	0.61	0.81
$C_1^{s,co}$	0.083	0.123	0.163
$C_2^{s,co}$	0.088	0.058	0.028
$C_1^{l,co}$	0.104	0.154	0.203
$C_2^{l,co}$	0.117	0.077	0.038
$\Xi_\Omega$	0.236	0.034	-0.155
$\Xi_F$	-0.734	-0.621	-0.539

TABLE 7 – Paramètres des solutions analytiques du cas test de Maugis. On note que les coefficients  $\xi$  ont un signe opposé à celui de MAUGIS et al. [111], car nos convention sont inversées. De plus, la valeur de  $\xi_2$  dans MAUGIS et al. [111] présente une erreur de signe, comme remarqué par HEULENS, BLANPAIN et MOELANS [113].

présenterait alors 4 domaines alternant entre les 2 phases, séparés par 3 interfaces. Nous nous sommes donc intéressés à la description d'un tel système avec un modèle à interface nette, et à la recherche de solutions analytiques.

Des exemples de problèmes de Stefan à  $n$  phases sont discutés dans la Section 3.2.3 de [117]. Ces exemples s'intéressent à des problèmes de solidifications liés à la thermique. Des solutions ont été décrites dans [118], pour un domaine semi-infini (la demi-droite  $x > 0$ ). FRIEDMAN [119] s'est intéressé à un problème similaire, avec  $n$  régions qui alternent entre deux phases. Ces travaux se sont principalement intéressés à l'aspect mathématique du problème, en particulier l'existence/unicité des solutions et leur intervalle de validité. En effet, dans le problème de Stefan à  $n$  régions pour  $n > 2$ , le déplacement des interfaces peut conduire à des situations mal définies, si les interfaces se rencontrent par exemple.

La résolution que nous allons proposer ne traite pas ce problème et les solutions obtenues pour certains paramètres initiaux pourront être « absurdes », c'est-à-dire avec des interfaces qui ne respectent plus les hypothèses initiales.

### 3.1 Modèle et résolution analytique

Dans cette section, nous allons décrire un problème de Stefan à quatre régions et deux compositions. Nous considérons donc un domaine unidimensionnel infini, séparé en quatre régions par trois interfaces, tel que représenté en Figure 34. Chacune des régions est constituée d'une phase différente. Dans notre cas, nous nous intéressons à la situation obtenue après nucléation d'une phase proche de l'interface en partant d'un problème de Stefan standard instable. Dans cette situation, nous n'avons que deux phases possibles, liquide  $\Phi = l$  et solide  $\Phi = s$ , et les quatre régions alternent entre ces deux phases dans l'ordre  $s - l - s - l$ .

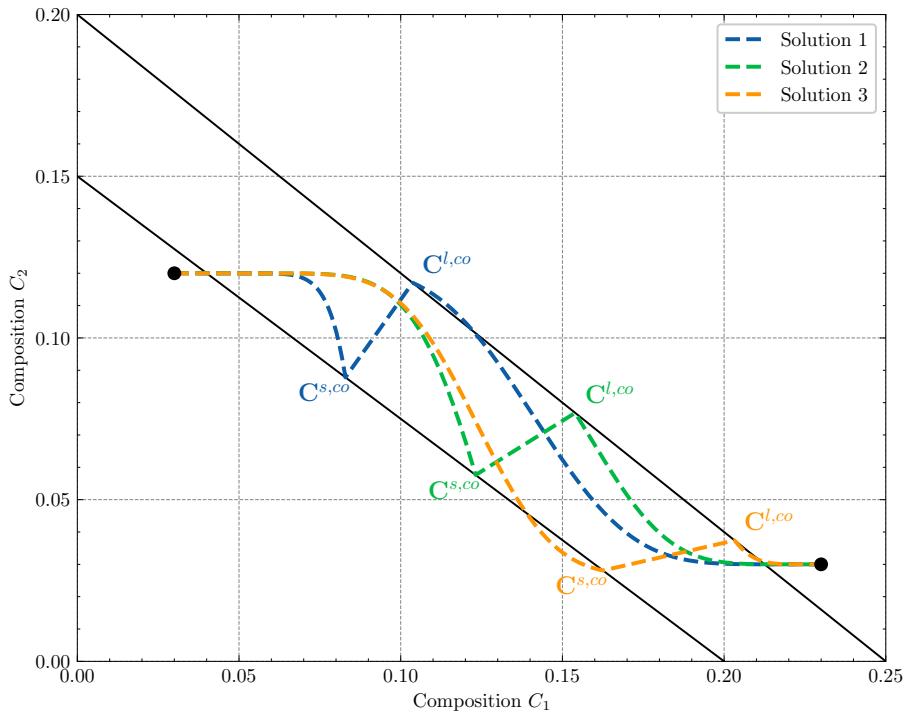


FIGURE 32 – Profils de diffusion des solutions analytiques valides dans le diagramme de phase. Les valeurs numériques des paramètres descripteurs de ces solutions analytiques sont indiqués dans le Tableau 7.

Pour les notations, les quatre régions du domaine seront indiquées par l'exposant  $p$  variant de 1 à 4. Les positions des trois interfaces sont notées par  $x_{p/p+1}(t)$ . Les équations du système, comme pour le couple de diffusion classique, consistent en huit équations de diffusion (deux dans chaque région), et trois conditions limites à chaque interface : continuité du potentiel chimique, équilibre thermodynamique et équilibre des flux.

Voici donc l'ensemble des équations, conditions limites, et relations qui en découlent à prendre en compte pour la résolution du système :

- ~ Dans les phases (désignées par l'exposant), une équation de diffusion

$$\partial_t C_\alpha^p = \nabla \cdot [D_\alpha^p \nabla C_\alpha^p] \quad (166a)$$

- ~ Aux interfaces, des conditions limites :

- ~ Continuité du potentiel chimique

$$\mu_\alpha^{p,p/p+1} = \mu_\alpha^{p+1,p/p+1} = \mu_\alpha^{p/p+1} \quad (166b)$$

- ~ Équilibre thermodynamique

$$\omega^p \left( \mu_1^{p/p+1}, \mu_2^{p/p+1} \right) = \omega^{p+1} \left( \mu_1^{p/p+1}, \mu_2^{p/p+1} \right) \quad (166c)$$

- ~ Équilibre des flux (condition de Stefan)

$$\frac{\partial x_{p/p+1}}{\partial t} (C_\alpha^{p+1,p/p+1} - C_\alpha^{p,p/p+1}) = - (D_\alpha^{p+1} \nabla_n C_\alpha^{p+1} - D_\alpha^p \nabla_n C_\alpha^p) \quad (166d)$$

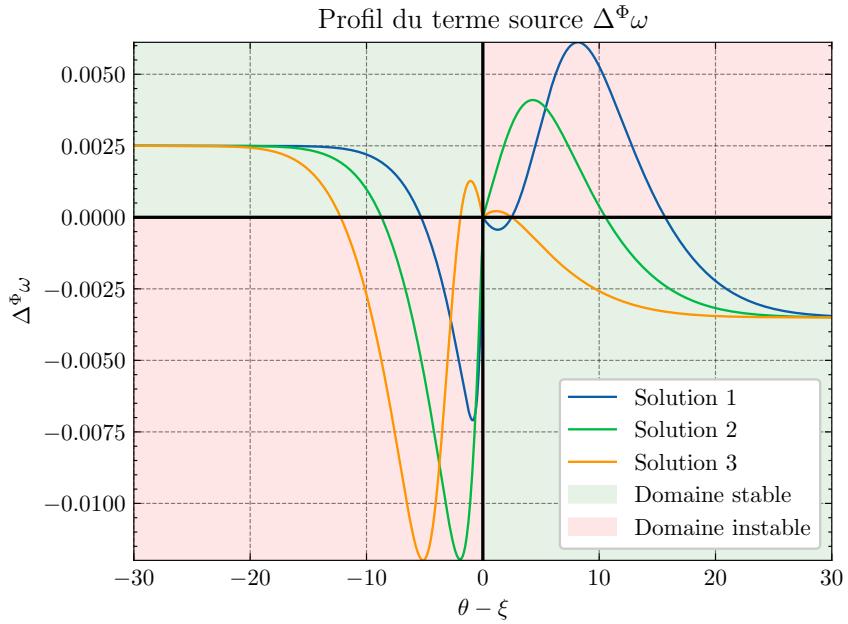


FIGURE 33 – Profil de la différence de grand-potentiel  $\Delta\omega$  pour les trois solutions analytiques. Les profils sont tracés en fonction de la coordonnée  $\lambda - \xi$ , pour aligner les interfaces des 3 solutions. On remarque que proche de l'interface, cette différence change de signe au sein d'une même phase, ce qui indique une situation de métastabilité. Ce changement de signe se produit lorsque le profil de composition entre dans la lacune de miscibilité du diagramme de phase.

$C = (C_1^{s,\infty}, C_2^{s,\infty})$	$\Phi = s$ $p = 1$	$\Phi = l$ $p = 2$	$\Phi = s$ $p = 3$	$\Phi = l$ $p = 4$	$C = (C_1^{l,\infty}, C_2^{l,\infty})$
			$x_{1/2}(t)$ $\mu_\alpha^{1/2}$	$x_{2/3}(t)$ $\mu_\alpha^{2/3}$	$x_{3/4}(t)$ $\mu_\alpha^{3/4}$

FIGURE 34 – Schéma du problème de Stefan à 4 phases.

❖ Composition à l'interface (découle des conditions précédentes)

$$C_\alpha^{p,p/p+1} = C_\alpha^p (\mu_\alpha^{p/p+1}) \quad (166e)$$

$$C_\alpha^{p+1,p/p+1} = C_\alpha^{p+1} (\mu_\alpha^{p/p+1}) \quad (166f)$$

❖ Condition à l'infini

$$C_\alpha^1(x = -\infty, t) = C_\alpha^{1,\infty} \quad (166g)$$

$$C_\alpha^4(x = \infty, t) = C_\alpha^{4,\infty} \quad (166h)$$

❖ Condition initiale :

$$C_\alpha^1(x, t = 0) = C_\alpha^{1,\infty} \quad (166i)$$

$$C_\alpha^4(x, t = 0) = C_\alpha^{4,\infty} \quad (166j)$$

$$x_{p/p+1}(t = 0) = 0 \quad (166k)$$

- Pour que la solution de ce problème soit valide, elle doit respecter un ordre des interfaces, ce qui s'écrit

$$x_{1/2}(t) < x_{2/3}(t) < x_{3/4}(t) \quad (166l)$$

Autrement, la solution ne serait plus réalisable physiquement dans un domaine 1d. Cependant, mathématiquement, cette condition n'est pas nécessaire pour trouver des solutions qui respectent les équations précédentes. Nous ne la prendrons donc pas en compte lors de la résolution et elle ne sera utilisée qu'*a posteriori* pour valider les solutions obtenues.

La résolution analytique de ce système est présentée en Annexe C-2. La méthode est la même que pour le couple de diffusion classique : on postule des solutions classiques pour les équations de diffusion, et on retrouve les coefficients en utilisant les conditions de bord aux interfaces.

La solution analytique est assez similaire. On montre que les positions des trois interfaces s'écrivent sous la forme

$$x_{p/p+1}(t) = \xi_{p/p+1} \sqrt{t} \quad (167)$$

et on obtient le système de neuf équations non linéaires (285a-285f) sur les constantes de vitesses  $\xi_{p/p+1}$  des interfaces et les potentiels chimiques d'équilibres  $\mu_\alpha^p$ , qui se résout numériquement par une méthode de Newton.

## 3.2 Quantification de la variation d'énergie totale

Comme pour le couple de diffusion classique, nous nous sommes intéressés à la variation des potentiels thermodynamiques dans les solutions analytiques. Ces potentiels se calculent maintenant par

$$\Omega(t) = \int_{-\infty}^{x_{1/2}(t)} \omega^s(x) + \int_{x_{1/2}(t)}^{x_{2/3}(t)} \omega^l(x) + \int_{x_{2/3}(t)}^{x_{3/4}(t)} \omega^s(x) + \int_{x_{3/4}(t)}^{\infty} \omega^l(x) \quad (168a)$$

$$F(t) = \int_{-\infty}^{x_{1/2}(t)} f^s(x) + \int_{x_{1/2}(t)}^{x_{2/3}(t)} f^l(x) + \int_{x_{2/3}(t)}^{x_{3/4}(t)} f^s(x) + \int_{x_{3/4}(t)}^{\infty} f^l(x) \quad (168b)$$

Nous avons donc calculé la variation de grand-potentiel  $\Delta\Omega(t)$  pour la solution du problème à quatre régions dans l'annexe C-2.3. Cette fois-ci, le calcul est réalisé avec une méthode bien plus simple, grâce à une astuce remarquée lors du calcul pour le couple de diffusion classique. Il suffit de remarquer que le grand potentiel  $\omega^\Phi$  dépend linéairement de la composition. L'intégrale de  $\omega$  sur tout le domaine contient alors les intégrales des compositions sur tout le domaine, dont on sait qu'elles sont conservées au cours du temps. On peut donc faire disparaître la majorité des termes dans le calcul des intégrales et on obtient très rapidement le résultat

$$\Delta\Omega(t) = \Xi_\Omega \sqrt{t} \quad (169)$$

avec la constante de variation

$$\Xi_\Omega = (\xi_{2/3} - \xi_{1/2} - \xi_{3/4}) \Delta\varepsilon_3^\Phi \quad (170)$$

Pour l'énergie libre, on devra à nouveau se contenter d'un calcul numérique.

### 3.3 Application aux paramètres de Maugis

Nous pouvons désormais calculer numériquement la solution analytique à quatre régions associée au cas test de Maugis introduit en Section IV-2.4. On trouve pour ce cas test une unique solution analytique, dont les paramètres descriptifs principaux sont indiqués dans le Tableau 8.

	Interface 1/2	Interface 2/3	Interface 3/4	Global
$\xi_{p/p+1}$	-4.039	0.206	3.961	$\Xi_\Omega$ 0.014
$\zeta_{p/p+1}$	0.59	0.47	0.19	$\Xi_F$ -0.629

TABLE 8 – Paramètres de la solution analytique du problème à quatre régions.

Si on compare cette solution analytique à celles du problème à deux régions, on voit qu'elle correspond à une nucléation de phase solide dans la région liquide à droite de l'interface initiale (on voit ça en comparant les valeurs des constantes de vitesses d'un cas à l'autre, ou bien sur le profil de composition dans le diagramme de phase). Sur ce diagramme de phase (Figure 35-(a)), on voit également que cette solution analytique recouvre une partie des solutions n°1 et n°3 du problème à deux régions, avec des profils de composition dans les régions aux extrémités qui correspondent quasiment parfaitement.

Le grand-potentiel de cette solution analytique est croissant ( $\Xi_\Omega > 0$ ), alors que l'on se serait attendu à récupérer le comportement inverse après la nucléation. La Figure 35-(a) montre le profil de composition dans le diagramme de phase (superposé aux solutions analytiques du problème à deux phases). On remarque que la solution à 4 phases est toujours instable des deux côtés du couple de diffusion, dans les régions aux extrémités, ce qui se voit mieux sur la Figure 35-(b), qui montre le profil du terme source  $\Delta\omega$ . En particulier, l'instabilité reste importante du côté de la phase solide (à gauche). Une nouvelle phase liquide pourrait donc apparaître par nucléation au sein de la région solide à gauche, ce qui conduirait à l'apparition de deux interfaces supplémentaires.

Ces résultats vont être comparés à des simulations champ de phase dans la section suivante.

## 4 Comparaison avec simulations champ de phase

Dans cette section, nous allons nous intéresser à la simulation des instabilités par un modèle à champ de phase. Pour simuler le couple de diffusion ternaire, nous utiliserons le modèle à champ de phase développé dans le chapitre précédent, sans la méthode de diffusion instantanée, ce qui correspond aux équations (129a-129e).

L'objectif de ces simulations est de comprendre l'effet des instabilités d'interface dans le modèle champ de phase, et en particulier les conditions de nucléations. HEULENS, BLANPAIN et MOELANS [113] ont montré que le rapport entre l'énergie thermodynamique et l'énergie interfaciale influe sur l'apparition d'instabilités dans les simulations champ de phase. Ce rapport correspond au paramètre  $\lambda$  de notre modèle. Nous testerons donc plusieurs valeurs de ce paramètre.

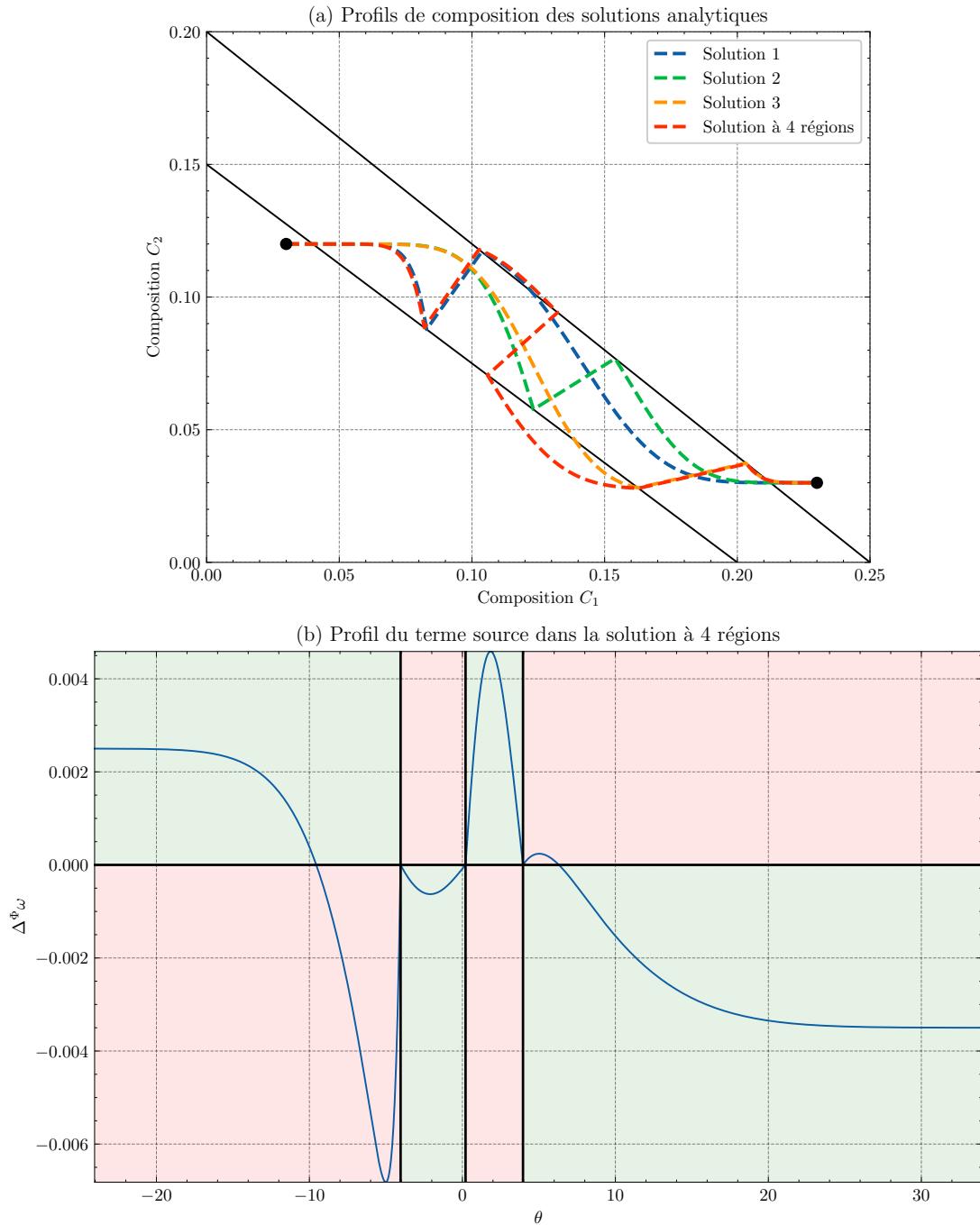


FIGURE 35 – Solution analytique du problème de Stefan à quatre régions. (a) Profils de composition des solutions analytiques du problème de Stefan à deux régions et de la solution analytique à du problème à quatre régions pour les paramètres de Maugis (ligne rouge). Cette dernière passe par trois conodes, une pour chaque interface, contrairement aux autres qui ne présentent qu'une interface. (b) Profil de  $\Delta\omega$  le long de la solution analytique du problème à quatre régions.

Dans les 2 premières Sections, IV-4.1 et IV-4.2, nous présentons les résultats des simulations champ de phases dans 2 cas différents : d'abord avec un  $\lambda$  plus faible, pour lequel il n'y a pas de nucléation suite aux instabilités, puis avec  $\lambda$  plus grand, suffisamment pour que la nucléation se produise. Dans la Section IV-4.3, nous avons cherché à quantifier la condition sur  $\lambda$  pour la nucléation dans les simulations champ de phase. Ce travail s'appuie sur les résultats de HEULENS, BLANPAIN et MOELANS [113].

Champ de phase		Simulation	
$W$	5e-3	$\delta t$	5e-7
$\lambda$	variable	$\delta x$	1e-3
$M_\phi$	120	$\Gamma_1$	1e-3
$K$	1	$\Gamma_2$	1e-3

TABLE 9 – Paramètres du champ de phase et de la simulation numérique pour le cas test de Maugis. Ces paramètres s'ajoutent aux paramètres thermodynamiques et diffusifs décrits dans le Tableau 6. On rappelle que les paramètres  $\Gamma_\alpha$  sont des paramètres numériques utiles pour ajuster les taux de relaxation, introduits en Section III-3.2, Équation (147).

Les paramètres utilisés pour le modèle à champ de phase sont listés dans le Tableau 9. Ces simulations sont réalisées sur un domaine rectangulaire de hauteur  $L_y$  très faible, car le code LBM\_saclay ne permet pas de réaliser des simulations en 1D. Le domaine s'étend dans la direction  $x$  de -1 à 1, et l'initialisation est constituée par une interface en  $x = 0$  avec un profil du champ de phase  $\phi$  en tangente hyperbolique (correspondant à la solution analytique de l'équation du champ de phase stationnaire), et un saut de composition initial à l'interface (les compositions sont constantes égales à  $C_\alpha^{\Phi,\infty}$  de chaque côté de l'interface).

Dans cette situation, le profil de composition et le champ de phase vont pouvoir évoluer librement vers la solution analytique préférentielle.

## 4.1 Simulation métastable

Dans cette première simulation, nous avons fixé  $\lambda = 300$ , ce qui est suffisamment petit pour ne pas voir apparaître d'instabilités (au moins sur la durée totale simulée). La Figure 36 montre le profil de composition suivi par la simulation (points violets) comparé aux solutions analytiques, et la position et vitesse de l'interface au cours du temps, comparée aux solutions analytique la plus proche.

Sous cette condition, l'évolution du système choisit bien une des solutions analytiques du problème à 2 phases. En particulier, elle choisit la première solution (courbe en pointillés bleus), dont les paramètres sont indiqués dans la première colonne du Tableau 7. Cette solution est celle avec la plus grande vitesse d'interface et la plus grande dissipation d'énergie libre, mais c'est aussi celle avec la croissance du grand-potentiel la plus importante, ce qui est plutôt surprenant. Cependant, un autre critère permet de comprendre la cause de cette évolution naturelle : la solution n°1 est celle qui maximise l'instabilité du côté droit de l'interface (comme on peut le voir sur la Figure 33), ce qui est plus propice à la nucléation de solide dans la phase liquide et donc à la transition vers la solution analytique du problème à quatre régions.

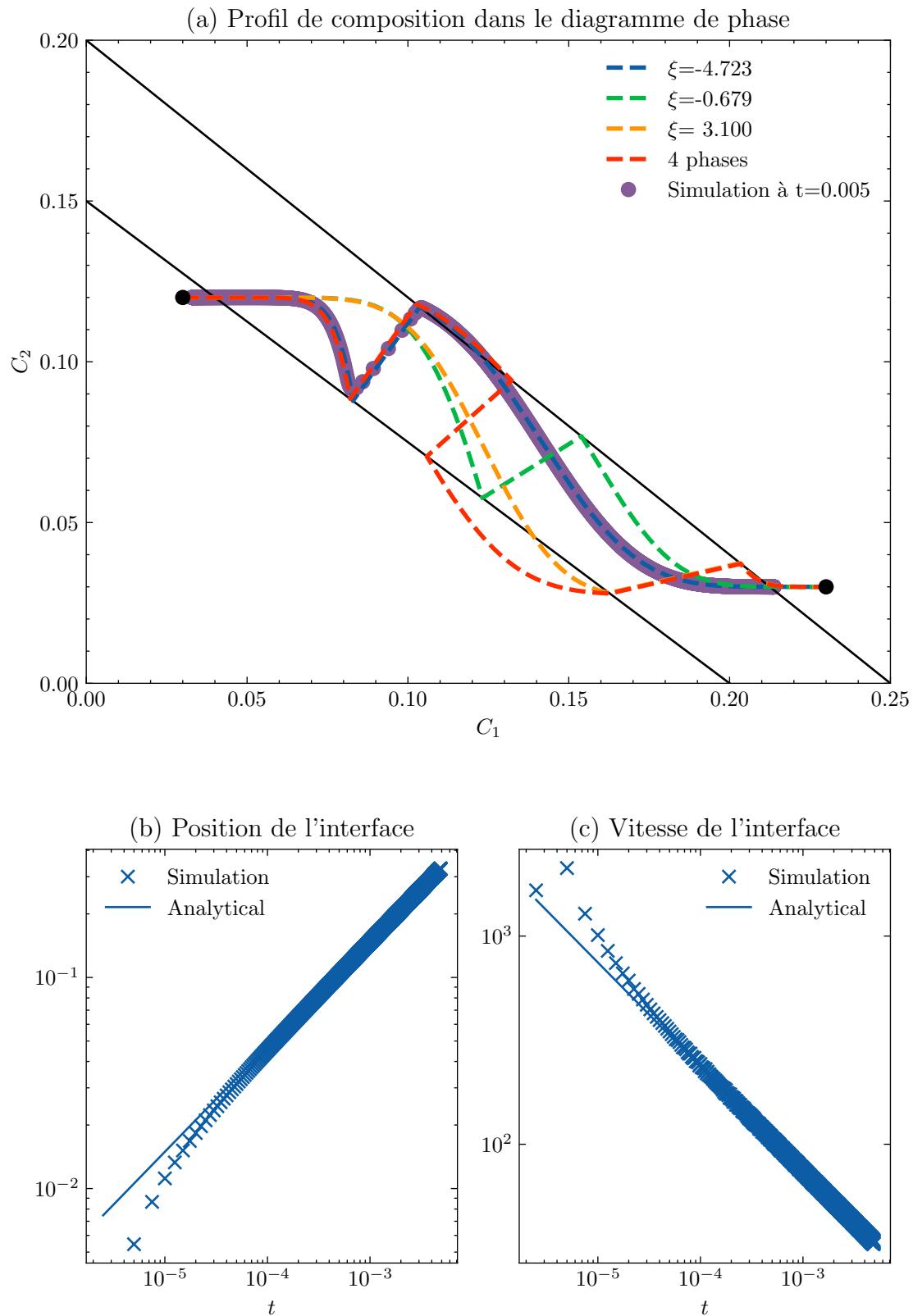


FIGURE 36 – Résultat de la simulation champ de phase métastable du cas test de Maugis. (a) Profil de diffusion dans le diagramme de phase comparé aux 4 solutions analytiques pour le cas  $\lambda = 300$ . (b) et (c) : Position et vitesse de l'interface comparées à la solution analytique suivie.

## 4.2 Simulation avec nucléation

Dans cette seconde simulation, on prend maintenant  $\lambda = 500$ . Cette valeur est suffisante pour observer la nucléation et la transition vers la solution analytique du problème à quatre régions très rapidement dans la simulation. Pour visualiser le résultat, nous montrons en Figure 37 les positions des différentes interfaces au cours de la simulation et en Figure 38 les profils de composition à différents instants de la simulation. La Figure 39 montre la vitesse de variation du grand-potentiel et de l'énergie libre au cours du temps.

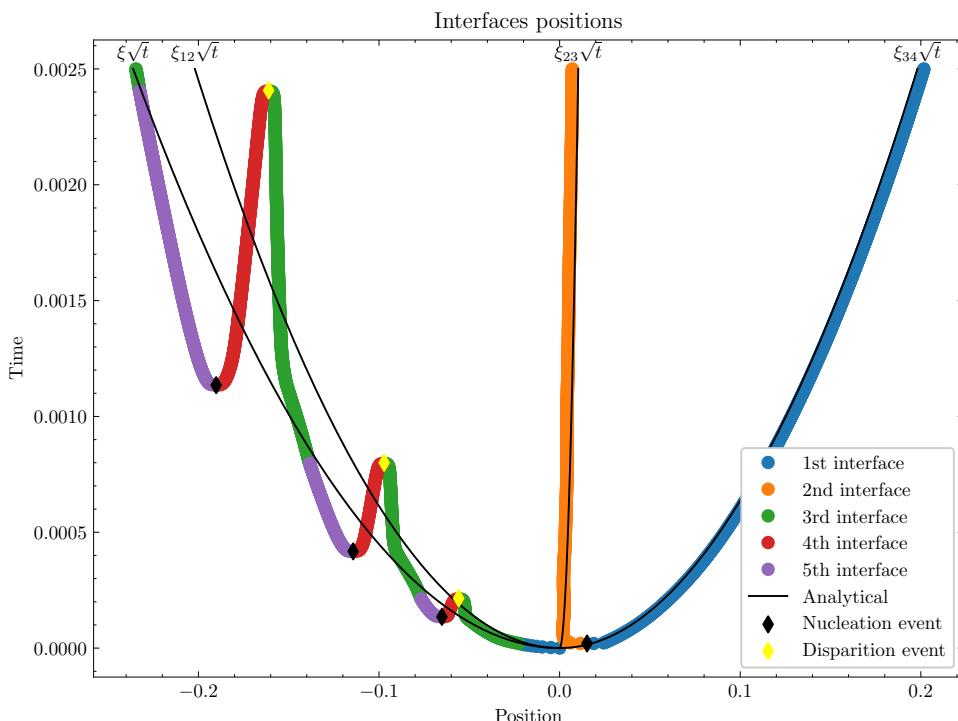


FIGURE 37 – Positions des interfaces dans la simulation du cas test de Maugis avec nucléation. Les points colorés correspondent aux positions des interfaces, qui évoluent dans le temps, ce qui se lit de bas en haut. On peut lire ce graphe comme la superposition verticale des profils 1D au cours du temps. La solution analytique la plus à gauche,  $\xi\sqrt{t}$ , correspond à la solution suivie dans la simulation métastable de la Section IV-4.1. Les autres solutions analytiques tracées correspondent aux interfaces de la solution du problème à quatre régions.

Sur la Figure 37, on voit que la première nucléation se produit très rapidement dans la simulation, à droite de l'interface initiale (premier losange noir, en bas de la courbe orange), ce qui correspond à la transition vers la solution analytique du problème à quatre régions. Les trois interfaces suivent la solution analytique du problème à quatre régions pendant un certain temps, jusqu'à ce qu'une nouvelle nucléation se produise, en accord avec le profil  $\Delta\omega$  (Figure 35-(b)), qui montre la présence d'une instabilité de ce côté de l'interface dans la solution à quatre régions. On passe alors à un système à six régions (cinq interfaces, apparition des courbes violette et rouge). La quatrième interface (courbe rouge) a un sens de déplacement opposé à celui de la troisième interface (courbe verte), ce qui la conduit à rencontrer l'interface verte et conduit à la disparition de la dernière région à être apparue. La simulation alterne donc entre un système à quatre régions et six régions. La détermination

d'une solution analytique du problème à six régions pourrait permettre de valider ce comportement, en regardant le signe théorique de la vitesse de la quatrième interface.

En regardant les profils de composition Figure 38, on constate que le profil au début de la simulation (Figure 38-(a), avant la première nucléation) se superpose à la solution analytique (courbe bleue pointillée) d'un côté de l'interface (à droite) mais pas de l'autre. À ces temps courts, le profil à gauche de l'interface est encore majoritairement contenu dans l'interface diffuse, ce qui explique ce décalage par rapport à la solution analytique. Après la première nucléation (Figure 38-(b)), le profil de composition correspond bien à la solution analytique du problème à quatre régions. En Figure 38-(c), on a le profil après la seconde nucléation (passage à cinq interfaces). Après que la 4e interface rencontre la 3e, la composition au niveau de la 3e interface se retrouve modifiée et ne correspond plus à la solution analytique, visible en Figure 38-(d) et 38-(f).

Sur la Figure 39-(a), on a tracé la vitesse de variation du grand-potentiel au cours du temps, comparée aux solutions analytiques. Avant la nucléation, le profil de composition suit la solution analytique n°1, et la variation de grand-potentiel y correspond également (points bleus). Après la première nucléation, la variation se rapproche de la solution à quatre régions. La simulation change alors de comportement et favorise une diminution du grand-potentiel, la variation de grand-potentiel change de signe. Au moment de la nucléation suivante (passage à 5 interfaces), la variation redevient positive, puis elle diminue. Ce cycle se répète, avec un minimum de la variation d'énergie qui est de plus en plus négatif. Au vu de ce graphe, la simulation champ de phase semble bien évoluer vers une situation permettant une dissipation maximale de l'énergie de grand potentiel. La première nucléation correspond au maximum de dissipation d'énergie atteint lors de la simulation.

Au niveau de l'énergie libre (Figure 39-(b)), la variation reste toujours négative. Ceci est dû au fait que la simulation est dominée par la diffusion, qui tend à minimiser l'énergie libre du système. La dissipation d'énergie libre à tendance à ralentir juste avant la nucléation d'une nouvelle phase, puis à augmenter juste après ainsi qu'avant la disparition des interfaces.

### 4.3 Quantification de la condition de nucléation dans les simulations champ de phase

Les travaux de HEULENS, BLANPAIN et MOELANS [113] ont montré que le déclenchement de la nucléation conduisant à la solution analytique à 4 phases était conditionnée par un seuil maximal d'énergie interfaciale  $\sigma$ , dépendant linéairement de la grandeur de référence de l'énergie libre  $K$  (définie en équation (112)). Dans leurs travaux, l'énergie libre utilisée est un modèle quadratique et la constante  $K$  correspond à sa dérivée seconde. Notre modèle est légèrement différent, mais nous avons cherché à retrouver la même condition et à proposer un calcul quantitatif basé sur l'énergie des solutions analytiques.

HEULENS, BLANPAIN et MOELANS [113] ont observé via plusieurs simulations champs de phase que la nucléation ne se produisait que sous la condition

$$\sigma < a + bK \quad (171)$$

où  $a$  et  $b$  sont des constantes.

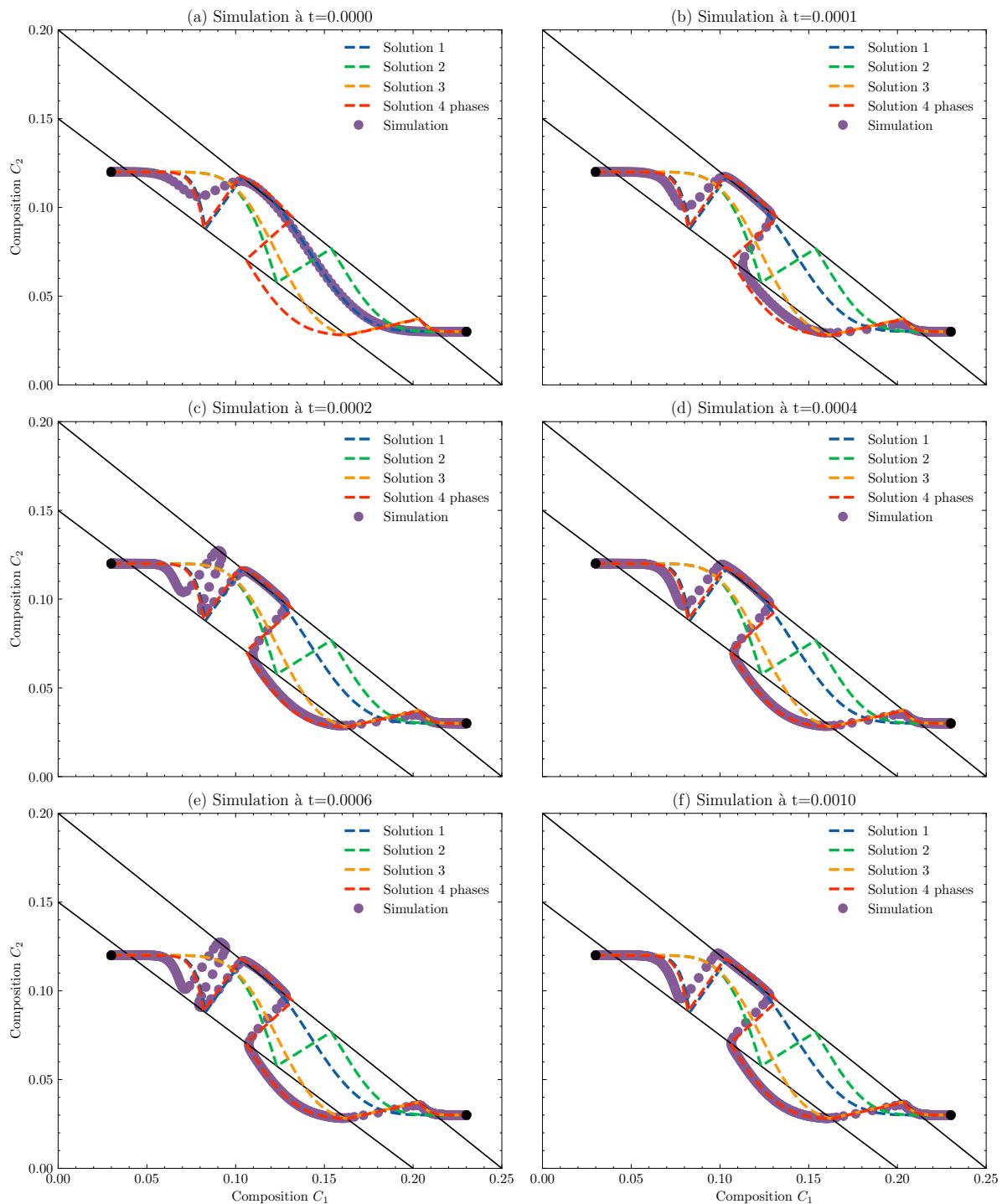


FIGURE 38 – Diagramme de phase et profil de composition de la simulation à plusieurs temps de simulation.

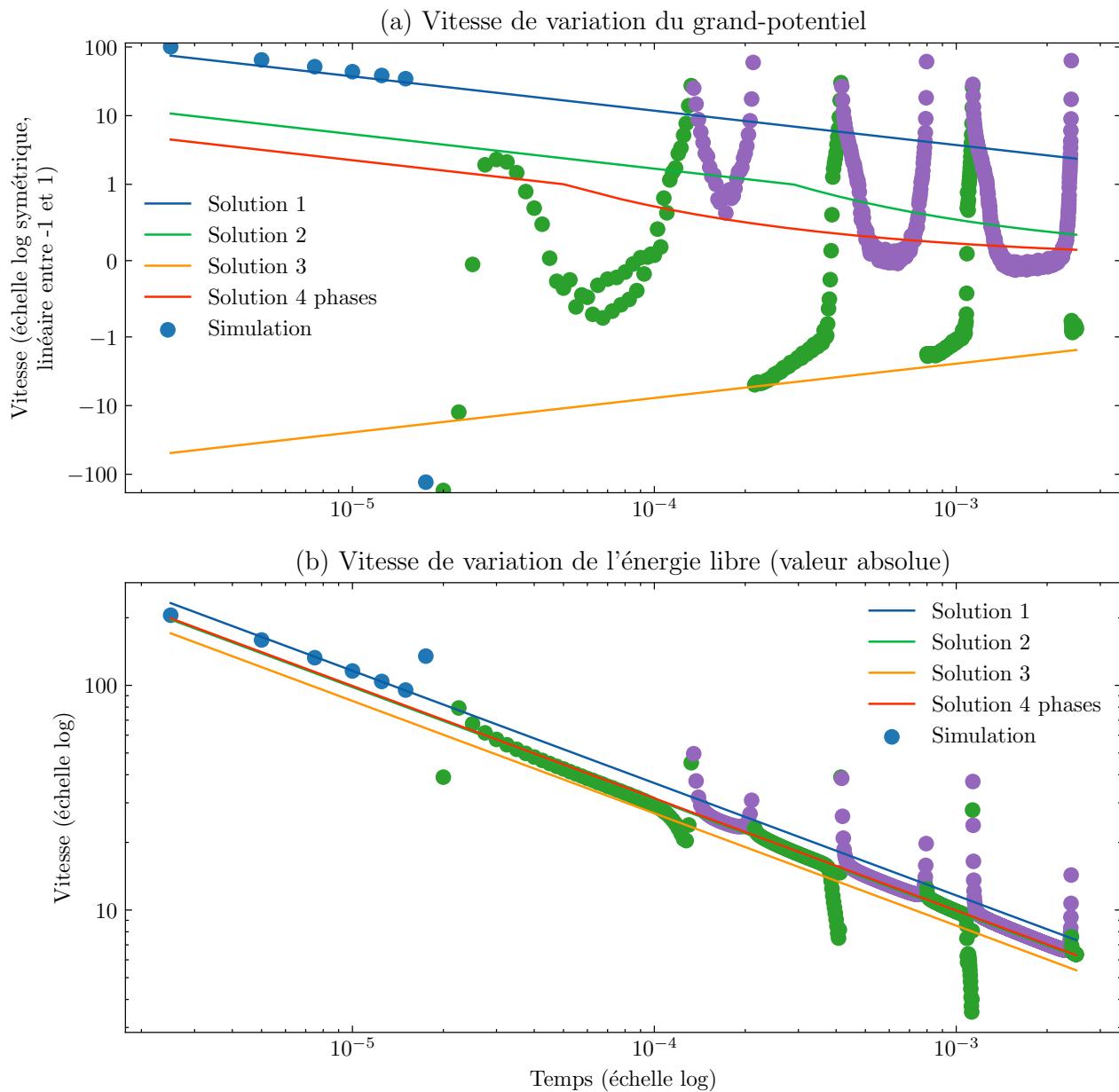


FIGURE 39 – Vitesse de variation du grand-potentiel comparée aux 4 solutions analytiques. Les points sont colorés en fonction du nombre d’interfaces : bleu pour 1 interfaces, vert pour 3 et violet pour 5 (mêmes couleurs que sur la Figure 37). Ces grandeurs ne prennent pas en compte la variation d’énergie due à l’apparition ou la disparition d’interfaces.

Dans notre modèle, nous avons  $\sigma = IWH$  et  $K = \lambda H$ , ce qui permet de ré-exprimer la condition (171) sous la forme

$$\lambda > \frac{IWK}{a + bK} \quad (172)$$

Dans ces travaux, nous avons fixé  $K = 1$ . Sous cette condition, on devrait observer une valeur minimale de  $\lambda$  requise pour que la nucléation se déclenche dans la simulation. Nous avons donc cherché à calculer une valeur théorique seuil de  $\lambda$  sous laquelle la nucléation ne devrait pas se produire. Pour cela, nous avons utilisé les grands-potentiels des solutions analytiques.

Une première idée est de considérer que la nucléation n'est favorable thermodynamiquement que si l'énergie totale après nucléation (création de 2 interfaces) est inférieure à l'énergie totale avant nucléation. Cette condition s'écrit sous la forme

$$2\sigma + \Omega^{4p}(t) < \Omega^{2p}(t) \quad (173)$$

On retranche alors des 2 cotés  $\Omega(t=0)$  qui est égal pour les 2 problèmes (2 phases et 4 phases) car les conditions initiales sont les mêmes. Ceci nous donne la relation

$$2\sigma + \Xi_{\Omega}^{4p}\sqrt{t} < \Xi_{\Omega}^{2p}\sqrt{t} \quad (174)$$

On note que ces trois termes correspondent bien à des énergies surfaciques, les termes en  $\Xi_{\Omega}$  correspondant aux énergies intégrées sur un profil 1D. Cette condition se réécrit ensuite en fonction de  $\lambda$  :

$$\lambda > \frac{2IW}{(\Xi_{\Omega}^{2p} - \Xi_{\Omega}^{4p})\sqrt{t}} \quad (175)$$

On remarque que cette condition n'implique pas de valeur de  $\lambda$  minimale globalement, car le seuil diminue avec le temps vers 0 (car  $\Xi_{\Omega}^{2p} > \Xi_{\Omega}^{4p}$ ). Cependant, on obtient ainsi un seuil de temps à partir duquel la nucléation est thermodynamiquement cohérente. Les auteurs de la référence [113] n'ont pas indiqué les temps auxquels ils ont observé la nucléation dans leurs différentes simulations, il est donc possible que l'absence de nucléation dans leur simulation avec  $\sigma$  plus grand correspondent plutôt à un temps de simulation trop court (toutes leurs simulations sont réalisées sur la même durée totale).

Un argument supplémentaire dans ce sens est que la condition affine en  $K$  sur  $\sigma$  semble surprenante, seul le ratio  $\sigma/K$  devrait influencer la simulation a priori (c'est d'ailleurs la raison pour laquelle nous avons fixé  $K = 1$ ).

Néanmoins, dans le but d'obtenir tout de même un  $\lambda$  minimal indépendant du temps, nous avons exploré d'autres pistes. L'idée suivante est de considérer que la nucléation n'est pas un phénomène global, mais ne se produit que localement pour réduire le potentiel thermodynamique dans la zone instable. Dans ce cas, le gain énergétique possible vu par l'équation du champ de phase avant nucléation va correspondre à l'excès d'énergie local, ce qui correspond à l'intégrale de  $\Delta\omega$  dans un quart de plan instable (en rouge sur la Figure 33).

On doit à nouveau comparer ce gain au coût énergétique de la création de 2 interfaces, ce qui correspond à  $2\sigma = \frac{4}{3}WH$ . On s'intéresse au côté liquide (à droite de l'interface) car c'est là que la première nucléation se produit dans le modèle, conduisant à la transition vers la solution analytique à 4 phases. La condition s'écrit alors

$$\lambda\sqrt{t} \int_{s=\xi}^{\infty} \max(\Delta\omega(s), 0) ds > \frac{4}{3}W \quad (176)$$

On a toujours la même situation avec une condition qui tend vers 0. Pour obtenir un  $\lambda$  minimal, on va appliquer une autre modification. Dans le modèle à champ de phase, le terme source n'est présent que dans l'interface, et donc seul le gain d'énergie contenu dans l'interface devrait être pris en compte. Pour cela, on va pondérer l'intégrale de  $\Delta\omega$  par  $p'(\phi) = 6\phi(1-\phi)$ , comme dans l'équation du champ de phase. On obtient alors la condition

$$\lambda\sqrt{t} \int_{s=\xi}^{\infty} p'(\phi(s,t)) \max(\Delta\omega(s), 0) ds > \frac{4}{3}W \quad (177)$$

où  $\phi(s,t)$  correspond au profil analytique du champ de phase, défini par

$$\phi(s,t) = \frac{1 + \tanh\left(2\frac{(s-\xi)\sqrt{t}}{W}\right)}{2} \quad (178)$$

Cette condition correspond au gain d'énergie possible en remplaçant la partie de la phase solide instable contenue dans l'interface diffuse par une phase liquide. Dans le système de la coordonnée réduite  $\lambda$ , le profil de  $\phi$  devient de plus en plus étroit (car il est constant en  $x$  et les profils de diffusion par comparaison s'étalement). On a alors une compétition entre l'étalement de la zone instable qui conduit à l'augmentation de l'excès d'énergie et l'éloignement de cet excès par rapport à l'interface, ce qui va nous donner une condition avec une borne inférieure (selon le temps  $t$ ).

Minimum value of  $\lambda$  needed for the nucleation of solid in the liquid phase,  
as a function of time.

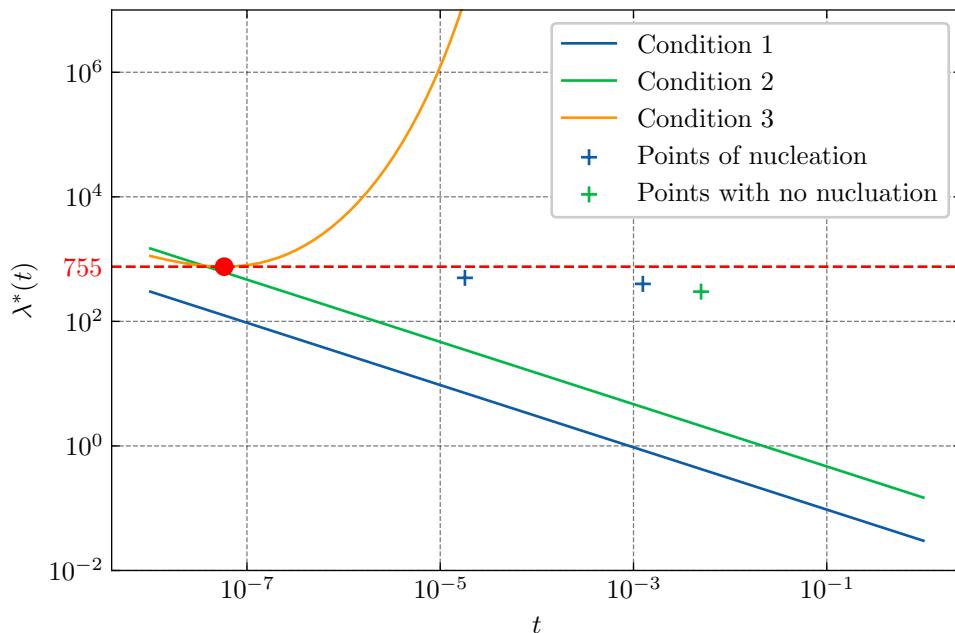


FIGURE 40 – Conditions de nucléation dans le problème de Stefan instable. Échelle log-log. La première courbe (en bleu) correspond à (175), la seconde (en vert) à (176), et la troisième (en jaune) à la condition (177). Le point rouge indique le minimum de la dernière condition. Les croix bleues indiquent les couples  $(t_{nucl}, \lambda)$  observés dans nos simulations champ de phase.

On a tracé sur la Figure 40 les courbes  $\lambda^*(t)$  correspondant aux cas d'égalités dans les différentes conditions que nous avons proposées, en considérant la solution analytique du

problème de Stefan à 2 phases suivie naturellement par la simulation, c'est-à-dire la première solution (avec  $\xi = -4.723$ ). On remarque que la condition (177) diverge rapidement, ceci est dû au fait que le profil de composition entre à nouveau dans la zone de stabilité proche de l'interface pour la solution analytique considérée, comme on peut le voir sur la Figure 33. Après un certain temps, la zone d'instabilité se trouve donc en dehors de l'interface diffuse. L'instabilité se produit tout de même dans ces conditions, avec une nucléation prenant place loin de l'interface diffuse, ce qui invalide l'hypothèse ayant conduit à la condition (177).

## 4.4 Discussion sur la simulation des instabilités d'interface par le modèle champ de phase

Cette section avait pour but principal de chercher à valider la simulation des instabilités d'interface avec notre modèle champ de phase, dans le but d'appuyer l'intérêt et la validité de la Section IV-5 ci-dessous. En effet, la simulation de la nucléation n'entre pas dans le cadre usuel d'un modèle à champ de phase basé sur l'équation d'Allen-Cahn. Ce type de modèle a généralement pour but d'étudier le déplacement continu d'une interface proche de l'équilibre thermodynamique, et dans ce cas, il n'y a pas de possibilité de nucléation. En particulier, le terme source dans l'équation d'Allen-Cahn est précédé du terme  $p'(\phi)$  qui est traditionnellement choisi de sorte à s'annuler quand  $\phi = 0$  ou 1, dans le but d'empêcher le changement de phase loin de l'interface (et donc empêcher la nucléation). Même si la référence [113] a réalisé des simulations champ de phase similaires aux nôtres, le phénomène d'instabilité que nous cherchons à simuler n'est pas largement accepté dans la littérature. Le déclenchement de la nucléation dans ces simulations pourrait être interprétée comme une instabilité numérique due à la discrétisation plutôt que comme un phénomène physique, par exemple.

Le travail présenté dans ce chapitre a pour but de valider les simulations champ de phase des Sections IV-4 et IV-5. En particulier, la détermination des solutions analytiques du problème à quatre régions dans la Section IV-3 avait pour but de montrer que la nucléation dans la simulation champ de phase est une possibilité physiquement valide, et également de permettre la comparaison de la simulation après nucléation de la Section IV-4.2 avec ces solutions analytiques. Cette comparaison, ainsi que la simulation sans nucléation de la Section IV-4.1, nous permet de montrer que la simulation champ de phase est résolue avec suffisamment de précision pour approcher des solutions analytiques.

Même si la simulation champ de phase avant et après nucléation est physiquement valide, le point le plus épineux réside dans le déclenchement de la nucléation loin de l'interface, qui ne devrait pas être directement permis par notre modèle. Pour le justifier, nous avons cherché, en Section IV-4.3, un critère physique qui permettrait de déterminer un temps de déclenchement de la nucléation. Cette idée était basée sur une observation de la référence [113]. Notre travail n'a pas abouti à un critère valide pour l'instant de nucléation, mais a plutôt conduit à remettre en cause l'observation de [113]. Dans nos simulations, nous avons observé que la nucléation se déclenchaient à des temps exponentiellement plus élevé quand le paramètre  $\lambda$  diminue (voir croix en Figure 40, pour  $\lambda = 300, 400$  et  $500$ ). Ceci expliquerait pourquoi les auteurs de [113] n'ont pas observé la nucléation pour des valeurs de  $\lambda$  petites, car leurs simulations sont toutes réalisées avec le même temps final (selon ce qu'ils ont indiqué).

En plus des travaux présentés dans cette section, nous avons tenté d'appliquer notre modèle au cas expérimental étudié par [109], dans le système ternaire CuZnNi. Cette référence montre que l'interface entre les deux phases dans ce système a tendance à croître de manière inhomogène, donnant lieu à une interface sinusoïdale, ce que les auteurs justifient par un profil de composition qui entre dans la lacune de miscibilité du diagramme de phase. Cependant, la simulation par champ de phase de ce système s'est avérée complexe et nous n'avons pas pu reproduire les conditions expérimentales en simulation.

En conclusion, j'ai finalement jugé que ces quelques résultats sont suffisants pour considérer que la nucléation dans ces dernières simulations champs de phase était physiquement valide et non pas due à des instabilités numériques. Un argument important dans ce sens est que la situation à trois interfaces semble être le meilleur choix pour garantir une diminution du grand-potentiel, comme le montre la Figure 39-(a). L'équation d'Allen-Cahn sur le champ de phase préférera donc amener le système dans cette situation si possible.

## 5 Application des instabilités à la formation d'un « gel d'altération »

Le but de cette section est de montrer comment les instabilités thermodynamiques d'interface permettent de simuler la formation d'un milieu poreux de type gel d'altération dans le cas de l'altération du verre. Nous allons commencer par présenter les choix de paramètres de simulations et les résultats théoriques associés à la solution d'un couple de diffusion utilisant ces paramètres (Section IV-5.1). L'instabilité de la phase solide proche de l'interface permettra la nucléation de pores au sein du verre. Pour que cette nucléation prenne la forme de pores de petite taille, l'interface initiale doit présenter une certaine rugosité. La Section IV-5.2 montrera une simulation dans un domaine en 2 dimensions de l'altération d'un verre avec une surface rugueuse, dans laquelle on observe la nucléation de pores au sein du verre.

### 5.1 Résultats théoriques pour les paramètres du verre

Pour cette application au verre, nous allons utiliser les paramètres introduits précédemment en Section III-5. Dans le Chapitre III, la diffusion dans le liquide était réalisée de manière instantanée par la méthode des composantes connexes, ce qui correspondait à des coefficients de diffusion infinis dans la phase liquide. Pour ces simulations avec instabilités, la diffusion instantanée ne permet pas d'observer le phénomène d'instabilité. Nous avons donc spécifié des coefficients de diffusion pour la phase liquide. Pour simplifier le problème, on utilise un coefficient de diffusion unique dans la phase liquide pour les deux composants  $D^l = D_1^l = D_2^l$ .

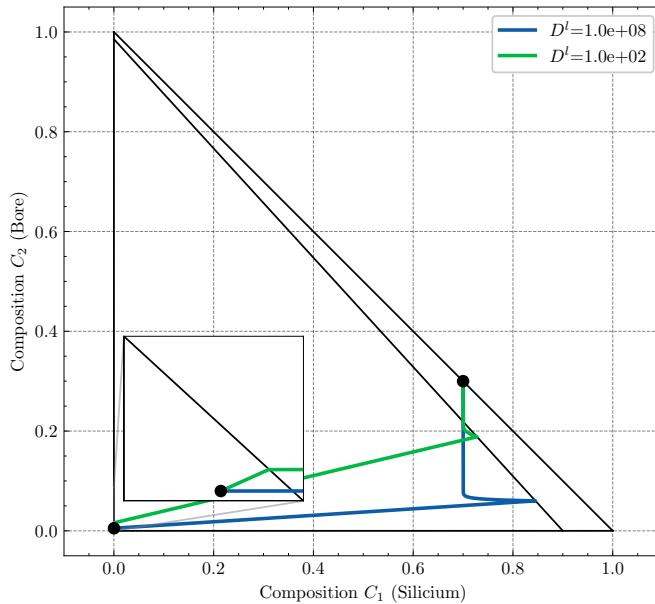


FIGURE 41 – Solution analytique au problème de Stefan pour les paramètres thermodynamiques du verre définis en Section III-5, avec un verre initialement à 30% de bore, pour différents rapports de diffusion entre les phases ( $D^l = 10^2$  et  $D^l = 10^8$ ). Le coefficient de diffusion dans la phase liquide influe sur l'amplitude de l'instabilité thermodynamique à l'interface. La composition à l'interface côté liquide se trouve également modifiée, avec une diminution de la concentration en bore.

En pratique, le rapport de diffusion entre la phase liquide et la phase solide est au moins de l'ordre de  $10^{10}$ . Dans les simulations champ de phase, nous ne pourrons pas résoudre un tel rapport de diffusion. Comme le montre la Figure 41, plus le rapport de diffusion est élevé, plus l'instabilité est prononcée. Pour observer une instabilité dans la solution analytique avec ces compositions initiales, il faut un rapport de diffusivité d'au moins  $10^2$ , comme on peut le voir sur la Figure 41. On souhaite utiliser le rapport le plus élevé possible pour être plus représentatif du système réel, mais ce paramètre est limité par la stabilité numérique. Le plus grand rapport que nous avons pu faire fonctionner en simulation est  $10^3$ , qui sera utilisé dans la suite. Le coefficient de diffusion du bore dans le verre est toujours  $D_2^s = 1$ , et le coefficient de diffusion liquide est pris à  $D^l = 10^3$ .

## 5.2 Simulation champ de phase des instabilités d'interface dans le verre

Nous allons maintenant appliquer le modèle à la simulation de l'altération d'un verre en deux dimensions. Comme précisé au début de la section, la surface initiale du verre doit présenter une certaine rugosité. Si l'interface est parfaitement lisse, les phénomènes simulés resteront unidimensionnels. La forme du milieu initial est présenté en Figure 42-(a). La simulation avec fort rapport de diffusion entre les phases présente des problèmes importants de stabilité, en particulier au début de la simulation. Pour que la simulation reste stable, il est important que le champ de phase  $\phi$  initial soit solution de l'équation d'Allen-Cahn conservative (sans terme source), c'est-à-dire que le profil de l'interface diffuse corresponde au profil d'équilibre  $\phi_0$ . Pour

garantir cela, une première simulation est réalisée lors de laquelle on applique uniquement l'équation d'Allen-Cahn conservative jusqu'à atteindre l'état stationnaire. Le résultat de cette simulation est ensuite utilisé pour l'initialisation du champ de phase  $\phi$  lors de la simulation du modèle à champ de phase ternaire.

La simulation est réalisée sur un domaine de  $1024^2$  noeuds. L'interface initiale déformée de la Figure 42-(a) est créée en prenant une portion d'un milieu poreux caractérisé par micro-tomographie, simplement pour avoir une interface irrégulière. Une perturbation périodique permet des simulations similaires, mais la périodicité se répercute sur la porosité créée dans le solide. La Figure 42-(a) correspond au milieu obtenu après le lissage initial de l'interface décrit dans le paragraphe précédent. Les autres images de la Figure 42 montrent la composition en eau à différents instants de la simulation. La simulation a été réalisée sur un total de  $3 \times 10^7$  itérations, ce qui prend environ 24 h sur une carte GPU V100. Le temps simulé correspond à environ 1,5 jour.

Durant la simulation, on peut distinguer trois étapes principales :

- ~ Au début de la simulation, en Figure 42-(b), on observe un front de diffusion uniforme d'eau dans le verre. Le verre est hydraté par diffusion de l'eau.
- ~ Par la suite, le front de diffusion s'avance dans le verre et des pores aqueux commencent à se former proche de l'interface, là où la composition en eau est plus élevée (Figure 42-(c)). Au fur et à mesure que le front de diffusion d'eau avance, ces pores se forment plus en profondeur dans le verre (Figure 42-(d)).
- ~ Enfin, sur une échelle de temps plus longue, on observe une croissance de la taille des pores proches de l'interface (Figures 42-(e) et (f)).

De plus, la formation de la porosité se fait par une diminution de la composition en bore. Dans la couche de verre altérée (avec porosité), la partie solide contient presque exclusivement du silicium, et plus de bore. Le bore se retrouve dans les pores et dans la solution aqueuse externe. Les changements de composition de la phase solide sont illustrés en Figure 43-(a).

Ces étapes semblent correspondre aux mécanismes fondamentaux de la formation du gel d'altération décrits dans la Section I-2. En particulier, la formation de la porosité est entraînée par l'hydratation du verre et la porosité résultante se réorganise continuellement, en partie à cause de la tension de surface, ce qui peut correspondre à la maturation observée dans les gels. De plus, qualitativement, les images de simulations obtenues sont assez ressemblantes aux images de gels d'altération obtenues par MET, comme en Figure 6. Le modèle devrait donc pouvoir générer des résultats comparables à ces observations expérimentales.

De plus, cette méthode présente un avantage important par rapport à la méthode du chapitre précédent : la simulation ne dépend pas de la condition initiale des compositions, puisque le verre a une composition initiale homogène. Il n'est donc pas nécessaire d'utiliser des conditions initiales respectant la répartition spatiale de bore et de silicium d'un verre réel. Cela réduit également les problèmes de sensibilité des résultats aux conditions initiales.

L'objectif à terme de ces simulations est d'obtenir des résultats concernant l'évolution de la porosité du gel et son impact sur la mobilité des éléments (voir Section I-3). Dans notre modèle, la mobilité des éléments dissous (bore, silicium) est directement corrélée à la mobilité de l'eau, car la diffusion ne se fait que par échange avec des molécules d'eau (voir Section III-2.6). Pour mesurer l'impact du gel sur la mobilité des éléments, on regarde en Figure 43-(b) le profil de

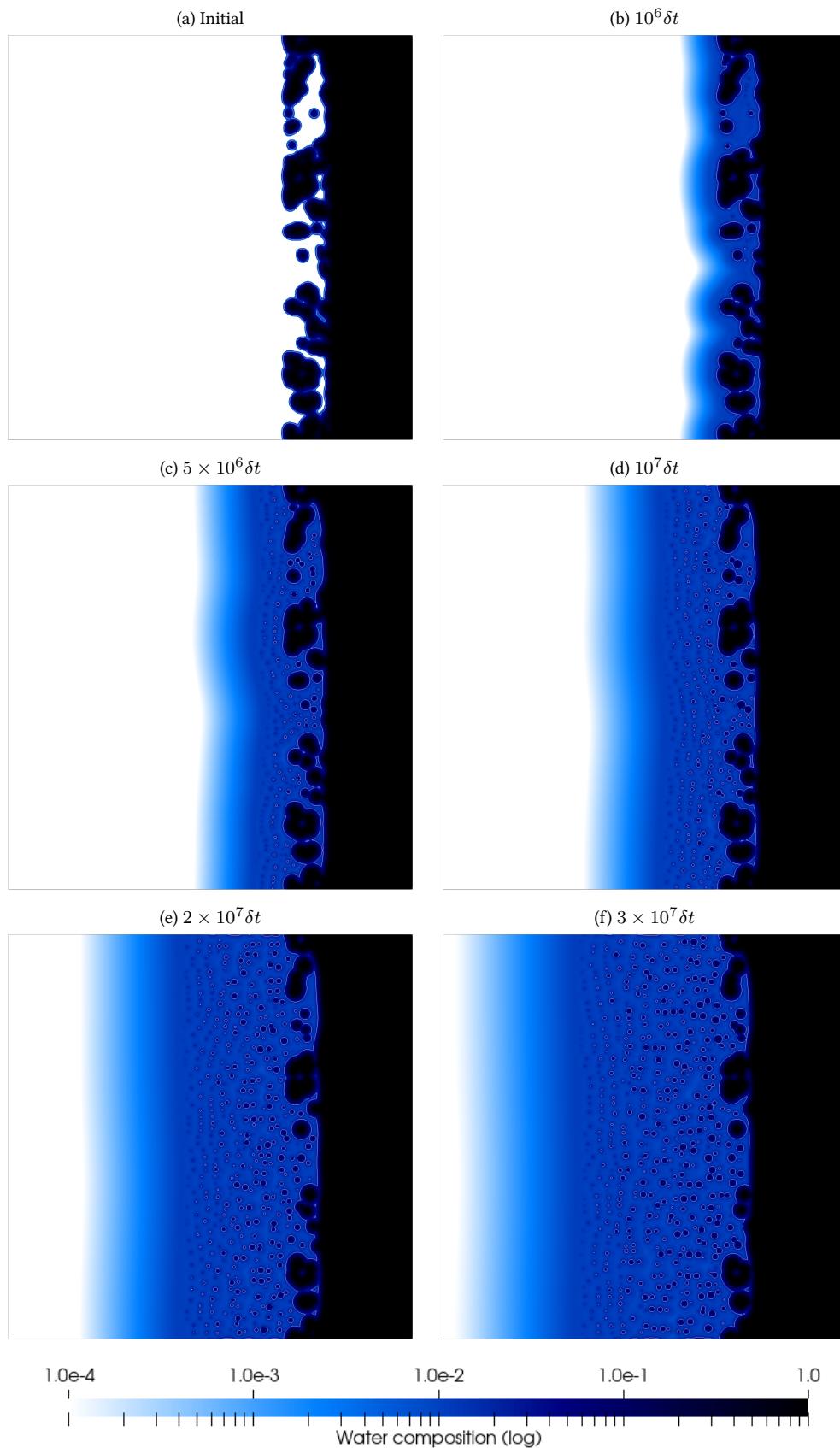


FIGURE 42 – Simulation de la formation de porosité par instabilité d’interface : composition en eau dans le domaine. Le blanc correspond au verre sain, les teintes de bleu indiquent un verre hydraté, et le noir correspond à la solution aqueuse.

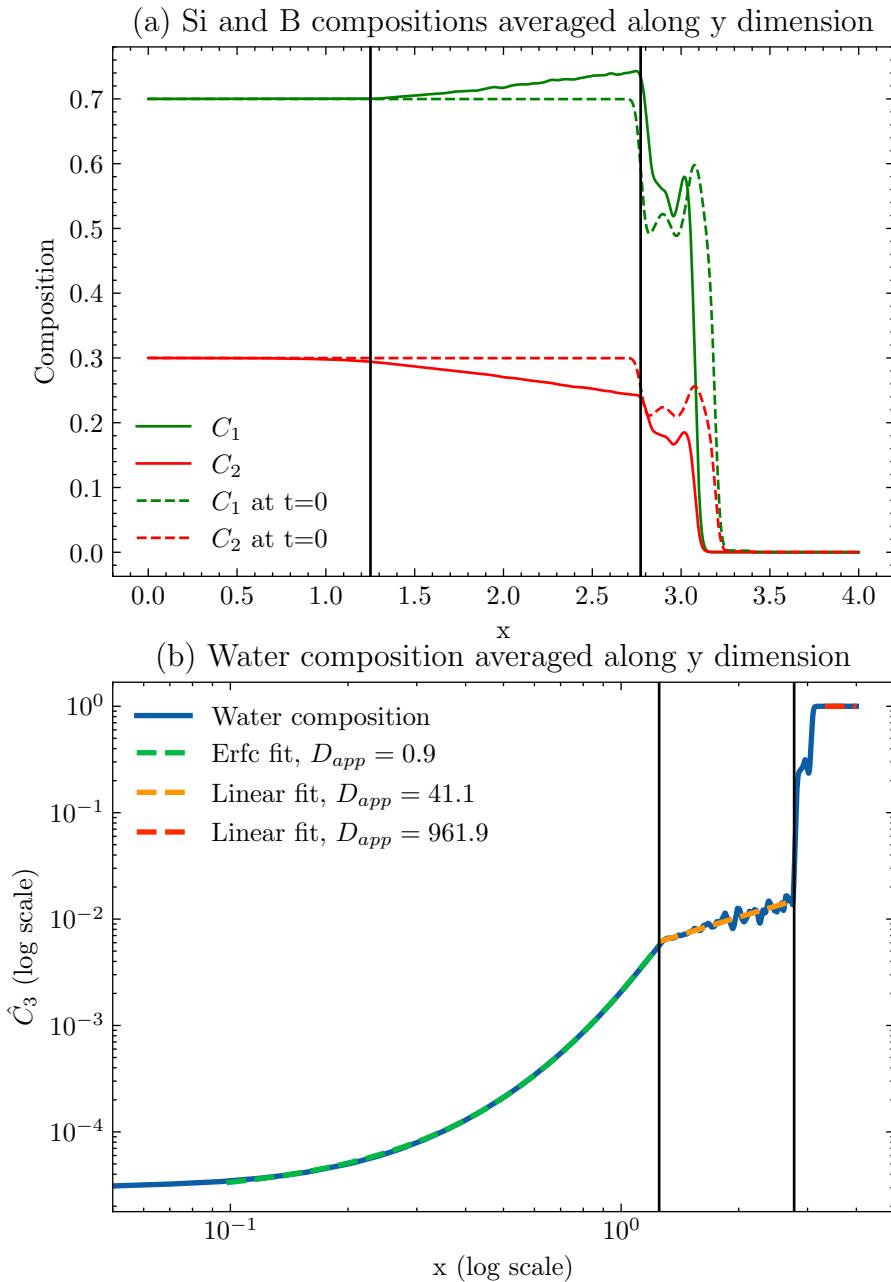


FIGURE 43 – Compositions en silicium, bore et eau ( $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$ ) dans la simulation, moyennées selon la direction  $y$ , en fonction de la profondeur  $x$ . Profils pris au temps  $t = 3 \times 10^7 \delta t$  (fin de la simulation). (a) Compositions en silicium et en bore. (b) Composition en eau. Échelle log-log.

composition en eau moyenné selon la direction  $y$ ,  $\hat{C}_3(x) = \int C_3 dy$ . Deux tendances distinctes se démarquent. Dans la zone de diffusion homogène, en profondeur dans le verre, on a un profil en erfc, solution classique de l'équation de diffusion. Le coefficient de diffusion obtenu par ajustement vaut  $D_{app} \simeq 0.92$ , ce qui correspond au coefficient de diffusion du bore dans le verre  $D_2^s = 1$ . Dans la zone de verre altéré (gel) où la porosité s'est formée, on a un profil de composition linéaire, ce qui indique un coefficient de diffusion apparent significativement plus élevé que celui de l'eau dans le verre.

On souhaite estimer ce coefficient de diffusion dans la couche poreuse. Pour cela, on a besoin du flux de composition  $F$ . À partir ce de flux, on peut estimer le coefficient de diffusion apparent  $D_{app} = F/p$  où  $p$  est la pente du profil de composition. On utilise pour cela un profil en erfc ajusté sur le profil de diffusion dans le verre sain. Ce profil ajusté est tracé en vert sur la Figure 43-(b). On obtient le flux  $F$  en utilisant la dérivée du profil en erfc au niveau de la transition entre les deux régions (point de jonction entre les courbes pointillées verte et orange en Figure 43-(b)). On obtient une estimation du coefficient de diffusion apparent  $D_{app} \simeq 41.1$ . Ce coefficient de diffusion est donc environ 40 fois plus grand que le coefficient de diffusion de l'eau dans le verre sain, et 25 fois plus petit que celui de l'eau dans la phase liquide. Cette valeur est significativement plus importante que ce que l'on peut attendre dans un milieu avec une porosité complètement fermée qui n'évolue pas.

Dans ce cas (porosité fermée sans évolution), on peut calculer le coefficient de diffusion apparent par homogénéisation de l'équation de diffusion. On obtient par cette méthode un coefficient de diffusion apparent qui correspond à la moyenne harmonique spatiale du coefficient de diffusion. On peut donc calculer la moyenne harmonique entre  $D_2^s$  et  $D_2^l$  pondérée par la porosité pour obtenir une estimation théorique. Le résultat est à peine plus grand que  $D_2^s$ , car la porosité est très faible. Le coefficient de diffusion apparent calculé dans le paragraphe précédent n'est donc pas issu uniquement de la présence de la porosité, mais doit être causé par un autre phénomène.

On calcule également avec la même méthode le coefficient de diffusion apparent dans la solution extérieure. On utilise le même flux de composition, qui doit être égal, car les 2 zones avec un profil stationnaire sont adjacentes. On obtient  $D_{app} \simeq 962$ , ce qui est assez proche de la valeur théorique  $D^l = 1000$ . Ce calcul, ainsi que celui du coefficient de diffusion apparent dans le front de diffusion en erfc, permettent de s'assurer que la diffusion est correctement résolue dans les phases liquides et solides. L'écart peut être justifié par le fait que l'interface initiale n'est pas plane sa position en  $x$  varie assez fortement selon la direction  $y$ . Le profil de composition moyen en  $y$  tient compte de zones liquides de profondeurs différentes, ce qui explique l'imprécision.

Pour expliquer cette mobilité élevée de l'eau dans la couche poreuse, il faut prendre en compte la mobilité des pores. L'évolution de la porosité semble donc jouer un rôle important dans la mobilité des éléments du verre. En regardant la simulation sur des échelles de temps plus petites, on peut distinguer quatre mécanismes de réorganisation des pores :

1. La coalescence d'un petit pore vers un grand pore au sein de la zone altérée. Il s'agit d'un mécanisme classique de mûrissement d'Ostwald. L'encadré rouge de la Figure 44 montre un exemple de ce phénomène.
2. La coalescence d'un pore avec la solution externe. Il s'agit du même phénomène que le précédent, la solution externe joue le rôle du grand pore. Un exemple est présenté en

Figure 45.

3. Certains pores ont tendance à se déplacer vers l'extérieur du verre par dissolution d'un côté puis reprécipitation de l'autre, comme illustré en Figure 46. Ce phénomène affecte principalement les pores qui apparaissent au niveau du front de diffusion de l'eau dans le verre.
4. Le dernier mécanisme est représenté en Figure 47. On peut voir des chaînes de pores qui se forment et disparaissent en se propageant vers l'extérieur du verre.

Les deux premiers mécanismes sont simplement dus à l'effet de la tension de surface. La courbure de l'interface induit un excès d'énergie volumique locale correspondant à  $\sigma\kappa$  où  $\kappa$  est la courbure de l'interface. Cet excès d'énergie se répercute sur le potentiel chimique (de l'eau dans ce cas). Un gradient de potentiel chimique se met alors en place, dirigé depuis les interfaces à fortes courbures vers les interfaces à faibles courbures. Cela induit un flux de composition d'eau depuis les pores de petite taille vers les pores de grande taille. À cause de ce flux, le pore de petite taille va disparaître par précipitation à cause du manque d'eau. Dans le second mécanisme, l'interface quasi plane avec la solution extérieure joue le rôle du pore avec faible courbure et absorbe les petits pores proches de la surface.

Le troisième mécanisme se produit à cause du gradient de composition en eau dans le verre. À cause de la diffusion de l'eau depuis la solution extérieure vers l'intérieur du verre, la composition en eau est plus faible en profondeur du verre. À l'échelle d'un pore, ce gradient peut être suffisant pour entraîner un changement de phase opposé de chaque côté du pore. La composition en eau élevée à droite provoque la dissolution et la composition faible à gauche provoque la précipitation. Ce mécanisme est similaire au phénomène décrit dans [120, 121, 122], appelé *temperature gradient zone melting* (TGZM). Lorsqu'un solide contenant des bulles liquides ou gazeuses est placé dans un gradient de température, on peut observer la migration des pores par liquéfaction du côté chaud et solidification du côté froid. Ce phénomène trouve des applications dans la purification de matériaux par migration d'impuretés [122] ou l'étude de l'évolution des glaciers par la migration des bulles d'air ou d'eau salée dans la glace [121].

Enfin, le dernier mécanisme se produit à cause des instabilités thermodynamiques dues à la présence d'eau dans le solide. Ces instabilités thermodynamiques provoquent l'apparition initiale de porosité. Cependant, la nucléation des pores ne suffit pas à faire disparaître complètement la zone d'instabilité. Lorsqu'un pore liquide est créé dans le solide, il « aspire » la composition en eau présente dans le solide aux alentours, permettant au solide de retrouver une composition stable. Cependant, la diffusion de l'eau vers l'intérieur du verre implique que la composition en eau dans le solide diminue majoritairement à gauche du pore. L'aspiration de l'eau dans le solide à droite du pore est compensée par la diffusion depuis l'extérieur. Le solide à droite du pore reste donc instable à cause d'une composition en eau trop élevée, comme on peut le constater sur la Figure 48. La présence de ces instabilités du côté droit des pores permet la nucléation d'un nouveau pore plus proche de la surface du verre. Cette nucléation nécessite une zone instable dépourvue de pore suffisamment grande pour se déclencher. Initialement, ce nouveau pore est plus petit et donc moins stable (car l'interface est plus coûteuse énergétiquement), mais il va pouvoir croître grâce à l'apport d'eau depuis la droite par diffusion. Le pore de gauche va finir par être absorbé par le pore qui est apparu devant lui via le mécanisme n°1.

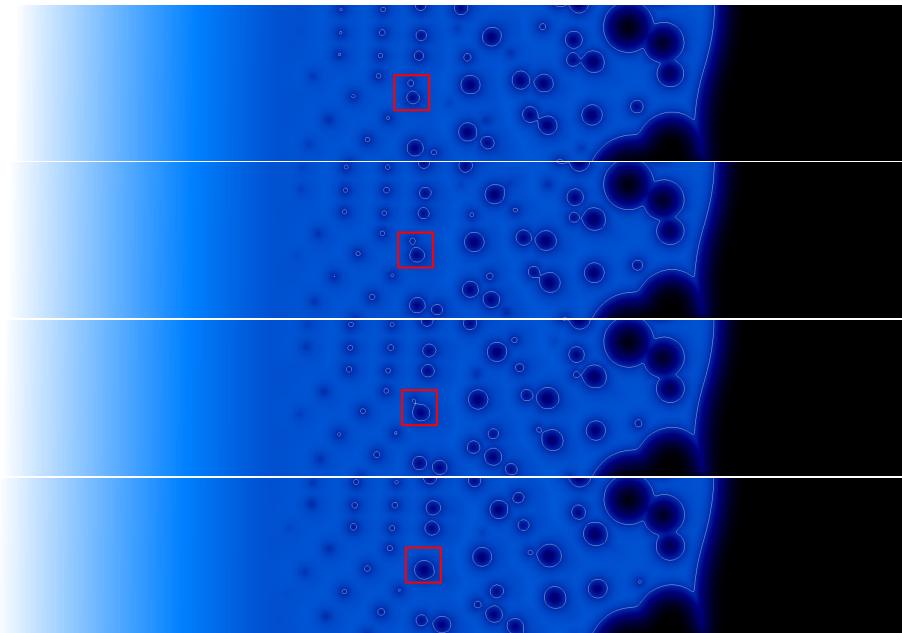


FIGURE 44 – Coalescence de pores par mûrissement d’Ostwald. Les images sont issues des pas de temps 15e6 à 16.5e6, prises tous les 25e4 pas de temps.

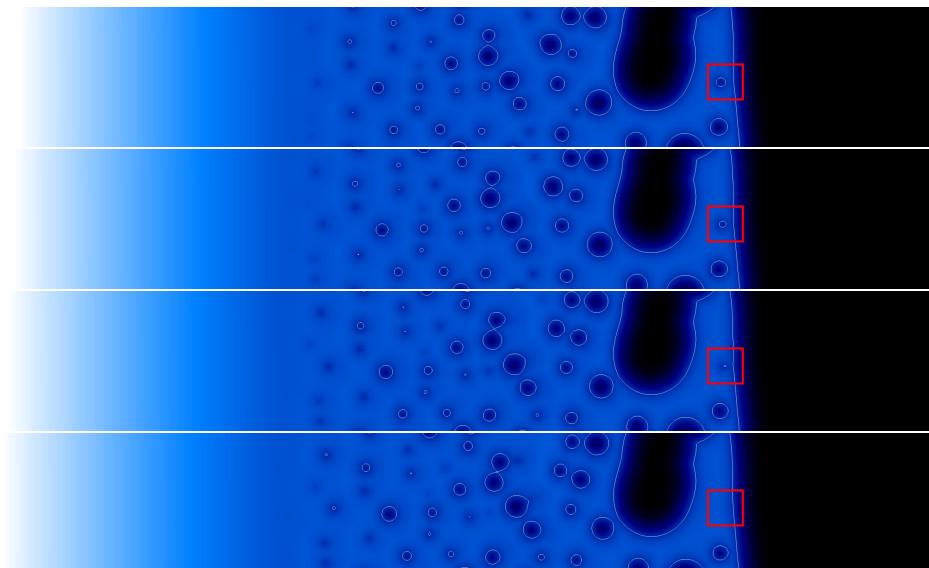


FIGURE 45 – Mécanisme de migration des pores par coalescence avec la solution extérieure, entraînée par la tension de surface. Les images sont issues des pas de temps 16e6 à 17.5e6, prises tous les 25e4 pas de temps.

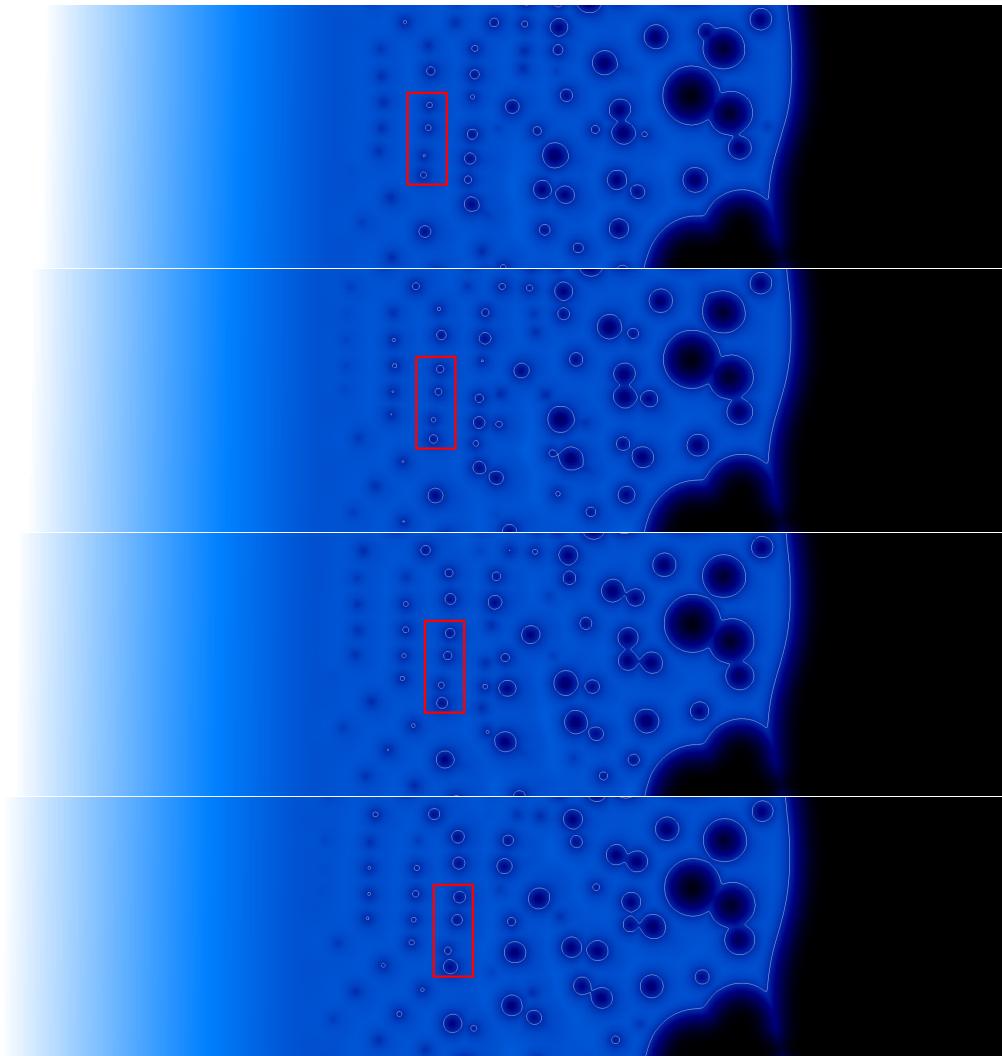


FIGURE 46 – Mécanisme de migration des pores par dissolution/représécipitation. La porosité se déplace dans le verre à cause du gradient de concentration en eau. Ce gradient de concentration provoque la dissolution à droite du pore, et la précipitation à gauche, ce qui résulte en un déplacement continu du pore. Les images sont issues des pas de temps  $13.5\text{e}6$  à  $15\text{e}6$ , prises tous les  $5\text{e}5$  pas de temps.

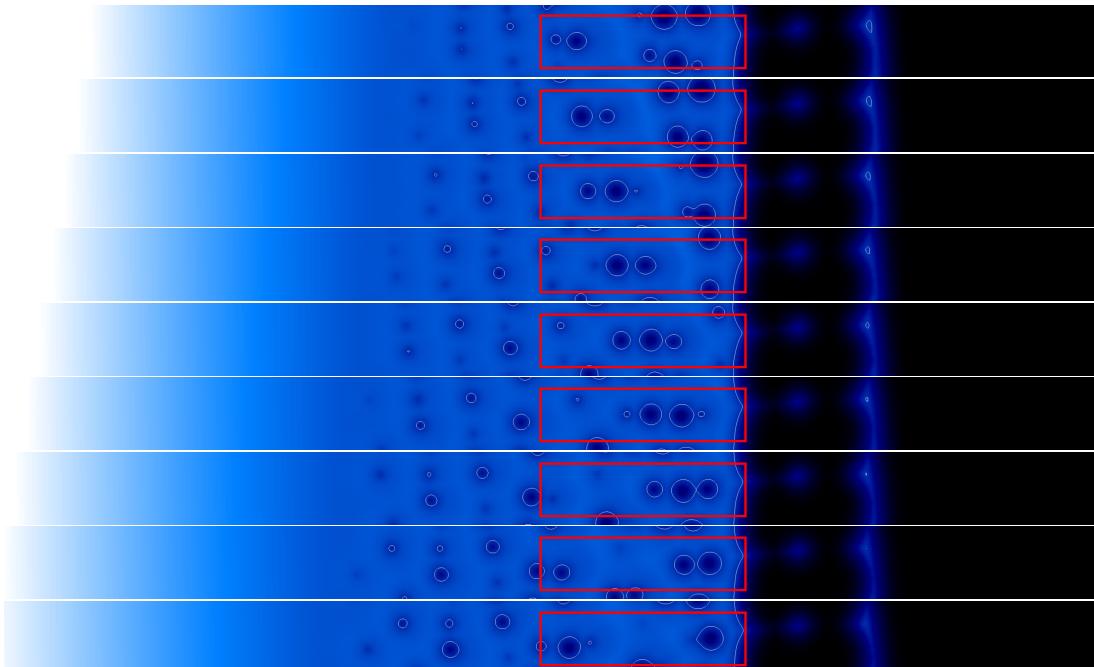


FIGURE 47 – Mécanisme de propagation de pores par « chaînage ». Le mécanisme se produit par une nucléation d'un pore à droite d'un pore existant à cause de la teneur en eau plus élevée. Après une croissance suffisante de ce nouveau pore, il devient plus grand que celui de gauche et va l'absorber par maturation d'Ostwald. Le processus se répète jusqu'à migration de la porosité en dehors du verre. Ce mécanisme est la cause principale de la migration du bore vers la solution aqueuse. Les « trains » de pores formés jouent le rôle de canaux que le bore peut emprunter pour se déplacer dans le gel. Les images sont issues des pas de temps 15e6 à 19e6, prises tous les 5e5 pas de temps.

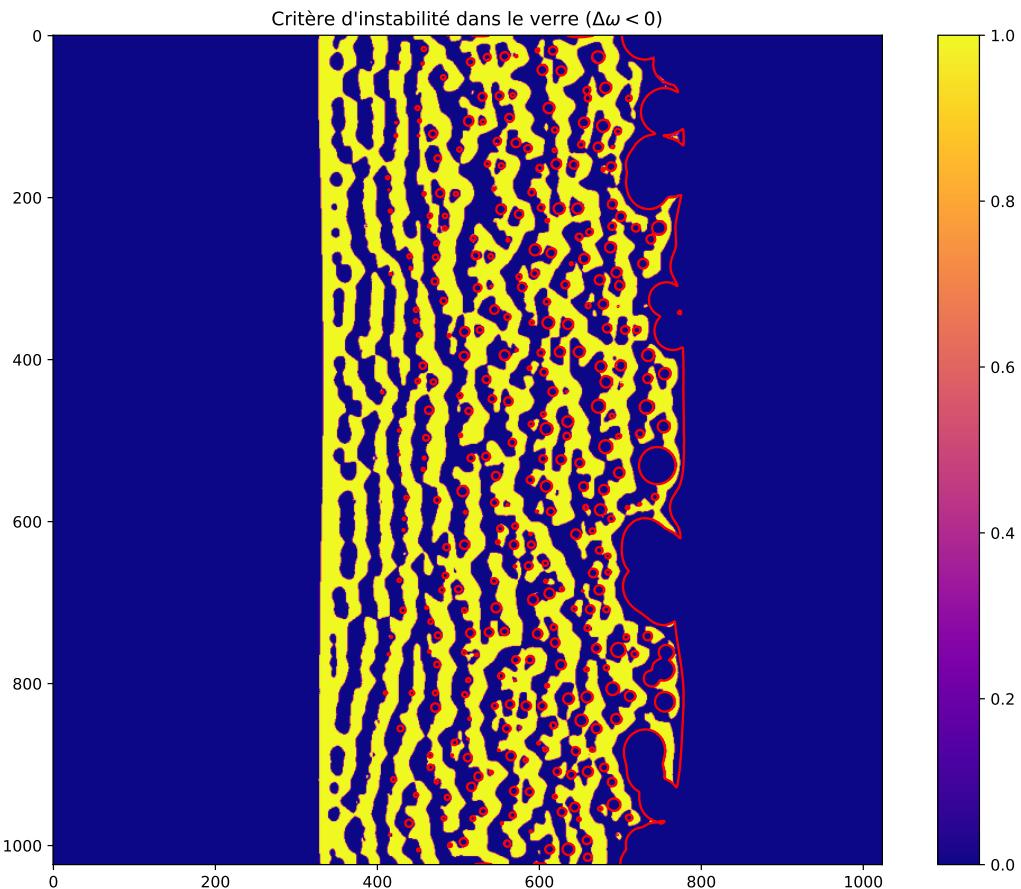


FIGURE 48 – Zones d'instabilités thermodynamiques dans la phase solide au pas de temps  $3 \times 10^7$ . Une valeur de 1 correspond à une zone instable, définie par  $\Delta\omega < 0$  et  $\phi = 0$  (voir Section IV-2.4.1). La zone d'instabilité plane tout à gauche correspond au début du front de diffusion d'eau uniforme dans le verre sain. Les premières zones bleues à gauche correspondent au début de la nucléation d'un pore. Les zones stables dans le solide sont situées à l'arrière des pores.

## 6 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons introduit une seconde méthode par laquelle un modèle à champ de phase ternaire peut permettre de simuler la formation de porosité à la surface d'un matériau par dissolution. Cette méthode est basée sur une propriété peu étudiée des couples de diffusion ternaires, pour lesquelles l'interface peut se retrouver en déséquilibre thermodynamique à cause de la diffusion.

Durant la thèse, nous avons remarqué que ce phénomène pouvait se produire lors de l'altération du verre, comme on peut le voir en Section IV-5.1. Nous avons donc cherché à appliquer ce phénomène à l'altération du verre, ce qui nous a permis d'obtenir les résultats de la Section IV-5.2. Cette méthode a servi durant la thèse à la rédaction d'un rapport technique interne CEA [123], concernant la simulation de l'altération du verre par un modèle à champ de phase.

Pour mieux comprendre le phénomène, nous avons ensuite mené une étude plus analytique du phénomène d'instabilité d'interface, qui est présentée dans les Sections IV-2, IV-3 et IV-4. L'objectif était de mieux comprendre les conditions d'instabilités dans le problème de Stefan, et en particulier les conditions de déclenchement de nucléation dans les simulations champ de phase. Cette partie du chapitre constitue une partie plus exploratoire de la thèse.

Pour finir, la méthode d'instabilités thermodynamique d'interface permet de simuler la formation d'un gel d'altération en se basant sur des hypothèses phénoménologiques simples, puisque la formation de porosité est due principalement à l'effet de la diffusion des différents composants. Le déroulement de la simulation est en bon accord avec les mécanismes d'altération du verre décrit en Section I-2.1.2. D'autre part, la formation de porosité est ici indépendante de la topologie initiale du bore dans le verre, ce qui réduit les incertitudes dans les résultats de simulation. Enfin, une conclusion importante se dégage de la dernière section : la mobilité des éléments dans le gel semble ne pas être due uniquement à la présence de porosité, mais aussi à la mobilité de la porosité elle-même. Cette mobilité de la porosité apparaît dans la simulation à travers plusieurs mécanismes originaux qui pourront être étudiés plus en détails dans des travaux futurs.

### Perspectives

La simulation de formation de porosité par instabilité d'interface dans le modèle à champ de phase offre une bonne cohérence phénoménologique avec la formation du gel d'altération. La prise en compte implicite de la tension de surface est également intéressante pour étudier la maturation du gel à plus long terme. Les résultats présentés dans ce chapitre manquent cependant d'une étude plus quantitative visant à confronter les simulations avec des résultats expérimentaux. Certains paramètres du modèle à champ de phase sont néanmoins difficiles à quantifier, en particulier le coefficient de couplage  $\lambda$  qui influe sur la vitesse de dissolution. Une possibilité serait de calibrer ce paramètre pour obtenir la même vitesse de dissolution initiale du verre, puis de comparer la simulation en utilisant la distribution de taille des pores ou la profondeur de la couche d'altération.

De plus, les résultats de ce chapitre ouvrent une voie nouvelle pour expliquer l'altération résiduelle après formation du gel d'altération, qui serait due à la mobilité de la porosité. Une

voie de poursuite d'étude est la simulation de la réorganisation de la porosité avec un modèle à champ de phase.

D'autre part, la majeure partie de ce chapitre portait sur la compréhension analytique des instabilités. L'objectif souhaité était de pouvoir prédire la formation de porosité selon la composition ou non, ce qui pourrait être un résultat très utile pour la compréhension de l'altération du verre. Cette possibilité s'appuie sur l'hypothèse que le modèle thermodynamique utilisé dans le modèle à champ de phase est suffisamment représentatif du verre. Pour aller plus loin, l'étude analytique des instabilités pourrait renseigner sur la cinétique de formation du gel. La poursuite de ces travaux présente un intérêt potentiel pour la compréhension de la formation du gel d'altération.

## Références du chapitre

- [55] Seong KIM, Won KIM et Toshio SUZUKI. « Phase-Field Model for Binary Alloys ». In : *Physical review. E, Statistical physics, plasmas, fluids, and related interdisciplinary topics* 60 (déc. 1999), p. 7186-97. DOI : [10.1103/PhysRevE.60.7186](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.60.7186) (cf. p. 50, 51, 129).
- [57] Téo BOUTIN, Werner VERDIER et Alain CARTALADE. « Grand-potential-based phase-field model of dissolution/precipitation : Lattice Boltzmann simulations of counter term effect on porous medium ». In : *Computational Materials Science* 207 (2022), p. 111261. ISSN : 0927-0256. DOI : [10.1016/j.commatsci.2022.111261](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111261) (cf. p. 53, 54, 109, 130, 165, 169, 185).
- [104] J.S. KIRKALDY et D.G. FEDAK. « Nonplanar interfaces in two-phase ternary diffusion couples ». In : *AIME TRANS* 224.3 (1962), p. 490-494 (cf. p. 128, 129).
- [105] J. S. KIRKALDY. « Diffusion in Multicomponent Metallic Systems : II. Solutions for Two-phase Systems With Applications to Transformations in Steel ». In : *Canadian Journal of Physics* 36.7 (juill. 1958), p. 907-916. ISSN : 1208-6045. DOI : [10.1139/p58-097](https://doi.org/10.1139/p58-097) (cf. p. 128).
- [106] D.E. COATES. « Interface Stability During Isothermal Ternary Phase Transformations ». Thèse de doct. Oct. 1970 (cf. p. 129, 134).
- [107] D.E. COATES et J.S. KIRKALDY. « Phase interface stability in isothermal ternary systems ». In : *Journal of Crystal Growth* 3-4 (1968), p. 549-554. ISSN : 0022-0248. DOI : [10.1016/0022-0248\(68\)90222-4](https://doi.org/10.1016/0022-0248(68)90222-4) (cf. p. 129).
- [108] D.E. COATES et J.S. KIRKALDY. « A perturbation analysis of phase interface stability in ternary systems ». In : *TRANS ASM* 62 (1969), p. 426-436 (cf. p. 129).
- [109] D. E. COATES et J. S. KIRKALDY. « Morphological stability of  $\alpha$ - $\beta$  phase interfaces in the Cu-Zn-Ni system at 775°C ». In : *Metallurgical and Materials Transactions B* 2.12 (déc. 1971), p. 3467-3477. DOI : [10.1007/bf02811629](https://doi.org/10.1007/bf02811629) (cf. p. 129, 133, 151).
- [110] P. MAUGIS et al. « Degeneracy of diffusion paths in ternary, two-phase diffusion couples ». In : *Journal of Applied Physics* 79.10 (mai 1996), p. 7592-7595. DOI : [10.1063/1.362416](https://doi.org/10.1063/1.362416) (cf. p. 129).
- [111] Philippe MAUGIS et al. « Multiple interface velocity solutions for ternary biphasic infinite diffusion couples ». In : *Acta Materialia - ACTA MATER* 45 (mai 1997), p. 1941-1954. DOI : [10.1016/S1359-6454\(96\)00321-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(96)00321-7) (cf. p. 129, 130, 132, 134, 136, 214).
- [112] William BOETTINGER et al. « On the properties of  $\alpha/\alpha+\beta$  ternary diffusion couples ». In : *Acta Materialia - ACTA MATER* 48 (jan. 2000), p. 481-492. DOI : [10.1016/S1359-6454\(99\)00357-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00357-2) (cf. p. 129, 219).
- [113] Jeroen HEULENS, Bart BLANPAIN et Nele MOELANS. « Phase-field analysis of a ternary two-phase diffusion couple with multiple analytical solutions ». In : *Acta Materialia - ACTA MATER* 59 (juin 2011), p. 3946-3954. DOI : [10.1016/j.actamat.2011.03.020](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.03.020) (cf. p. 129, 136, 140, 142, 145, 148, 150).
- [114] J.J. HOYT. « Analysis of morphological stability in ternary two-phase diffusion couples ». In : *Journal of Crystal Growth* 549 (2020), p. 125850. ISSN : 0022-0248. DOI : [10.1016/j.jcrysGro.2020.125850](https://doi.org/10.1016/j.jcrysGro.2020.125850) (cf. p. 129, 167).
- [115] W. W. MULLINS et R. F. SEKERKA. « Stability of a Planar Interface During Solidification of a Dilute Binary Alloy ». In : *Journal of Applied Physics* 35.2 (fév. 1964), p. 444-451. DOI : [10.1063/1.1713333](https://doi.org/10.1063/1.1713333) (cf. p. 129, 167).

- [116] David W. HAHN et M. Necati ÖZİŞİK. *Heat Conduction*. John Wiley & Sons, Inc., août 2012. doi : [10.1002/9781118411285](https://doi.org/10.1002/9781118411285) (cf. p. 130).
- [117] S.C. GUPTA. *The Classical Stefan Problem. Basic Concepts, Modelling and Analysis with Quasi-Analytical Solutions and Methods*. Elsevier, 2018. ISBN : 9780444635815. doi : [10.1016/c2017-0-02306-6](https://doi.org/10.1016/c2017-0-02306-6) (cf. p. 130, 136).
- [118] D. C. WILSON. « Lagrangian Coordinates for Moving Boundary Problems ». In : *SIAM Journal on Applied Mathematics* 42.6 (déc. 1982), p. 1195-1201. ISSN : 1095-712X. doi : [10.1137/0142083](https://doi.org/10.1137/0142083) (cf. p. 136).
- [119] Avner FRIEDMAN. « Free boundary problems for parabolic equations ». In : *Bulletin of the American Mathematical Society* 76.5 (1970), p. 934-941 (cf. p. 136).
- [120] W. G. PFANN. « Temperature Gradient Zone Melting ». In : *JOM* 7.9 (sept. 1955), p. 961-964. ISSN : 1543-1851. doi : [10.1007/bf03377594](https://doi.org/10.1007/bf03377594) (cf. p. 157).
- [121] R. L. SHREVE. « Migration of air bubbles, vapor figures, and brine pockers in ice under a temperature gradient ». In : *Journal of Geophysical Research* 72.16 (août 1967), p. 4093-4100. ISSN : 0148-0227. doi : [10.1029/jz072i016p04093](https://doi.org/10.1029/jz072i016p04093) (cf. p. 157).
- [122] Swanand PAWAR et al. « Analysis of temperature gradient zone melting and the thermal migration of liquid particles through a solid ». In : *Acta Materialia* 228 (avr. 2022), p. 117780. ISSN : 1359-6454. doi : [10.1016/j.actamat.2022.117780](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.117780) (cf. p. 157).
- [123] Téo BOUTIN. *Modèle champ de phase de dissolution d'un solide à 3 composants : application à l'altération des verres de stockage borosilicatés*. Rapp. tech. NT 2022-70883. CEA-DES-ISAS-DM2S-STMF-LMSF, nov. 2022 (cf. p. 162).

---

# Conclusion

---

Cette thèse a démarré par l'étude de la simulation de la dissolution d'un milieu poreux par un modèle à champ de phase [57], dont un des objectifs était la prise en main des méthodes à champ de phase et de la méthode de Boltzmann sur réseau. Un travail d'implémentation autour de la méthode LBM a également été réalisé afin de faciliter l'implémentation de modèles physiques dans le code LBM\_saclay. Puis, dans le but de modéliser la dissolution du verre à l'échelle du gel d'altération, nous avons étudié la bibliographie de l'altération des verres. En collaboration avec le projet VESTA du CEA, nous avons dégagé deux phénomènes cruciaux nécessaires à la formation du gel d'altération : le caractère multicomposant (différences de solubilité entre les composants) et l'hydratation du verre (diffusion d'eau dans le verre).

Nous avons alors proposé un modèle à champ de phase qui tient compte de ces deux aspects, présenté dans le Chapitre III. Ce modèle est basé sur la minimisation d'une fonctionnelle de grand-potentiel, qui a pour but de décrire correctement les forces thermodynamiques entraînant un changement d'état dû à un déséquilibre chimique. Dans notre cas, ce modèle couple une phase solide (le verre) et une phase liquide (le solvant aqueux) dont la frontière évolue par dissolution (ou précipitation) du solide, accompagné d'un flux de composant entre les deux phases. Ce modèle de changement de phase est accompagné de la diffusion des espèces chimiques et la thermodynamique des phases est décrite par une modélisation de l'énergie libre des phases utilisant l'approximation de l'entropie d'une solution diluée.

Pour tenir compte des différences de solubilité entre les composants, nous avons choisi de modéliser un système à trois composants : le solvant et deux composants du verre ayant des solubilités différentes. Le composant soluble est principalement associé au bore et le composant peu soluble au silicium. Pour modéliser l'hydratation du verre, nous avons considéré que le solide admet une solubilité d'eau admissible dans le verre non-altéré, et que cette eau peut être transportée au sein du verre par une diffusion réactive, avec un coefficient de diffusion très faible. Cette prise en compte de l'hydratation soulève une difficulté importante : il devient nécessaire de coupler une diffusion très rapide des composants du verre dans la solution aqueuse avec une diffusion lente de l'eau dans le verre. Pour contourner ce problème, j'ai développé une méthode originale permettant de résoudre la diffusion dans les zones liquides d'un milieu poreux en atteignant l'état stationnaire de manière instantanée.

Avec cette méthode, nous avons pu simuler la formation de porosité dans un verre de composition initiale spatialement inhomogène. Ce type de simulation correspond à la formation du gel d'altération observé dans les verres CJ2 ou ISG [14]. La porosité se forme par dissolution préférentielle des éléments solubles (dans notre cas le bore). Les zones riches en éléments solubles laissent place à une porosité largement ouverte, qui va se refermer par réorganisation des éléments peu solubles (le silicium). Dans notre modèle, cette réorganisation est due à l'effet de la tension de surface. Dans les simulations réalisées avec ce modèle, nous avons pu observer un comportement du milieu cohérent avec les connaissances

expérimentales, en particulier la transition entre différents régimes d'altération, qui semblent être influencés par la manière dont la porosité se forme. Ces simulations n'ont pas été poussées au point d'obtenir des résultats quantitatifs, en partie car l'implémentation algorithmique est encore incomplète et ne permet que des performances limitées. Cependant, une méthode d'implémentation performante a été proposée et permettra de réaliser des simulations sur des échelles spatiales et temporelles suffisantes pour obtenir des résultats comparables aux données expérimentales.

Puis, dans le Chapitre IV, une méthode alternative pour la simulation de formation de porosité dans un solide par dissolution a été proposée et étudiée. Cette approche est basée sur un phénomène d'instabilité d'interface qui se produit dans les systèmes ternaires lorsque la mobilité des éléments varie fortement d'une phase à l'autre. Le Chapitre IV présente dans un premier temps une étude théorique de ce phénomène (Sections IV-2, IV-3 et IV-4), puis dans un second temps sa mise en œuvre en simulation appliquée à la formation d'un milieu poreux (Section IV-5). Dans la partie théorique nous cherchons à comprendre le phénomène d'instabilité et à justifier sa mise en œuvre dans les simulations champs de phase. Ces travaux ne sont pas entièrement aboutis, mais permettent tout de même de soutenir la validité physique de ce phénomène dans les simulations champ de phase.

La partie applicative à pour but de mettre en œuvre ce phénomène afin de simuler la formation de porosité dans le verre. Après avoir montré que les paramètres du verre (diffusion et compositions) remplissent les conditions d'instabilités, la simulation du modèle à champ de phase avec des paramètres proches de ceux du verre permet d'observer la formation d'un gel d'altération similaire aux images obtenues expérimentalement. L'analyse de la simulation permet de proposer de nouvelles voies d'études de l'impact du gel d'altération sur la dissolution du verre. En particulier, on observe une augmentation importante de la mobilité des éléments dans la couche poreuse formée, qui semble due à la mobilité de la porosité, plutôt qu'à la présence de porosité ouverte dans le gel. Les mécanismes et la dynamique de réorganisation de la porosité dans un gel de silice sont une voie d'étude future importante, qui pourra être étudiée par des modèles à champ de phase.

En résumé, durant ces travaux de thèse, nous avons proposé deux méthodes de modélisation basées sur la méthode champ de phase pour la simulation de la formation et de l'évolution du gel d'altération dans des verres borosilicatés. Ces méthodes sont pensées spécifiquement pour la simulation du gel d'altération, mais pourraient être appliquées à d'autres problèmes concernant la dissolution d'un solide multicomposant. Nous avons démontré la cohérence phénoménologique de ces méthodes avec les principaux mécanismes d'altération et nous avons pu obtenir quelques résultats intéressants qui pourraient permettre de mieux comprendre la mobilité des éléments dans le gel d'altération.

## Perspectives

Quelques perspectives de poursuites ont déjà été proposées dans les conclusions des chapitres précédents. Ces perspectives s'articulent autour de deux axes principaux :

- ~ La simulation quantitative de l'évolution de la porosité dans le gel d'altération, à fin de remontée d'échelle par la détermination de la mobilité des éléments dans le gel d'altération. Dans ce but, l'utilisation de la méthode du Chapitre III (diffusion

instantanée) semble plus appropriée. Comme mentionné dans la conclusion de ce chapitre, il est important d'étudier l'influence des paramètres numériques et physiques sur la méthode et de valider expérimentalement la modélisation. Un travail d'implémentation reste également nécessaire pour permettre des simulations à plus grande échelle.

- ▲ La compréhension des mécanismes de formation et d'évolution de la porosité. Dans le Chapitre IV, nous avons pu observer des mécanismes de migration de pores très particuliers qui permettent le transport du bore dissous vers l'extérieur du verre. Les mécanismes d'évolution de la porosité dans le gel ne sont pas bien connus, il est donc difficile d'évaluer la pertinence de ces résultats de simulation. Des études expérimentales ciblées sur ces phénomènes pourraient être mise en place.

Un de ces mécanismes de migration des pores est dû aux instabilités thermodynamiques provoquées par la diffusion de l'eau. L'étude théorique de ces instabilités pourrait aider à comprendre ce mécanisme. Les travaux du chapitre IV sur ce sujet n'ont pas abouti à des résultats concluant sur la prédiction du déclenchement de nucléation par instabilité. Une approche de type Mullins-Sekerka [133, 115, 114] pourrait apporter une meilleure compréhension.

Enfin, dans le cas où la validation expérimentale de la modélisation proposée dans cette thèse porte ses fruits sur des verres simples, il pourra être intéressant de chercher à appliquer le modèle à des verres plus complexes, en ajoutant des composants ou en améliorant la modélisation de la thermodynamique. De plus, des variations sur le modèle peuvent être étudiées, en particulier pour éviter certaines des limitations du modèle discutées en Section III-2.6. Par exemple, l'hypothèse de volume molaire constant pour tous les composants pourrait être évitée afin de mieux décrire la diffusion de l'eau dans le verre sain.



---

## ANNEXE A

---

# Développement asymptotique du modèle champ de phase binaire en formulation grand-potentiel

### *Sommaire du chapitre*

---

A-1	Modèle à champ de phase étudié	170
A-2	Cadre de l'analyse asymptotique	171
A-3	Coordonnées curvilignes	174
A-4	Analyse dans la région externe	177
A-5	Développement des équations dans le domaine intérieur	178
A-6	Analyse des équations dans la région interne	184
A-7	Système d'équations asymptotique	192
A-8	Contrôle de la tension de surface	198
	Références	206

---

Dans cette annexe, nous proposons une analyse asymptotique du modèle champ de phase issu de [52] dans le cas général, c'est-à-dire avec des énergies libres quelconques. Une version simplifiée, limitée à l'utilisation d'énergies libres quadratiques, a été publiée dans l'annexe de l'article [57]. Une version étendue au modèle ternaire mais restreinte aux énergies libres quadratiques peut être trouvée dans la thèse de VERDIER [58].

Cette analyse asymptotique est détaillée au maximum, en explicitant tous les termes et leur origine. Nous proposons également en Section A-7.4 une méthode générale pour corriger certains termes d'erreurs de la limite asymptotique en utilisant le courant d'anti-trapping et en Section A-8 nous introduisons les différentes méthodes permettant de contrôler la tension de surface dans les modèles à champ de phase, accompagnés de leur analyse asymptotique.

Les résultats de la Section A-7.4 sont en théorie applicable au modèle avec énergies libres de solution diluée. De plus, ils peuvent être étendus au modèle ternaire assez facilement, car le troisième composant change relativement peu l'analyse asymptotique. Ceci permettrait de l'appliquer au modèle du Chapitre III, mais nous n'avons pas eu le temps d'effectuer des validations numériques à ce sujet.

Les travaux présentés dans cette annexe ne sont donc pas directement utiles à la réalisation de la thèse, mais ils ont été très important pour ma compréhension générale de la méthode

champ de phase, sans laquelle je n'aurais pas pu obtenir les résultats des chapitres III et IV. De plus, cette analyse étant présentée de manière très détaillée, avec par exemple la définition des coordonnées curvilignes et l'expression des opérateurs différentiels dans ce nouveau système de coordonnées, ou le développement asymptotique des opérateurs différentiels en Section A-5.1, elle pourra servir de référence future.

Nous commencerons par rappeler le modèle étudié en Section A-1. La Section A-2 présente le cadre de base dans lequel l'analyse est réalisée, dont l'adimensionnement des paramètres. La Section A-3 définit le système de coordonnées curvilignes et les détails du changement de base. La Section A-4 s'intéresse à l'analyse asymptotique du domaine extérieur (à l'interface), puis les Sections A-5 et A-6 sont consacrées à l'analyse dans le domaine intérieur. Enfin, la Section A-7 résume les résultats obtenus dans un modèle à interface nette équivalent et s'intéresse à la correction des termes d'erreurs. Pour finir, la Section A-8 introduit les différents termes permettant de contrôler les effets de tension de surface dans le modèle à champ de phase, accompagnés de leur analyse asymptotique.

## 1 Modèle à champ de phase étudié

Nous allons réaliser le développement asymptotique pour le modèle à champ de phase issu de [52], qui est dérivé à partir d'un grand-potentiel et prend la forme

$$\tau_\phi \partial_t \phi = W^2 \nabla^2 \phi - g'(\phi) - \lambda \frac{\partial \omega(\phi, \mu)}{\partial \phi} \quad (179a)$$

$$\chi(\phi, \mu) \partial_t \mu = \nabla \cdot [D_l q(\phi, \mu) \nabla \mu] - \partial_t \phi \partial_\phi C(\phi, \mu) \quad (179b)$$

$$\chi(\phi, \mu) = \partial_\mu C(\phi, \mu) \quad (179c)$$

Les équations précédentes sont présentées avec les variables principales  $\phi$  et  $\mu$ , et il peut être étudié directement sous cette forme. Cependant, dans ce manuscrit, les modèles utilisés ont été réécrit en utilisant comme variables principales  $\phi$  et  $C$  en utilisant la relation de fermeture, ce qui permettait d'améliorer les propriétés de conservation dans les simulations numériques. Nous allons donc réaliser l'analyse asymptotique pour le modèle réécrit sous cette forme. Nous considérerons également un terme supplémentaire, le courant d'anti-trapping, qui est défini dans le paragraphe A-1 ci-dessous. Voici les équations après ces modifications :

$$\tau_\phi \partial_t \phi = W^2 \nabla^2 \phi - g'(\phi) - \lambda \frac{\partial \omega^p(\phi, \mu)}{\partial \phi} \quad (180a)$$

$$\partial_t C = \nabla \cdot [D^l q(\phi, \mu) \nabla \mu] - \nabla \cdot [\mathbf{J}_{at}] \quad (180b)$$

$$C = -\frac{\partial \omega^h(\phi, \mu)}{\partial \mu} \quad (180c)$$

Le terme d'anti-trapping est indiqué ici par coloration bleu, et les termes associés qui apparaîtront dans les calculs réalisés dans la suite suivront cette convention. Nous avons également introduit la notation  $\omega^f(\phi, \mu) = f(\phi) \omega_l(\mu) + (1 - f(\phi)) \omega_s(\mu)$ , appliquée avec  $f = h$  et  $f = p$ . Cette modification est motivée par les résultats classiques de l'analyse asymptotique [69, 56, 124], qui indiquent que l'utilisation de fonctions d'interpolations différentes dans les équations (180a) et (180c) offre plus de degrés de liberté et permet

d'obtenir de meilleures corrections par la suite. Elle est également utilisée par [56, 124, 69] entre autres.

Dans l'équation (180b),  $q$  est défini par  $q(\phi, \mu) = D(\phi)\chi(\phi, \mu)/D_l$ , où  $D(\phi)$  est l'interpolation des coefficients de diffusion de chacune des 2 phases  $D^l$  et  $D^s$ , et  $\chi$  est la susceptibilité définie par  $\chi(\phi, \mu) = \partial_\mu C(\phi, \mu)$ . Dans la suite, on notera parfois  $q^l(\mu) = q(1, \mu)$  et  $q^s(\mu) = q(0, \mu)$ . Les autres fonctions-paramètres du modèle sont le potentiel à double puits  $g$ , et  $p$  et  $h$ , qui sont des fonctions d'interpolations entre les positions des deux minimums de  $g$ .

Ces différentes fonctions font parties des données du modèles, et l'analyse présentée par la suite est valable quelles que soit les fonctions choisies. Cependant, nous utiliserons les fonctions définies dans le tableau 10, dont les propriétés sont suffisantes pour obtenir de bons résultats. Par la suite, lorsque nous obtiendrons ou utiliserons des résultats dépendants de l'utilisation d'une forme spécifique de ces fonctions, nous ferons explicitement référence à ce tableau.

$g(\phi)$	$8\phi^2(1-\phi)^2$	$g'(\phi)$	$16\phi(1-\phi)(1-2\phi)$
$p(\phi)$	$\phi^2(3-2\phi)$	$p'(\phi)$	$6\phi(1-\phi)$
$h(\phi)$	$\phi$	$h'(\phi)$	1
$D(\phi)$	$D^l\phi + D^s(1-\phi)$	$D'(\phi)$	$D^l - D^s$

TABLE 10 – Fonctions d'interpolation dans le modèle champ de phase analysé.

### Courant d'anti-trapping

Dans l'équation (180b), le terme d'advection en bleu  $-\nabla \cdot \mathbf{J}_{at}$  est un terme de correction dit « courant d'anti-trapping », qui est introduit dans le modèle pour corriger la continuité du potentiel chimique à l'interface, qui n'est pas toujours respectée dans le modèle asymptotique. Ce terme prend la forme

$$\mathbf{J}_{at} = -U(\phi, \mu) W \frac{\partial \phi}{\partial t} \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} \quad (181)$$

où  $U(\phi, \mu)$  est une fonction à définir plus tard, selon le résultat de l'analyse. Durant toute l'analyse présentée dans cette annexe, les termes issus de cette correction seront colorés en bleu, ainsi que les explications associées.

## 2 Cadre de l'analyse asymptotique

Dans cette section, nous introduisons les principaux concepts nécessaires à l'analyse asymptotique d'un modèle à champ de phase.

Le principe de l'analyse asymptotique est de développer les inconnues du problème (180a-180c), c'est-à-dire  $\phi$ ,  $\mu$  et  $C$ , en série de puissance selon un paramètre  $\varepsilon$  lié à l'épaisseur d'interface. Lorsque  $\varepsilon$  est petit (c'est-à-dire que l'interface est fine et que l'on se rapproche d'un modèle à interface nette), on va pouvoir isoler les contributions aux différents ordres en  $\varepsilon$  dans les équations (180a-180c). L'analyse des équations aux différents ordres va permettre

d'établir un modèle à interface nette équivalent asymptotiquement à notre modèle champ de phase.

La contribution à l'ordre 0 ( $\varepsilon^0$ ) correspondra au modèle à interface nette résolu exactement dans la limite  $W \rightarrow 0$  [125]. La détermination des contributions aux ordres plus élevés permettra de quantifier les écarts entre le modèle champ de phase lorsque  $W > 0$  et le modèle à interface nette [69, 126, 54, 56]. Afin d'améliorer la résolution numérique, ces écarts pourront être compensés en ajoutant des termes au modèle. En particulier, le courant d'anti-trapping décrit ci-dessus est introduit dans ce but.

Nous commençons par introduire le paramètre de référence de l'analyse  $\varepsilon$  en Section A-2.1 en définissant un adimensionnement des équations. La Section A-2.2 définit ensuite le développement des variables du problème ainsi que la décomposition de domaine entre région interne à l'interface et région externe, pour lesquels le comportement du problème (et donc son analyse) est complètement différent. Enfin la Section A-2.3 introduit les conditions de raccord qui permettent de relier les grandeurs entre les deux domaines.

## 2.1 Adimensionnement

Un aspect crucial de l'analyse asymptotique est l'adimensionnement des paramètres du modèle. Cet adimensionnement a pour but principal de définir un paramètre sans dimension  $\varepsilon$  représentatif de l'épaisseur de l'interface et indépendant du problème physique considéré. Ce paramètre est donc défini comme  $\varepsilon = W/L$  où  $L$  est une grandeur caractéristique des interactions physiques se produisant à l'interface. En pratique, cette grandeur caractéristique correspond à la longueur capillaire  $d_0$ . On a donc  $\varepsilon = W/d_0$ . Cette longueur capillaire introduite ici correspond à la taille de microstructure pour laquelle l'énergie interfaciale est comparable à l'énergie volumique associée à la thermodynamique du changement de phase. Dans la Section III-2, ces grandeurs correspondent à  $\sigma = IWH$  et  $K$ . La longueur capillaire est donc définie par  $d_0 = IWH/K \Rightarrow IW/\lambda$ . La constante sera déterminée plus tard lors de l'analyse asymptotique. On remarque que cela implique que le terme source de l'équation du champ de phase  $\lambda\partial_\phi\omega^p(\phi, \mu)$  est d'ordre  $\varepsilon$ , car  $\lambda/I = \varepsilon$ .

Pour l'analyse asymptotique, on va ensuite introduire des grandeurs caractéristiques pour chaque dimension, qui seront reliées à  $\varepsilon$  et permettront d'exprimer les équations du modèles en fonction de  $\varepsilon$  et de paramètres d'ordre unitaire. On fera ensuite tendre le paramètre  $\varepsilon$  vers 0, ce qui permettra d'isoler les contributions à différents ordres en  $\varepsilon$ . Les équations ainsi obtenues pourront être résolues indépendamment puis recombinées pour obtenir la limite asymptotique du modèle avec une interface fine.

Pour le temps caractéristique, on se réfère à la longueur capillaire, qui correspond à une taille caractéristique de microstructure stable. Le temps caractéristiques correspond au temps de formation d'une structure de taille  $d_0$ . Il s'exprime par  $t_c = d_0^2/D^l$ , ce qui correspond plus spécifiquement au temps nécessaire pour la diffusion sur une distance  $d_0$ . On peut aussi introduire la vitesse caractéristique de formation d'une telle structure  $v_s = D^l/d_0 = \sqrt{D_l/t_c}$ . On remarque que cette vitesse peut aussi s'écrire sous les formes  $v_s = (D^l/W)\lambda/I = \varepsilon D^l/W$ .

Avec les paramètres caractéristiques introduits ci-dessus, on va exprimer les équations (180a-180c) sous une forme adimensionnée. Les équations adimensionnées feront apparaître

Grandeur « naturelle »	Grandeur de référence	Grandeur adimensionnée
$W, x$	$d_0$	$\varepsilon, \bar{x}$
$t$	$t_c = d_0^2/D^l$	$\bar{t}$
$v_n$	$v_s = D^l/d_0 = \varepsilon D^l/W$	$\bar{v}_n$
$\kappa$	$1/d_0$	$\bar{\kappa}$

TABLE 11 – Adimensionnement des grandeurs du modèle à champ de phase pour l'analyse asymptotique. Les grandeurs dans ce tableau sont reliées par  $col1 = col2 \times col3$ .

les grandeurs sans dimension  $\bar{t} = t/t_c$ ,  $\bar{x} = x/d_0$ ,  $\bar{v}_n = v_n/v_s$ ,  $\bar{\kappa} = d_0\kappa$ . Ces grandeurs sont résumées dans le Tableau 11. On introduira également un coefficient de diffusion adimensionné dans l'équation (180a),  $\bar{D} = D^l/M_\phi$ , qui sera issu du changement de variable en temps adimensionné de la dérivée temporelle.

## 2.2 Régions interne et externe

Une spécificité de l'analyse asymptotique d'un modèle à champ de phase réside dans le fait que le domaine (de simulation) n'est pas homogène, mais composé de trois régions dans lesquels le comportement des équations change significativement : les deux phases qui ont des propriétés différentes, et l'interface qui les sépare. Pour l'analyse asymptotique, on considère donc deux régions qui seront étudiées indépendamment : la région interne à l'interface et la région externe, qui correspond à ce qu'on appelle le « bulk » des phases. Pour les définir mathématiquement, on introduit la distance (signée) à l'interface  $r$ . La région interne correspond à la zone dans laquelle  $r \ll W$  et la région externe est définie par  $r \gg d_0$ .

Maintenant, on sépare chaque variable du problème en deux champs, un pour chaque région. On définit ainsi  $\phi^{out}, \mu^{out}, C^{out}$  pour la région externe et  $\phi^{in}, \mu^{in}, C^{in}$  pour la région interne. Chacun de ces champs est ensuite développé formellement en série de puissance de  $\varepsilon$ . L'analyse asymptotique consistera à déterminer les équations régissant chaque ordre en  $\varepsilon$  et à les résoudre une par une pour déterminer toutes les variables. On exprime donc les variables en séries sous la forme

$$\phi^{out} = \phi_0^{out} + \varepsilon \phi_1^{out} + O(\varepsilon^2) \quad \phi^{in} = \phi_0^{in} + \varepsilon \phi_1^{in} + O(\varepsilon^2) \quad (182a)$$

$$C^{out} = C_0^{out} + \varepsilon C_1^{out} + O(\varepsilon^2) \quad C^{in} = C_0^{in} + \varepsilon C_1^{in} + O(\varepsilon^2) \quad (182b)$$

$$\mu^{out} = \mu_0^{out} + \varepsilon \mu_1^{out} + O(\varepsilon^2) \quad \mu^{in} = \mu_0^{in} + \varepsilon \mu_1^{in} + O(\varepsilon^2) \quad (182c)$$

En plus de ces variables, la vitesse normale de l'interface est également développé formellement sous la forme  $v_n = v_0 + \varepsilon v_1 + O(\varepsilon^2)$ . Il est généralement suffisant de ne garder que le terme à l'ordre 0 de cette vitesse pour compléter l'analyse, mais nous gardons les termes d'ordres plus élevés pour plus de généralité dans les calculs.

Ce découpage en deux régions et les conditions de raccord sont illustrés en Figure 49.

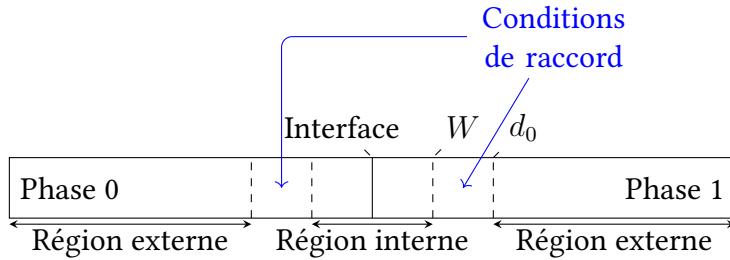


FIGURE 49 – Illustration des régions interne et externe.

## 2.3 Conditions de raccord

Pour que les variables internes et externes soient cohérentes, elles doivent respecter des conditions de raccord, qui relient les limites des grandeurs internes loin de l'interface aux limites des variables externes proche de l'interface. Les grandeurs internes sont exprimées en fonction de  $\xi = r/W$  et les grandeurs externes en fonction de  $\bar{r} = r/d_0$ . On remarque que  $\bar{r}/\xi = \varepsilon \ll 1$ . Dans la limite asymptotique, on a donc  $\bar{r}/\xi \rightarrow 0$ . Cela conduit à comparer les grandeurs internes à l'infini ( $\xi \rightarrow \infty$ ) avec les grandeurs de la région externe quand  $\bar{r}$  est petit ( $\bar{r} \rightarrow 0$ ).

Les conditions de raccord sont définies par

$$\lim_{\xi \rightarrow \infty} \phi_0^{in} = \lim_{\bar{r} \rightarrow 0^-} \phi_0^{out} = \phi_l \quad \lim_{\xi \rightarrow \pm\infty} \mu_0^{in} = \lim_{\bar{r} \rightarrow 0^\pm} \mu_0^{out} = \mu_0^{out}(0^\pm) \quad (183a)$$

$$\lim_{\xi \rightarrow -\infty} \phi_0^{in} = \lim_{\bar{r} \rightarrow 0^+} \phi_0^{out} = \phi_s \quad \lim_{\xi \rightarrow \pm\infty} \mu_1^{in} = \lim_{\bar{r} \rightarrow 0^\pm} \left( \mu_1^{out} + \frac{\partial \mu_0^{out}}{\partial \bar{r}} \xi \right) = \mu_1^{out}(0^\pm) + \frac{\partial \mu_0^{out}(0^\pm)}{\partial \bar{r}} \xi \quad (183b)$$

$$\lim_{\xi \rightarrow \pm\infty} \phi_{j \geq 1}^{in} = 0 \quad \lim_{\xi \rightarrow \pm\infty} \frac{\partial \mu_j^{in}}{\partial \xi} = \frac{\partial \mu_1^{out}(0^\pm)}{\partial \bar{r}} + \frac{\partial^2 \mu_0^{out}(0^\pm)}{\partial \bar{r}^2} \xi \quad (183c)$$

Pour des justifications plus détaillées, on pourra se référer à [127]. Ces conditions peuvent être définies aux ordres plus élevés, mais seuls ceux présent ici seront utiles pour notre analyse. Les conditions de raccord pour le champ de phase sont simplifiées par avance en utilisant les résultats de la Section A-4.

## 3 Coordonnées curvilignes

Pour réaliser l'analyse asymptotique, il est nécessaire d'effectuer un changement de variable dans les équations du modèle, afin de les exprimer dans le système de coordonnées curvilignes de l'interface. Pour faciliter la compréhension de la suite de l'analyse, nous allons maintenant introduire en détail ce système de coordonnées. Nous fournirons également les expressions des opérateurs différentiels dans ce nouveau système de coordonnées, qui seront utiles dans les sections suivantes.

### Construction du système de coordonnées curvilignes

Le système de coordonnées curvilignes doit être défini par rapport à un contour 1D dans l'espace en 2 dimension (elle sont généralisables à n dimension, mais nous limiterons cette analyse au 2d). Dans notre cas, nous obtenons ce contour en définissant l'interface comme les points tels que  $\phi = 1/2$  (ceci dépend de la fonction  $g$  choisie dans le Tableau 10).

Dans ce système de coordonnées, les positions sont exprimées par les coordonnées  $(r, s)$ , telles que les points de coordonnées  $(0, s)$  sont les points de l'interface. Pour chaque point  $(0, s)$  de l'interface, on définit les vecteurs de base locaux  $(\mathbf{n}(s), \boldsymbol{\tau}(s))$ , qui sont la normale et la tangente à l'interface au point  $(0, s)$ .

Pour un point  $(x, y)$  quelconque dans le domaine, on va maintenant définir sa projection sur l'interface comme le point de l'interface  $(0, s(x, y))$  le plus proche de  $(x, y)$  et tel que le vecteur normal en ce point  $\mathbf{n}(s)$  passe par  $(x, y)$ .

On peut maintenant définir la coordonnée  $r(x, y)$  comme la distance à l'interface de  $(x, y)$  selon la direction normale  $\mathbf{n}(s)$ .

Cette construction est illustrée en Fig. 50.

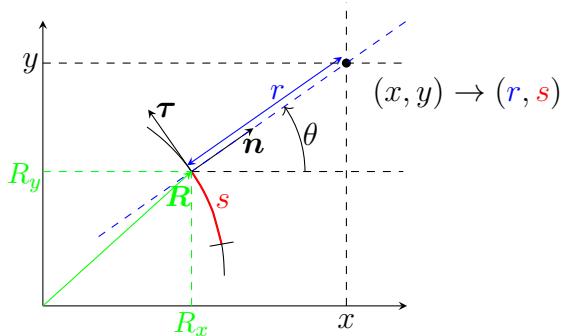


FIGURE 50 – Base du système de coordonnées curvilignes.

### Variation spatiale du système de coordonnées curvilignes

Pour exprimer les opérateurs différentiels dans le système de coordonnées curvilignes, il sera nécessaire de connaître la variation spatiale de la base du système de coordonnées curvilignes.

Pour cela, on définit l'angle  $\theta(s)$  comme l'angle formé par la normale locale  $\mathbf{n}(s)$  et l'axe horizontal, comme tracé en Figure 50. Le point de référence de la base locale est nommé  $\mathbf{R}(s)$  (en vert sur la figure). La base locale peut être exprimée par

$$\mathbf{n} = (\cos \theta, \sin \theta) \quad \boldsymbol{\tau} = (-\sin \theta, \cos \theta) = \frac{d\mathbf{n}}{ds} \quad (184)$$

On peut alors calculer la courbure local de l'interface par (voir [128])

$$\kappa = \nabla \cdot \mathbf{n} = \frac{\partial n_x}{\partial x} + \frac{\partial n_y}{\partial y} = -\frac{\partial s}{\partial x} \frac{\partial \theta}{\partial s} \sin \theta + \frac{\partial s}{\partial y} \frac{\partial \theta}{\partial s} \cos \theta = \frac{\partial \theta}{\partial s} \quad (185)$$

où on a utilisé  $\partial s / \partial x = \tau_x$  et  $\partial s / \partial y = \tau_y$  pour obtenir la dernière égalité. Ces relations peuvent être obtenues par des considérations graphiques.

Ceci nous permet d'obtenir les relations suivantes :

$$\frac{\partial \mathbf{n}}{\partial s} = \kappa \boldsymbol{\tau} \quad \frac{\partial \boldsymbol{\tau}}{\partial s} = -\kappa \mathbf{n} \quad (186)$$

### Changement de variable entre les deux systèmes de coordonnées

Les coordonnées cartésiennes peuvent être obtenues à partir des coordonnées curvilignes par les relations

$$x = R_x(s) + rn_x \quad (187a)$$

$$y = R_y(s) + rn_y \quad (187b)$$

comme on peut facilement le voir sur la Figure 50.

On peut également noter que la dérivée de  $\mathbf{R}$  suit la relation

$$\frac{\partial \mathbf{R}}{\partial s} = \boldsymbol{\tau} \quad (188)$$

### Jacobienne du changement de base cartésienne à curviligne

Le lien entre les gradients dans chaque système de coordonnées est défini par la Jacobienne du changement de coordonnées d'une base à l'autre, ce qui s'écrit

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} \frac{\partial r}{\partial x} & \frac{\partial s}{\partial x} \\ \frac{\partial r}{\partial y} & \frac{\partial s}{\partial y} \end{pmatrix}}_J \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \\ \frac{\partial}{\partial s} \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \\ \frac{\partial}{\partial s} \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial r} \\ \frac{\partial x}{\partial s} & \frac{\partial y}{\partial s} \end{pmatrix}}_{J^{-1}} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \end{pmatrix} \quad (189)$$

Avec les équations (187a-187b) et (188), on peut alors calculer  $J^{-1}$ , puis l'inverser pour obtenir  $J$ , ce qui donne

$$J^{-1} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -(1+r\kappa) \sin \theta & (1+r\kappa) \cos \theta \end{pmatrix} \quad J = \frac{1}{1+r\kappa} \begin{pmatrix} (1+r\kappa) \cos \theta & -\sin \theta \\ (1+r\kappa) \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (190)$$

Le gradient du système cartésien devient donc dans le système curviligne

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \end{pmatrix} = \frac{1}{1+r\kappa} \begin{pmatrix} (1+r\kappa) \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \sin \theta \frac{\partial}{\partial s} \\ (1+r\kappa) \sin \theta \frac{\partial}{\partial r} + \cos \theta \frac{\partial}{\partial s} \end{pmatrix} \quad (191)$$

ou avec une notation plus compacte :

$$\nabla = \mathbf{n} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{1+r\kappa} \boldsymbol{\tau} \frac{\partial}{\partial s} \quad (192)$$

### Expression des opérateurs différentiels dans le système curviligne

Maintenant, avec les résultats obtenus ci-dessus, on peut définir tous les opérateurs différentiels utiles dans le système curviligne. Le gradient a déjà été exprimé, il reste la dérivée temporelle et l'opérateur divergence.

La dérivée temporelle change à cause du déplacement de l'interface, qui peut être dû au changement de phase et/ou à l'advection du champ de phase. On définit la vitesse de l'interface relative au système curviligne par  $\mathbf{v} = v_n \mathbf{n} + v_\tau \boldsymbol{\tau}$ . Les composantes  $v_n$  et  $v_\tau$  seront explicitées plus tard.

Pour l'opérateur de divergence, on le reformule de manière à pouvoir l'appliquer facilement à un vecteur écrit dans le système curviligne, en faisant apparaître les produits scalaires avec les vecteurs  $\mathbf{n}$  et  $\boldsymbol{\tau}$ .

Les expressions obtenues sont résumées dans le Tableau 12.

$\nabla$	$\mathbf{n} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{1+r\kappa} \boldsymbol{\tau} \frac{\partial}{\partial s}$
$\frac{\partial}{\partial t}$	$\frac{\partial}{\partial t} - (v_n \mathbf{n} + v_\tau \boldsymbol{\tau}) \cdot \nabla$
$\nabla \cdot \mathbf{u}$	$\frac{\partial}{\partial r} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{u}) + \frac{1}{1+r\kappa} \left[ \frac{\partial}{\partial s} (\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{u}) + \kappa \mathbf{n} \cdot \mathbf{u} \right]$

TABLE 12 – Opérateurs différentiels dans le système de coordonnées curvilignes.

## 4 Analyse dans la région externe

Dans le domaine extérieur, les coordonnées spatiales et temporelle sont adimensionnées en introduisant les coordonnées  $\bar{r} = r/d_0$ ,  $\bar{s} = s/d_0$  et  $\bar{t} = t/t_c$ . Cependant, dans cette région, puisque l'on est loin de l'interface, les coordonnées curvilignes ne sont pas utiles et nous resterons dans le système cartésien. Les coordonnées adimensionnées sont alors  $\bar{x} = x/d_0$  et  $\bar{y} = y/d_0$ . Dans ce système de coordonnées, les équations (180a-180c) deviennent :

$$\bar{D}\varepsilon^2 \partial_{\bar{t}} \phi^{out} = \varepsilon^2 \bar{\nabla}^2 \phi^{out} - g'(\phi^{out}) - \frac{\varepsilon}{\alpha} \frac{\partial \omega^p(\phi^{out}, \mu^{out})}{\partial \phi} \quad (193a)$$

$$\partial_{\bar{t}} C = \bar{\nabla} \cdot \left[ q(\phi^{out}, \mu^{out}) \bar{\nabla} \mu^{out} - \textcolor{blue}{U}(\phi^{out}, \mu^{out}) W \partial_{\bar{t}} \phi^{out} \frac{\nabla \phi^{out}}{|\nabla \phi^{out}|} \right] \quad (193b)$$

$$C(\phi^{out}, \mu^{out}) = -\frac{\partial \omega^h(\phi^{out}, \mu^{out})}{\partial \mu} \quad (193c)$$

### 4.1 Champ de phase

On commence par analyser l'équation du champ de phase. On remplace les variables par leurs développements, puis on les sépare selon leur ordre en  $\varepsilon$ . On obtient alors les équations

suivantes

$$O(\varepsilon^0) : \quad 0 = g'(\phi_0^{out}) \quad (194a)$$

$$O(\varepsilon^1) : \quad 0 = g''(\phi_0^{out}) \phi_1^{out} + \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \omega^p(\phi_0^{out}, \mu_0^{out})}{\partial \phi} \quad (194b)$$

$$\begin{aligned} O(\varepsilon^2) : \quad 0 &= \bar{D}\varepsilon^2 \partial_{\bar{t}} \phi_0^{out} - \bar{\nabla}^2 \phi_0^{out} + g''(\phi_0^{out}) \phi_2^{out} + \frac{1}{2} g''(\phi_0^{out}) (\phi_1^{out})^2 \\ &\quad + \frac{1}{\alpha} \frac{\partial^2 \omega^p(\phi_0^{out}, \mu_0^{out})}{\partial \phi^2} \phi_1^{out} + \frac{1}{\alpha} \frac{\partial^2 \omega^p(\phi_0^{out}, \mu_0^{out})}{\partial \phi \partial \mu} \mu_1^{out} \end{aligned} \quad (194c)$$

Selon l'équation (194a),  $\phi_0^{out}$  peut donc prendre les valeurs 0, 1/2 ou 1. Cependant, pour que la solution soit stable, il faut que  $\phi_0^{out}$  corresponde à un minimum local de  $g(\phi)$ , on peut donc éliminer la valeur 1/2.

De plus, la fonction  $p(\phi)$  est choisie de sorte que ses dérivées dans le bulk en  $\phi = 0$  ou 1 s'annulent, pour éviter un changement de phase spontané loin de l'interface. Alors l'équation (194b) devient simplement  $g''(\phi_0^{out}) \phi_1^{out} = 0$ , ce qui implique  $\phi_1^{out} = 0$ .

Similairement, l'équation (194c) se simplifie en  $g''(\phi_0^{out}) \phi_2^{out} = 0$ , ce qui donne  $\phi_2^{out} = 0$ . En continuant ce raisonnement à des ordres plus élevés, on obtiendrait  $\phi_j^{out} = 0$  pour tout  $j > 0$ .

## 4.2 Diffusion

Les résultats précédent concernant  $\phi^{out}$  simplifient considérablement l'équation (193b), qui devient  $\partial_{\bar{t}} C^{out} = \bar{\nabla} \cdot [q(\phi_0^{out}, \mu^{out}) \bar{\nabla} \mu^{out}]$ . En remarquant que  $\phi_0^{out}$  est constant et vaut 0 ou 1, cette équation devient alors simplement une équation de diffusion standard dans chaque phase

$$\partial_t C = \nabla \cdot [D^\Phi \chi^\Phi(\mu) \nabla \mu] \quad (195)$$

pour  $\Phi = l, s$ . En remarquant que  $\chi^\Phi = \partial C^\Phi / \partial \mu$ , on peut conclure que  $\chi^\Phi \nabla \mu = \nabla C^\Phi(\mu)$  (on précise que cette transformation n'est possible que dans un domaine monophasique, comme la région externe où  $\phi$  est constant). L'équation (195) correspond finalement à la loi de Fick :

$$\partial_t C^{out} = \nabla \cdot [D^\Phi \nabla C^{out}] \quad (196)$$

## 5 Développement des équations dans le domaine intérieur

### 5.1 Développement des opérateurs différentiels curvilignes

Pour étudier les équations dans le domaine intérieur, on commence par les réécrire dans les coordonnées curvilignes, puis on adimensionne les variables pour faire apparaître  $\xi$ ,  $\sigma$  et  $\bar{t}$ .

Ensuite, on remplace les variables  $\phi, \mu, C$  par leurs développements en  $\varepsilon$  puis on identifie les différents ordre en  $\varepsilon$  pour les analyser chacun leur tour. Pour simplifier ces étapes, nous avons calculé au préalable les différents opérateurs différentiels développés en série de  $\varepsilon^n$ . Ces opérateurs sont indiqués dans le Tableau 13.

Les calculs sont présentés dans la suite de cette section.

$\nabla$	$\frac{1}{W} \left[ \mathbf{n} \frac{\partial}{\partial \xi} + \boldsymbol{\tau} \varepsilon (1 - \varepsilon \xi \bar{\kappa}) \frac{\partial}{\partial \bar{s}} \right] + O(\varepsilon^3)$
$\frac{\partial}{\partial t}$	$\frac{D_l}{W^2} \left[ \varepsilon^2 \frac{\partial}{\partial \bar{t}} - \varepsilon \bar{v}_n \frac{\partial}{\partial \xi} - \bar{v}_\tau \varepsilon^2 \frac{\partial}{\partial \bar{s}} \right] + O(\varepsilon^3)$
$\nabla \cdot \mathbf{u}$	$\frac{1}{W} \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{u}) + \varepsilon (1 - \varepsilon \xi \bar{\kappa}) \left\{ \frac{\partial}{\partial \bar{s}} (\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{u}) + \bar{\kappa} \mathbf{n} \cdot \mathbf{u} \right\} \right] + O(\varepsilon^3)$
$\nabla^2$	$\frac{1}{W^2} \left[ \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \varepsilon (1 - \varepsilon \xi \bar{\kappa}) \bar{\kappa} f \frac{\partial}{\partial \xi} + \varepsilon^2 \frac{\partial^2}{\partial \bar{s}^2} \right] + O(\varepsilon^3)$
$\nabla \cdot (f \nabla)$	$\frac{1}{W^2} \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} \left( f \frac{\partial}{\partial \xi} \right) + \varepsilon (1 - \varepsilon \xi \bar{\kappa}) \bar{\kappa} \frac{\partial}{\partial \xi} + \varepsilon^2 \frac{\partial}{\partial \bar{s}} \left( f \frac{\partial}{\partial \bar{s}} \right) \right] + O(\varepsilon^3)$
$ \nabla \phi $	$\frac{\left  \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right }{W} \left[ 1 - \frac{1}{2} \varepsilon^2 \left( \frac{\partial \phi}{\partial \bar{s}} / \left  \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right  \right)^2 + O(\varepsilon^3) \right]$
$\frac{\nabla \phi}{ \nabla \phi }$	$\mathbf{n} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \varepsilon^2 \left( \frac{\partial \phi}{\partial \bar{s}} / \left  \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right  \right)^2 \right\} + \boldsymbol{\tau} \varepsilon (1 - \varepsilon \xi \bar{\kappa}) \left( \frac{\partial \phi}{\partial \bar{s}} / \left  \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right  \right) + O(\varepsilon^3)$
$\nabla \cdot \frac{\nabla \phi}{ \nabla \phi }$	$\frac{1}{W} \left[ \varepsilon \bar{\kappa} + \varepsilon^2 \left\{ \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \left( \frac{\partial \phi}{\partial \bar{s}} / \left  \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right  \right)^2 \right) + \frac{\partial}{\partial \bar{s}} \left( \frac{\partial \phi}{\partial \bar{s}} / \left  \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right  \right) - \xi \bar{\kappa}^2 \right\} \right] + O(\varepsilon^3)$

TABLE 13 – Développement asymptotique en  $\varepsilon$  des opérateurs différentiels en coordonnées curvilignes et de quelques termes apparaissant dans les équations.

De plus, le développement à l'ordre 2 d'une fonction quelconque  $f(\phi_0 + \delta\phi, \mu_0 + \delta\mu)$  (où  $\delta\phi = \varepsilon\phi_1 + \varepsilon^2\phi_2, \delta\mu = \varepsilon\mu_1 + \varepsilon^2\mu_2$ ) est calculé ici, ce qui sera utile dans la suite (pour les développements de  $\omega, q$  et  $\mathcal{U}$ ).

$$\begin{aligned}
f(\phi_0 + \delta\phi, \mu_0 + \delta\mu) &= f(\phi_0, \mu_0 + \delta\mu) + \delta\phi \partial_\phi f(\phi_0, \mu_0 + \delta\mu) + \frac{\delta\phi^2}{2} \partial_{\phi\phi} f(\phi_0, \mu_0 + \delta\mu) + O(\delta\phi^3) \\
&= f_0 + \delta\mu \partial_\mu f_0 + \frac{\delta\mu^2}{2} \partial_{\mu\mu} f_0 + \delta\phi [\partial_\phi f_0 + \delta\mu \partial_{\phi\mu} f_0] \\
&\quad + \frac{\delta\phi^2}{2} \partial_{\phi\phi} f_0 + O(\delta\phi^3) + O(\delta\phi^2 \delta\mu) + O(\delta\phi \delta\mu^2) + O(\delta\mu^3) \\
&= f_0 + \varepsilon \{ \phi_1 \partial_\phi f_0 + \mu_1 \partial_\mu f_0 \} \\
&\quad + \varepsilon^2 \left\{ \phi_2 \partial_\phi f_0 + \mu_2 \partial_\mu f_0 + \frac{\phi_1^2}{2} \partial_{\phi\phi} f_0 + \frac{\mu_1^2}{2} \partial_{\mu\mu} f_0 + \phi_1 \mu_1 \partial_{\phi\mu} f_0 \right\} + O(\varepsilon^3)
\end{aligned}$$

où la notation  $f_0$  signifie  $f(\phi_0, \mu_0)$ .

## Développement du gradient

On calcule ici le développement du gradient en coordonnées curvilignes du Tableau 12. Ce calcul utilise la formule  $\frac{\varepsilon}{1+\varepsilon\xi\bar{\kappa}} = \varepsilon(1 - \varepsilon\xi\bar{\kappa}) + O(\varepsilon^3)$ .

$$\begin{aligned}\nabla &= \mathbf{n} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{1+r\kappa} \boldsymbol{\tau} \frac{\partial}{\partial s} \\ &= \frac{1}{W} \mathbf{n} \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{1}{1+\varepsilon\xi\bar{\kappa}} \boldsymbol{\tau} \frac{1}{d_0} \frac{\partial}{\partial \bar{s}} \\ &= \frac{1}{W} \left[ \mathbf{n} \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\varepsilon}{1+\varepsilon\xi\bar{\kappa}} \boldsymbol{\tau} \frac{\partial}{\partial \bar{s}} \right] \\ &= \frac{1}{W} \left[ \mathbf{n} \frac{\partial}{\partial \xi} + \varepsilon(1 - \varepsilon\xi\bar{\kappa}) \boldsymbol{\tau} \frac{\partial}{\partial \bar{s}} \right] + O(\varepsilon^3)\end{aligned}$$

## Développement de la norme du gradient

On calcule ici le développement de la norme du gradient  $|\nabla\phi|$ , qui sera utile pour les développements suivants.

$$\begin{aligned}|\nabla\phi| &= \sqrt{\frac{1}{W^2} \left[ \left( \frac{\partial\phi}{\partial\xi} \right)^2 + \varepsilon^2 \left( \frac{\partial\phi}{\partial\bar{s}} \right)^2 \right] + O(\varepsilon^3)} \\ &= \frac{\left| \frac{\partial\phi}{\partial\xi} \right|}{W} \sqrt{1 + \varepsilon^2 \left( \frac{\partial\phi}{\partial\bar{s}} / \frac{\partial\phi}{\partial\xi} \right)^2 + O(\varepsilon^3)} \\ &= \frac{\left| \frac{\partial\phi}{\partial\xi} \right|}{W} \left[ 1 - \frac{1}{2}\varepsilon^2 \left( \frac{\partial\phi}{\partial\bar{s}} / \frac{\partial\phi}{\partial\xi} \right)^2 + O(\varepsilon^3) \right]\end{aligned}$$

## Développement du vecteur normal approché

Le vecteur normal approché  $\frac{\nabla\phi}{|\nabla\phi|}$  intervient dans les équations au niveau du courant d'anti-trapping et du terme de suppression des effets de courbure de la Section A-8. Son développement est calculé en utilisant l'expression de  $|\nabla\phi|$  ci-dessus.

$$\begin{aligned}
\frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} &= \frac{\frac{1}{W} \left[ \mathbf{n} \frac{\partial \phi}{\partial \xi} + \boldsymbol{\tau} \varepsilon (1 - \varepsilon \xi \bar{\kappa}) \frac{\partial \phi}{\partial \bar{s}} \right] + O(\varepsilon^3)}{\frac{|\frac{\partial \phi}{\partial \xi}|}{W} \left[ 1 - \frac{1}{2} \varepsilon^2 \left( \frac{\partial \phi}{\partial \bar{s}} / \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)^2 + O(\varepsilon^3) \right]} \\
&= \frac{1}{\left| \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right|} \left\{ \left[ \mathbf{n} \frac{\partial \phi}{\partial \xi} + \boldsymbol{\tau} \varepsilon (1 - \varepsilon \xi \bar{\kappa}) \frac{\partial \phi}{\partial \bar{s}} \right] + O(\varepsilon^3) \right\} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \varepsilon^2 \left( \frac{\partial \phi}{\partial \bar{s}} / \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)^2 + O(\varepsilon^3) \right\} \\
&= \mathbf{n} \left( \frac{\partial \phi}{\partial \xi} / \left| \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right| \right) \left\{ 1 + \frac{1}{2} \varepsilon^2 \left( \frac{\partial \phi}{\partial \bar{s}} / \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)^2 \right\} + \boldsymbol{\tau} \varepsilon (1 - \varepsilon \xi \bar{\kappa}) \left( \frac{\partial \phi}{\partial \bar{s}} / \left| \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right| \right) + O(\varepsilon^3) \\
&= \mathbf{n} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \varepsilon^2 \left( \frac{\partial \phi}{\partial \bar{s}} / \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)^2 \right\} + \boldsymbol{\tau} \varepsilon (1 - \varepsilon \xi \bar{\kappa}) \left( \frac{\partial \phi}{\partial \bar{s}} / \left| \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right| \right) + O(\varepsilon^3)
\end{aligned}$$

où la dernière ligne utilise l'hypothèse que  $\phi$  est croissant, ce qui implique  $\partial_\xi \phi \geq 0$ . On peut réaliser cette hypothèse sans perte de généralité, simplement en choisissant le sens de référence de la normale comme allant de la phase  $\phi = 0$  vers la phase  $\phi = 1$ .

### Développement de la divergence du vecteur normal

Pour l'analyse du terme de suppression des effets de courbure (Section A-8), on aura des termes qui impliquent  $\nabla \cdot \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|}$ . On calcule le développement de ce terme ici.

$$\begin{aligned}
\nabla \cdot \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} &= \frac{1}{W} \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \mathbf{n} \cdot \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} \right) + \varepsilon (1 - \varepsilon \xi \bar{\kappa}) \left\{ \frac{\partial}{\partial \bar{s}} \left( \boldsymbol{\tau} \cdot \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} \right) + \bar{\kappa} \mathbf{n} \cdot \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} \right\} \right] + O(\varepsilon^3) \\
&= \frac{1}{W} \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} \left( 1 + \frac{1}{2} \varepsilon^2 \left( \frac{\partial \phi}{\partial \bar{s}} / \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)^2 \right) \right. \\
&\quad \left. + \varepsilon (1 - \varepsilon \xi \bar{\kappa}) \left\{ \frac{\partial}{\partial \bar{s}} \left( \varepsilon (1 - \varepsilon \xi \bar{\kappa}) \left( \frac{\partial \phi}{\partial \bar{s}} / \left| \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right| \right) \right) + \bar{\kappa} \left( 1 + \frac{1}{2} \varepsilon^2 \left( \frac{\partial \phi}{\partial \bar{s}} / \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)^2 \right) \right\} \right] + O(\varepsilon^3) \\
&= \frac{1}{W} \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} \left( 1 + \frac{1}{2} \varepsilon^2 \left( \frac{\partial \phi}{\partial \bar{s}} / \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)^2 \right) + \varepsilon (1 - \varepsilon \xi \bar{\kappa}) \left\{ \frac{\partial}{\partial \bar{s}} \left( \varepsilon \left( \frac{\partial \phi}{\partial \bar{s}} / \left| \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right| \right) \right) + \bar{\kappa} \right\} \right] + O(\varepsilon^3) \\
&= \frac{1}{W} \left[ \varepsilon^2 \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \left( \frac{\partial \phi}{\partial \bar{s}} / \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)^2 \right) + \varepsilon^2 \frac{\partial}{\partial \bar{s}} \left( \frac{\partial \phi}{\partial \bar{s}} / \left| \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right| \right) + \varepsilon (1 - \varepsilon \xi \bar{\kappa}) \bar{\kappa} \right] + O(\varepsilon^3) \\
&= \frac{1}{W} \left[ \varepsilon \bar{\kappa} + \varepsilon^2 \left\{ \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \left( \frac{\partial \phi}{\partial \bar{s}} / \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)^2 \right) + \frac{\partial}{\partial \bar{s}} \left( \frac{\partial \phi}{\partial \bar{s}} / \left| \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right| \right) - \xi \bar{\kappa}^2 \right\} \right] + O(\varepsilon^3)
\end{aligned}$$

## 5.2 Développement du courant d'anti-trapping

On calcule ici le développement du terme d'anti-trapping de l'équation de diffusion  $\nabla \cdot \mathbf{J}_{at}$  où  $\mathbf{J}_{at}$  est défini par l'équation (181).

On commence par insérer les développements de  $\partial\phi/\partial t$  et du vecteur normal pour obtenir

$$\begin{aligned}\mathbf{J}_{at} &= -U(\phi, \mu) W \left\{ \frac{D_l}{W^2} \left[ \varepsilon^2 \frac{\partial\phi}{\partial\bar{t}} - \varepsilon \bar{v}_n \frac{\partial\phi}{\partial\xi} - \bar{v}_\tau \varepsilon^2 \frac{\partial\phi}{\partial\bar{s}} \right] + O(\varepsilon^3) \right\} \\ &\quad \times \left\{ \mathbf{n} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \varepsilon^2 \left( \frac{\partial_{\bar{s}}\phi}{\partial\xi\phi} \right)^2 \right\} + \boldsymbol{\tau}\varepsilon (1 - \varepsilon\bar{\kappa}) \frac{\partial_{\bar{s}}\phi}{|\partial\xi\phi|} + O(\varepsilon^3) \right\} \\ &= -\frac{D_l}{W} U(\phi, \mu) \left\{ -\varepsilon \bar{v}_n \frac{\partial\phi}{\partial\xi} \mathbf{n} + \varepsilon^2 \left[ \frac{\partial\phi}{\partial\bar{t}} - \bar{v}_\tau \frac{\partial\phi}{\partial\bar{s}} \right] \mathbf{n} - \varepsilon^2 \bar{v}_n \frac{\partial\phi}{\partial\xi} \frac{\partial_{\bar{s}}\phi}{|\partial\xi\phi|} \boldsymbol{\tau} \right\} + O(\varepsilon^3)\end{aligned}$$

On applique ensuite l'opérateur de divergence du Tableau 13 pour obtenir

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{J}_{at} &= -\frac{1}{W} \left[ \frac{\partial}{\partial\xi} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{J}_{at}) + \varepsilon \left\{ \frac{\partial}{\partial\bar{s}} (\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{J}_{at}) + \bar{\kappa} \mathbf{n} \cdot \mathbf{J}_{at} \right\} \right] + O(\varepsilon^3) \\ &= -\frac{D_l}{W^2} \left[ \frac{\partial}{\partial\xi} \left\{ U(\phi, \mu) \left( -\varepsilon \bar{v}_n \frac{\partial\phi}{\partial\xi} + \varepsilon^2 \left[ \frac{\partial\phi}{\partial\bar{t}} - \bar{v}_\tau \frac{\partial\phi}{\partial\bar{s}} \right] \right) \right\} - \varepsilon^2 \bar{\kappa} \bar{v}_n U(\phi, \mu) \frac{\partial\phi}{\partial\xi} \right] + O(\varepsilon^3) \\ &= -\frac{D_l}{W^2} \left[ -\varepsilon \bar{v}_n \frac{\partial}{\partial\xi} \left( U(\phi, \mu) \frac{\partial\phi}{\partial\xi} \right) + \varepsilon^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial\xi} \left[ U(\phi, \mu) \left( \frac{\partial\phi}{\partial\bar{t}} - \bar{v}_\tau \frac{\partial\phi}{\partial\bar{s}} \right) \right] - \bar{\kappa} \bar{v}_n U(\phi, \mu) \frac{\partial\phi}{\partial\xi} \right\} \right] + O(\varepsilon^3)\end{aligned}$$

On remplace finalement  $\phi$  et  $\mu$  par leurs développements, ainsi que la vitesse d'interface par  $\bar{v}_n = \bar{v}_0 + \varepsilon \bar{v}_1$ , ce qui donne

$$\begin{aligned}\frac{W^2}{D_l} \boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{J}_{at} &= \varepsilon \bar{v}_0 \left[ \frac{\partial}{\partial\xi} \left( U(\phi_0, \mu_0) \frac{\partial\phi_0}{\partial\xi} \right) \right] + \varepsilon^2 \bar{v}_1 \left[ \frac{\partial}{\partial\xi} \left( U(\phi_0, \mu_0) \frac{\partial\phi_0}{\partial\xi} \right) \right] \\ &\quad + \varepsilon^2 \bar{v}_0 \left[ \frac{\partial}{\partial\xi} \left( U(\phi_0, \mu_0) \frac{\partial\phi_1}{\partial\xi} + \{\phi_1 \partial_\phi U(\phi_0, \mu_0) + \mu_1 \partial_\mu U(\phi_0, \mu_0)\} \frac{\partial\phi_0}{\partial\xi} \right) \right] \\ &\quad - \varepsilon^2 \left[ \frac{\partial}{\partial\xi} \left[ U(\phi_0, \mu_0) \left( \frac{\partial\phi_0}{\partial\bar{t}} - \bar{v}_\tau \frac{\partial\phi_0}{\partial\bar{s}} \right) \right] - \bar{\kappa} \bar{v}_0 U(\phi_0, \mu_0) \frac{\partial\phi_0}{\partial\xi} \right] + O(\varepsilon^3)\end{aligned}$$

### 5.3 Équations développées

En utilisant les formules du Tableau 13 et le développement du courant d'anti-trapping ci-dessus, on peut maintenant écrire le développement en  $\varepsilon$  des équations du modèle. Dans la littérature, ces développements sont généralement réalisés de manière graduelle au fur et à mesure de l'analyse, car l'analyse des ordres inférieurs permet d'obtenir des simplifications importantes dans les développements aux ordres supérieurs. Par souci de complétude, nous les écrivons ici en entier sans simplification, ce qui conduit à des équations assez volumineuses.

#### Développement de l'équation du champ de phase

$$O(\varepsilon^0) : \quad \frac{\partial^2 \phi_0^{in}}{\partial\xi^2} - g'(\phi_0^{in}) = 0 \tag{197a}$$

$$O(\varepsilon^1) : \quad \frac{\partial^2 \phi_1^{in}}{\partial\xi^2} - g''(\phi_0^{in}) \phi_1^{in} = -(\bar{D} \bar{v}_0 + \bar{\kappa}) \frac{\partial\phi_0^{in}}{\partial\xi} + \frac{1}{\alpha} \frac{\partial\omega^p(\phi_0^{in}, \mu_0^{in})}{\partial\phi} \tag{197b}$$

$$\begin{aligned} O(\varepsilon^2) : \quad & \frac{\partial^2 \phi_2^{in}}{\partial \xi^2} - g''(\phi_0^{in}) \phi_2^{in} = \frac{1}{2} (\phi_1^{in})^2 g'''(\phi_0^{in}) + \bar{D} \frac{\partial \phi_0^{in}}{\partial \bar{t}} - \frac{\partial^2 \phi_0^{in}}{\partial \bar{s}^2} - (\bar{D} \bar{v}_0 + \bar{\kappa}) \frac{\partial \phi_1^{in}}{\partial \xi} \\ & - (\bar{D} \bar{v}_1 - \xi \bar{\kappa}^2) \frac{\partial \phi_0^{in}}{\partial \xi} + \frac{1}{\alpha} \frac{\partial^2 \omega^p(\phi_0^{in}, \mu_0^{in})}{\partial \phi^2} \phi_1^{in} + \frac{1}{\alpha} \frac{\partial^2 \omega^p(\phi_0^{in}, \mu_0^{in})}{\partial \phi \partial \mu} \mu_1^{in} \end{aligned} \quad (197c)$$

### Développement de l'équation de diffusion

$$O(\varepsilon^0) : \quad \frac{\partial}{\partial \xi} \left( q(\phi_0^{in}, \mu_0^{in}) \frac{\partial \mu_0^{in}}{\partial \xi} \right) = 0 \quad (198a)$$

$$\begin{aligned} O(\varepsilon^1) : \quad & \frac{\partial}{\partial \xi} \left( q(\phi_0^{in}, \mu_0^{in}) \frac{\partial \mu_1^{in}}{\partial \xi} \right) = - \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \left[ \phi_1^{in} \frac{\partial q(\phi_0^{in}, \mu_0^{in})}{\partial \phi} + \mu_1^{in} \frac{\partial q(\phi_0^{in}, \mu_0^{in})}{\partial \mu} \right] \frac{\partial \mu_0^{in}}{\partial \xi} \right) \\ & - \bar{v}_0 \frac{\partial C_0^{in}}{\partial \xi} - \bar{\kappa} q(\phi_0^{in}, \mu_0^{in}) \frac{\partial \mu_0^{in}}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \xi} \left( U(\phi_0^{in}, \mu_0^{in}) \bar{v}_0 \frac{\partial \phi_0^{in}}{\partial \xi} \right) \end{aligned} \quad (198b)$$

$$\begin{aligned} O(\varepsilon^2) : \quad & \frac{\partial}{\partial \xi} \left( q(\phi_0^{in}, \mu_0^{in}) \frac{\partial \mu_2^{in}}{\partial \xi} \right) = \frac{\partial C_0^{in}}{\partial \bar{t}} - \bar{v}_1 \frac{\partial C_0^{in}}{\partial \xi} + \bar{v}_\tau \frac{\partial C_0^{in}}{\partial \bar{s}} \\ & + q(\phi_0^{in}, \mu_0^{in}) \left( \xi \bar{\kappa}^2 \frac{\partial \mu_0^{in}}{\partial \xi} - \bar{\kappa} \frac{\partial \mu_1^{in}}{\partial \xi} \right) - \bar{v}_0 \frac{\partial C_1^{in}}{\partial \xi} \\ & - \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \left[ \frac{(\phi_1^{in})^2}{2} \frac{\partial^2 q(\phi_0^{in}, \mu_0^{in})}{\partial \phi^2} + \frac{(\mu_1^{in})^2}{2} \frac{\partial^2 q(\phi_0^{in}, \mu_0^{in})}{\partial \mu^2} + \phi_1^{in} \mu_1^{in} \frac{\partial^2 q(\phi_0^{in}, \mu_0^{in})}{\partial \phi \partial \mu} \right] \frac{\partial \mu_0^{in}}{\partial \xi} \right) \\ & - \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \frac{\partial q(\phi_0^{in}, \mu_0^{in})}{\partial \phi} \left( \phi_1^{in} \frac{\partial \mu_1^{in}}{\partial \xi} + \phi_2^{in} \frac{\partial \mu_0^{in}}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial q(\phi_0^{in}, \mu_0^{in})}{\partial \mu} \left( \mu_1^{in} \frac{\partial \mu_1^{in}}{\partial \xi} + \mu_2^{in} \frac{\partial \mu_0^{in}}{\partial \xi} \right) \right) \\ & - \bar{\kappa} \left( \phi_1^{in} \frac{\partial q(\phi_0^{in}, \mu_0^{in})}{\partial \phi} + \mu_1^{in} \frac{\partial q(\phi_0^{in}, \mu_0^{in})}{\partial \mu} \right) \frac{\partial \mu_0^{in}}{\partial \xi} - \frac{\partial}{\partial \bar{s}} \left( q(\phi_0^{in}, \mu_0^{in}) \frac{\partial \mu_0^{in}}{\partial \bar{s}} \right) \\ & + \bar{v}_0 \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} \left( U(\phi_0, \mu_0) \frac{\partial \phi_1}{\partial \xi} + \{ \phi_1 \partial_\phi U(\phi_0, \mu_0) + \mu_1 \partial_\mu U(\phi_0, \mu_0) \} \frac{\partial \phi_0}{\partial \xi} \right) \right. \\ & \quad \left. - \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ U(\phi_0, \mu_0) \left( \frac{\partial \phi_0}{\partial \bar{t}} - \bar{v}_\tau \frac{\partial \phi_0}{\partial \bar{s}} \right) \right] + \bar{\kappa} \bar{v}_0 U(\phi_0, \mu_0) \frac{\partial \phi_0}{\partial \xi} \right. \\ & \quad \left. + \bar{v}_1 \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} \left( U(\phi_0, \mu_0) \frac{\partial \phi_0}{\partial \xi} \right) \right] \right] \end{aligned} \quad (198c)$$

### Développement de l'équation de fermeture

$$O(\varepsilon^0) : C_0^{in} = - \frac{\partial \omega^h(\phi_0^{in}, \mu_0^{in})}{\partial \mu} \quad (199a)$$

$$O(\varepsilon^1) : C_1^{in} = - \left[ \mu_1^{in} \frac{\partial^2 \omega^h(\phi_0^{in}, \mu_0^{in})}{\partial \mu^2} + \phi_1^{in} \frac{\partial^2 \omega^h(\phi_0^{in}, \mu_0^{in})}{\partial \phi \partial \mu} \right] \quad (199b)$$

$$O(\varepsilon^2) : C_2^{in} = - \left[ \mu_2^{in} \frac{\partial^2 \omega^h(\phi_0^{in}, \mu_0^{in})}{\partial \mu^2} + \phi_2^{in} \frac{\partial^2 \omega^h(\phi_0^{in}, \mu_0^{in})}{\partial \phi \partial \mu} + \frac{(\mu_1^{in})^2}{2} \frac{\partial^3 \omega^h(\phi_0^{in}, \mu_0^{in})}{\partial \mu^3} \right. \\ \left. + \frac{(\phi_1^{in})^2}{2} \frac{\partial^3 \omega^h(\phi_0^{in}, \mu_0^{in})}{\partial \phi^2 \partial \mu} + \phi_1^{in} \mu_1^{in} \frac{\partial^3 \omega^h(\phi_0^{in}, \mu_0^{in})}{\partial \phi \partial \mu^2} \right] \quad (199c)$$

## 6 Analyse des équations dans la région interne

Dans cette section, nous allons maintenant mener l'analyse des équations développées ci-dessus en partant de l'ordre 0 et en utilisant les résultats des ordres précédents pour simplifier les suivants. Pour simplifier les notations, les exposants  $.^{in}$  seront retirés des variables de la région interne dans cette section, par exemple  $\phi_0^{in}$  sera simplement  $\phi_0$ . Les variables de la région externe seront toujours notées avec l'exposant  $.^{out}$  comme dans la Section A-2.2.

### 6.1 Champ de phase à l'ordre 0

L'équation (197a) peut facilement être résolue lorsque le double-puits  $g(\phi)$  est celui du Tableau 10 pour obtenir le profil du champ de phase à l'ordre 0

$$\phi_0(\xi) = \frac{1 + \tanh(2\xi)}{2} \quad (200)$$

### 6.2 Diffusion à l'ordre 0

Pour résoudre l'équation (198a), on l'intègre 2 fois consécutivement par rapport à  $\xi$ , ce qui donne respectivement

$$\frac{\partial \mu_0}{\partial \xi} = \frac{A(\bar{s})}{q(\phi_0, \mu_0)} \quad \mu_0 = B(\bar{s}, \bar{t}) + A(\bar{s}, \bar{t}) \int_0^\xi \frac{d\xi}{q(\phi_0, \mu_0)}$$

où  $A$  et  $B$  sont des constantes d'intégration, qui peuvent dépendre de  $\bar{s}$  et  $\bar{t}$ . On peut remarquer que  $A = 0$  est nécessaire, sans quoi  $\mu_0$  divergerait loin de l'interface (car  $q$  est une constante positive loin de l'interface). On obtient alors que  $\mu_0$  ne dépend que de la position le long de l'interface  $\bar{s}$  et du temps  $\bar{t}$ .

Avec les conditions de raccord, on obtient donc  $\mu_0^{out}(0^+) = \mu_0^{out}(0^-)$ , ce qui correspond à la continuité du potentiel chimique à l'interface à l'ordre 0.

### 6.3 Champ de phase à l'ordre 1

On peut écrire l'équation (197b) sous la forme

$$\mathcal{L}(\phi_1) = \frac{\partial^2 \phi_1}{\partial \xi^2} - g''(\phi_0) \phi_1 = - (\bar{D}\bar{v}_0 + \bar{\kappa}) \frac{\partial \phi_0}{\partial \xi} + \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \omega^p(\phi_0, \mu_0)}{\partial \phi}$$

Pour résoudre cette équation, on la multiplie par  $\partial\phi_0/\partial\xi$  avant d'intégrer par rapport à  $\xi$  de  $-\infty$  à  $\infty$ , ce qui donne :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial\phi_0}{\partial\xi} \mathcal{L}(\phi_1) = -(\bar{D}\bar{v}_0 + \bar{\kappa}) \int_{-\infty}^{\infty} \left( \frac{\partial\phi_0}{\partial\xi} \right)^2 + \frac{1}{\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial\phi_0}{\partial\xi} \frac{\partial\omega^p(\phi_0, \mu_0)}{\partial\phi}$$

Le terme de gauche peut être intégré par partie, et on obtient en utilisant le profil de  $\phi_0$  de l'équation (200)

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial\phi_0}{\partial\xi} \left( \frac{\partial^2\phi_1}{\partial\xi^2} - g''(\phi_0)\phi_1 \right) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial\phi_0}{\partial\xi} \frac{\partial^2\phi_1}{\partial\xi^2} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial\phi_0}{\partial\xi} g''(\phi_0)\phi_1 \\ &= \left[ \frac{\partial\phi_0}{\partial\xi} \frac{\partial\phi_1}{\partial\xi} \right]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial^2\phi_0}{\partial\xi^2} \frac{\partial\phi_1}{\partial\xi} - \left( [g'(\phi_0)\phi_1]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} g'(\phi_0) \frac{\partial\phi_1}{\partial\xi} \right) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial\phi_1}{\partial\xi} \left( g'(\phi_0) - \frac{\partial^2\phi_0}{\partial\xi^2} \right) \\ &= 0 \end{aligned}$$

Dans le terme de droite, la première intégrale correspond au coefficient de tension de surface que l'on notera

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \left( \frac{\partial\phi_0}{\partial\xi} \right)^2 d\xi \quad (201)$$

par la suite. Puisque  $\mu_0$  est indépendant de  $\xi$ , la seconde intégrale peut être simplifiée facilement, et on obtient

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial\phi_0}{\partial\xi} \frac{\partial\omega^p(\phi_0, \mu_0)}{\partial\phi} &= \Delta\omega(\mu_0) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial\phi_0}{\partial\xi} p'(\phi_0) \\ &= \Delta\omega(\mu_0) \end{aligned}$$

On a ainsi obtenu l'équation de Gibbs-Thomson à l'ordre 0

$$\Delta\omega(\mu_0) = \omega^l(\mu_0) - \omega^s(\mu_0) = \alpha I (\bar{D}\bar{v}_0 + \bar{\kappa}) \quad (202)$$

qui devient avec les paramètres redimensionnés

$$\omega^l(\mu_0) - \omega^s(\mu_0) = I \left( \frac{W}{M_\phi \lambda} v_0 + \frac{W}{\lambda} \kappa \right) \quad (203)$$

### Cas des énergies libre quadratique avec dérivées secondes identiques

Dans ce cas simplifié où les énergies libres sont définies par des formes quadratiques, on a la relation [57]

$$\omega^l(\mu_0) - \omega^s(\mu_0) = -\overbrace{(C_l^{eq} - C_s^{eq})}^{\Delta C^{eq}} (\mu_0 - \mu^{eq}) \quad (204)$$

qui nous permet de simplifier l'équation (203) en

$$\mu_0 - \mu^{eq} = -d_0 \kappa - \beta_0 v_0 \quad (205)$$

où on a introduit les coefficients

$$d_0 = \frac{IW}{\Delta C^{eq} \lambda} \quad (206a)$$

$$\beta_0 = \frac{IW}{\Delta C^{eq} M_\phi \lambda} \quad (206b)$$

On note que la détermination de  $d_0$  permet de retrouver le coefficient  $\alpha = \Delta C^{eq}/I$ .

### Cas général

Le résultat ci-dessus devrait être valide indépendamment du choix d'énergies libres. Dans le cas général, on peut s'y ramener en écrivant

$$\omega^l(\mu_0) - \omega^s(\mu_0) = \frac{\partial [\omega^l - \omega^s](\mu^{eq})}{\partial \mu} (\mu_0 - \mu^{eq}) + O(\varepsilon^2) \quad (207)$$

où  $\mu^{eq}$  est le potentiel chimique d'équilibre pour lequel  $\omega^l(\mu^{eq}) = \omega^s(\mu^{eq})$ , correspondant à l'équilibre thermodynamique d'une interface plane stationnaire.

Tant que  $\mu_0 - \mu^{eq}$  est  $O(\varepsilon)$ , cette équation est valide et on peut l'utiliser dans (203) qui est valide à l'ordre  $O(\varepsilon)$ , ce qui permet d'obtenir l'équation (205).

### Détermination de $\phi_1$

Pour la suite, il sera utile de déterminer complètement la fonction  $\phi_1$ , que nous avons ici simplement fait disparaître par une intégration par partie. Pour cela, on se rend compte que dans l'espace des fonctions nulles en  $\infty$  et  $-\infty$ , la forme bilinéaire  $(\psi, \phi) \rightarrow \int \psi \mathcal{L}(\phi)$  est continue et coercive<sup>1</sup>. Cela signifie que l'opérateur  $\mathcal{L}$  est inversible sur cet espace. En combinant avec l'équation (202), ceci indique que  $\phi_1$  est déterminée uniquement par

$$\begin{aligned} \phi_1 &= \mathcal{L}^{-1} \left( -(\bar{D}\bar{v}_0 + \bar{\kappa}) \frac{\partial \phi_0}{\partial \xi} + \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \omega^p(\phi_0, \mu_0)}{\partial \phi} \right) \\ &= \mathcal{L}^{-1} \left( -\frac{1}{I} \frac{\Delta \omega(\mu_0)}{\alpha} \frac{\partial \phi_0}{\partial \xi} + \frac{\Delta \omega(\mu_0)}{\alpha} p'(\phi_0) \right) \\ &= \frac{\Delta \omega(\mu_0)}{\alpha} \mathcal{L}^{-1} \left( p'(\phi_0) - \frac{1}{I} \frac{\partial \phi_0}{\partial \xi} \right) \end{aligned}$$

où  $\Delta \omega(\mu_0) = \omega_l(\mu_0) - \omega_s(\mu_0)$ .

Avec les fonctions choisies dans le Tableau 10, on a  $I = 2/3$ . On sait également que  $\frac{\partial \phi_0}{\partial \xi} = 4\phi_0(1 - \phi_0)$ . On remarque alors que le terme dans  $\mathcal{L}^{-1}$  disparaît, ce qui implique que la solution unique est  $\phi_1 = 0$ .

On peut également noter plus généralement que l'opérateur  $\mathcal{L}$  est auto-adjoint et pair. Ceci implique que  $\phi_1$  est une fonction paire lorsque  $p'(\phi_0) - \frac{1}{I} \frac{\partial \phi_0}{\partial \xi}$  l'est, ce qui est le cas pour la plupart des choix usuels de  $p$  et  $g$ . Cette propriété est suffisante pour simplifier les équations suivantes même sans déterminer  $\phi_1$ .

1. Parce qu'une intégration par partie permet d'obtenir  $\int \psi \mathcal{L}(\phi) = - \int \partial_\xi \psi \partial_\xi \phi - \int g'(\phi_0) \psi \phi$ .

## 6.4 Diffusion à l'ordre 1

On sait maintenant que  $\partial\mu_0/\partial\xi = 0$  et que  $\phi_1 = 0$ , ce qui permet de simplifier l'équation (198b) en

$$\frac{\partial}{\partial\xi} \left( q(\phi_0, \mu_0) \frac{\partial\mu_1}{\partial\xi} \right) = -\bar{v}_0 \frac{\partial C_0}{\partial\xi} + \frac{\partial}{\partial\xi} \left[ U(\phi_0, \mu_0) \bar{v}_0 \frac{\partial\phi_0}{\partial\xi} \right]$$

On commence par l'intégrer une première fois par rapport à  $\xi$ , ce qui donne

$$q(\phi_0, \mu_0) \frac{\partial\mu_1}{\partial\xi} = -\bar{v}_0 C_0 + A + U(\phi_0, \mu_0) \bar{v}_0 \frac{\partial\phi_0}{\partial\xi}$$

La constante d'intégration  $A$  peut être déterminée en regardant la limite en  $\xi \rightarrow -\infty$

$$A = q(0, \mu_0) \frac{\partial \lim(\mu_1)}{\partial\xi} + \bar{v}_0 C_0(0, \mu_0) = \underbrace{q^s(\mu_0^{out}(0^-)) \frac{\partial\mu_0^{out}(0^-)}{\partial r}}_{\bar{\Lambda}_{0-}} + \bar{v}_0 C^s(\mu_0)$$

où le premier terme sera dénoté par  $\bar{\Lambda}_{0-}$  dans la suite pour raccourcir les équations. En utilisant ceci et la relation  $C_0 = h(\phi_0)C_l(\mu_0) + (1 - h(\phi_0))C_s(\mu_0)$  donnée par l'équation (199a), on écrit

$$\frac{\partial\mu_1}{\partial\xi} = \frac{-\bar{v}_0 h(\phi_0) \overbrace{(C_l(\mu_0) - C_s(\mu_0))}^{\Delta C_0} + \bar{\Lambda}_{0-}}{q(\phi_0, \mu_0)} + \frac{U(\phi_0, \mu_0) \bar{v}_0 \frac{\partial\phi_0}{\partial\xi}}{q(\phi_0, \mu_0)} \quad (208)$$

Une nouvelle intégration nous donne

$$\mu_1 = -\bar{v}_0 \Delta C_0 \int_0^\xi \frac{h(\phi_0)}{q(\phi_0, \mu_0)} + \bar{\Lambda}_{0-} \int_0^\xi \frac{1}{q(\phi_0, \mu_0)} + \bar{\mu} + \bar{v}_0 \int_0^\xi \frac{U(\phi_0, \mu_0) \frac{\partial\phi_0}{\partial\xi}}{q(\phi_0, \mu_0)} \quad (209)$$

avec  $\bar{\mu}$  une nouvelle constante d'intégration.

Maintenant, on va traiter les intégrales de cette équation séparément selon le signe de  $\xi$ , car on va devoir y ajouter des termes de compensation pour assurer la convergence des intégrales, qui diffèrent selon que  $\xi$  tend vers  $\infty$  ou  $-\infty$ . On obtient alors les deux équations suivantes pour  $\xi \rightarrow \infty$  et  $\xi \rightarrow -\infty$  respectivement.

$$\mu_1 = \bar{\mu} - \Delta C_0 \bar{v}_0 \left\{ \int_0^\xi \left[ \frac{h(\phi_0)}{q(\phi_0, \mu_0)} - \frac{1}{q^l} - \frac{U(\phi_0, \mu_0) \frac{\partial\phi_0}{\partial\xi}}{q(\phi_0, \mu_0) \Delta C_0} \right] + \frac{1}{q^l} \xi \right\} + \bar{\Lambda}_{0-} \left\{ \int_0^\xi \left[ \frac{1}{q(\phi_0, \mu_0)} - \frac{1}{q^l} \right] + \frac{\xi}{q^l} \right\} \quad (210a)$$

$$\mu_1 = \bar{\mu} - \Delta C_0 \bar{v}_0 \left\{ \int_0^\xi \left[ \frac{h(\phi_0)}{q(\phi_0, \mu_0)} - \frac{U(\phi_0, \mu_0) \frac{\partial\phi_0}{\partial\xi}}{q(\phi_0, \mu_0) \Delta C_0} \right] + \bar{\Lambda}_{0-} \left\{ \int_0^\xi \left[ \frac{1}{q(\phi_0, \mu_0)} - \frac{1}{q^s} \right] + \frac{\xi}{q^s} \right\} \right\} \quad (210b)$$

où  $\xi > 0$  dans la première équation et  $\xi < 0$  dans la seconde. On utilise ensuite les conditions de raccord correspondant à  $\xi \rightarrow \infty$  et  $\xi \rightarrow -\infty$  dans les équations correspondantes.

$$\mu_1^{out}(0^+) + \frac{\partial\mu_0^{out}(0^+)}{\partial r} \xi = \bar{\mu} + \Delta C_0 \bar{v}_0 F^l - \bar{v}_0 \frac{\Delta C_0}{q^l} \xi + \bar{\Lambda}_{0-} \left\{ G^l + \frac{\xi}{q^l} \right\} \quad (211a)$$

$$\mu_1^{out}(0^-) + \frac{\partial\mu_0^{out}(0^-)}{\partial r} \xi = \bar{\mu} + \Delta C_0 \bar{v}_0 F^s + \bar{\Lambda}_{0-} \left\{ G^s + \frac{\xi}{q^s} \right\} \quad (211b)$$

où on a défini

$$F^l = \int_0^\infty \left[ \frac{1}{q^l} - \frac{h(\phi_0)}{q(\phi_0, \mu_0)} + \frac{U(\phi_0, \mu_0) \frac{\partial \phi_0}{\partial \xi}}{q(\phi_0, \mu_0) \Delta C_0} \right] \quad F^s = \int_{-\infty}^0 \left[ \frac{h(\phi_0)}{q(\phi_0, \mu_0)} - \frac{U(\phi_0, \mu_0) \frac{\partial \phi_0}{\partial \xi}}{q(\phi_0, \mu_0) \Delta C_0} \right] \quad (212a)$$

$$G^l = \int_0^\infty \left[ \frac{1}{q(\phi_0, \mu_0)} - \frac{1}{q^l} \right] \quad G^s = \int_0^{-\infty} \left[ \frac{1}{q(\phi_0, \mu_0)} - \frac{1}{q^s} \right] \quad (212b)$$

En identifiant les termes par  $\xi$ , on obtient

$$\mu_1^{out}(0^+) = \bar{\mu} + \Delta C_0 \bar{v}_0 F^l + q^s \partial_{\bar{r}} \mu_0^{out}(0^-) G^l \quad (213a)$$

$$\mu_1^{out}(0^-) = \bar{\mu} + \Delta C_0 \bar{v}_0 F^s + q^s \partial_{\bar{r}} \mu_0^{out}(0^-) G^s \quad (213b)$$

$$q^l \partial_{\bar{r}} \mu_0^{out}(0^+) = -\Delta C_0 \bar{v}_0 + \bar{\Lambda}_{0-} \quad (213c)$$

$$q^s \partial_{\bar{r}} \mu_0^{out}(0^-) = q^s \partial_{\bar{r}} \mu_0^{out}(0^-) \quad (213d)$$

Les équations (213a-213b) nous permettent d'obtenir le saut de potentiel chimique à l'ordre 1 à l'interface

$$\mu_1^{out}(0^+) - \mu_1^{out}(0^-) = \Delta C_0 \bar{v}_0 (F^l - F^s) + \bar{\Lambda}_{0-} (G^l - G^s) \quad (214)$$

qui est donc non nul en général, mais qui disparaît lorsque  $F^l = F^s$  et  $G^l = G^s$ .

Les équations (213c-213d) donnent l'équation d'équilibre des flux à l'interface à l'ordre 0, aussi appelé condition de Stefan

$$\bar{\Lambda}_{0+} - \bar{\Lambda}_{0-} = -\Delta C_0 \bar{v}_0 \quad (215)$$

avec

$$\bar{\Lambda}_{0\pm} = q^{l,s} (\mu_0^{out}(0^\pm)) \partial_{\bar{r}} \mu_0^{out}(0^\pm)$$

## 6.5 Champ de phase à l'ordre 2

En prenant en compte que  $\phi_0$  est indépendant de  $\bar{t}$  et  $\bar{s}$  et que  $\phi_1 = 0$ , l'équation (197c) se simplifie en

$$\frac{\partial^2 \phi_2}{\partial \xi^2} - g''(\phi_0) \phi_2 = -(\bar{D} \bar{v}_1 - \xi \bar{\kappa}^2) \frac{\partial \phi_0}{\partial \xi} + \frac{1}{\alpha} \frac{\partial^2 \omega^p(\phi_0, \mu_0)}{\partial \phi \partial \mu} \mu_1$$

On peut maintenant utiliser la même méthode que dans la Section A-6.3 et multiplier par  $\partial \phi_0 / \partial \xi$  avant d'intégrer sur  $\xi \in [-\infty; \infty]$ . L'intégrale de gauche s'annule pour les mêmes raisons que précédemment, et puisque  $\xi (\partial_\xi \phi_0)^2$  est impaire, on obtient

$$-\bar{D} \bar{v}_1 I + \frac{1}{\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \frac{\partial \phi_0}{\partial \xi} \frac{\partial^2 \omega^p(\phi_0, \mu_0)}{\partial \phi \partial \mu} \mu_1 \right] = 0 \quad (216)$$

Si les fonctions ne sont pas choisies d'une manière qui fait disparaître  $\phi_1$ , on peut obtenir le même résultat en utilisant le fait que  $\phi_1$  est une fonction paire.

On exprime maintenant l'intégrale de cette dernière équation en remarquant que  $\partial_{\phi_0}\omega^p = -p'(\phi)\Delta C_0$  puis en remplaçant  $\mu_1$  avec (209)

$$\begin{aligned} \alpha \bar{D} \bar{v}_1 I &= - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \phi_0}{\partial \xi} p'(\phi_0) \Delta C_0 \mu_1 \\ &= -\Delta C_0 \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \frac{\partial \phi_0}{\partial \xi} p'(\phi_0) \left\{ -\bar{v}_0 \Delta C_0 \int_0^{\xi} \left[ \frac{h(\phi_0)}{q(\phi_0, \mu_0)} - \frac{U(\phi_0, \mu_0) \frac{\partial \phi_0}{\partial \xi}}{q(\phi_0, \mu_0) \Delta C_0} \right] + \bar{\Lambda}_{0-} \int_0^{\xi} \frac{1}{q(\phi_0, \mu_0)} + \bar{\mu} \right\} \right. \\ &\quad \left. = -\Delta C_0 \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \frac{\partial \phi_0}{\partial \xi} p'(\phi_0) \left\{ -\bar{v}_0 \Delta C_0 \int_0^{\xi} \left[ \frac{h(\phi_0)}{q(\phi_0, \mu_0)} - \frac{U(\phi_0, \mu_0) \frac{\partial \phi_0}{\partial \xi}}{q(\phi_0, \mu_0) \Delta C_0} \right] + \bar{\Lambda}_{0-} \int_0^{\xi} \frac{1}{q(\phi_0, \mu_0)} + \bar{\mu} \right\} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. = \bar{v}_0 (\Delta C_0)^2 \mathcal{K} - \bar{\Lambda}_{0-} \Delta C_0 L - \bar{\mu} \Delta C_0 \right] \right] \end{aligned}$$

où on a utilisé pour le terme en  $\bar{\mu}$  la relation  $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \phi_0}{\partial \xi} p'(\phi_0) = p(1) - p(0) = 1$ . Les constantes  $\mathcal{K}$  et  $L$  de la dernière ligne sont définies par

$$\mathcal{K} = \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \frac{\partial \phi_0}{\partial \xi} p'(\phi_0) \int_0^{\xi} \left[ \frac{h(\phi_0)}{q(\phi_0, \mu_0)} - \frac{U(\phi_0, \mu_0) \frac{\partial \phi_0}{\partial \xi}}{q(\phi_0, \mu_0) \Delta C_0} \right] \right] \quad (217a)$$

$$L = \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \frac{\partial \phi_0}{\partial \xi} p'(\phi_0) \int_0^{\xi} \frac{1}{q(\phi_0, \mu_0)} \right] \quad (217b)$$

On peut commencer par simplifier l'expression de  $L$  avec

$$\begin{aligned} L &= \int_0^{\infty} \left\{ \frac{\partial \phi_0}{\partial \xi} p'(\phi_0) \int_0^{\xi} \frac{1}{q(\phi_0, \mu_0)} \right\} + \int_{-\infty}^0 \left\{ \frac{\partial \phi_0}{\partial \xi} p'(\phi_0) \int_0^{\xi} \frac{1}{q(\phi_0, \mu_0)} \right\} \\ &= \left[ \{p(\phi_0) - 1\} \int_0^{\xi} \frac{1}{q(\phi_0, \mu_0)} \right]_0^{\infty} - \int_0^{\infty} \left\{ \frac{p(\phi_0) - 1}{q(\phi_0, \mu_0)} \right\} + \left[ p(\phi_0) \int_0^{\xi} \frac{1}{q(\phi_0, \mu_0)} \right]_{-\infty}^0 - \int_{-\infty}^0 \left\{ \frac{p(\phi_0)}{q(\phi_0, \mu_0)} \right\} \\ &= - \int_0^{\infty} \left\{ \frac{p(\phi_0)}{q(\phi_0, \mu_0)} - \frac{1}{q_l} \right\} + \int_0^{\infty} \left\{ \frac{1}{q(\phi_0, \mu_0)} - \frac{1}{q_l} \right\} - \int_{-\infty}^0 \left\{ \frac{p(\phi_0)}{q(\phi_0, \mu_0)} \right\} \\ &= \tilde{F}^l + G^l - \tilde{F}^s \end{aligned}$$

où on a défini les constantes

$$\tilde{F}^l = \int_0^{\infty} \left\{ \frac{1}{q_l} - \frac{p(\phi_0)}{q(\phi_0, \mu_0)} \right\} \quad \tilde{F}^s = \int_{-\infty}^0 \left\{ \frac{p(\phi_0)}{q(\phi_0, \mu_0)} \right\} \quad (218)$$

qui ressemblent aux  $F$  définies en (212a).

L'équation (216) devient maintenant

$$-\alpha \bar{D} \bar{v}_1 I + \bar{v}_0 (\Delta C_0)^2 K - \bar{\Lambda}_{0-} (G^l + \tilde{F}^l - \tilde{F}^s) \Delta C_0 - \bar{\mu} \Delta C_0 = 0$$

et on peut exprimer  $\bar{\mu}$  par

$$\bar{\mu} = -\bar{D} \alpha \bar{v}_1 \frac{I}{\Delta C_0} + \bar{v}_0 \Delta C_0 K - \bar{\Lambda}_{0-} (G^l + \tilde{F}^l - \tilde{F}^s)$$

Cette expression de  $\bar{\mu}$  est le résultat principal de l'analyse du champ de phase à l'ordre 2. Elle permet d'éliminer  $\bar{\mu}$  des équations (213a-213b) pour obtenir les équations de Gibbs-Thomson à l'ordre 1 :

$$\mu_1^{out}(0^+) = \bar{v}_0 \Delta C_0 [\mathcal{K} + F^l] - \bar{D} \bar{v}_1 + \bar{\Lambda}_{0-} \left[ G^l - (G^l + \tilde{F}^l - \tilde{F}^s) \right] \quad (219a)$$

$$\mu_1^{out}(0^-) = \bar{v}_0 \Delta C_0 [\mathcal{K} + F^s] - \bar{D} \bar{v}_1 + \bar{\Lambda}_{0-} \left[ G^s - (G^l + \tilde{F}^l - \tilde{F}^s) \right] \quad (219b)$$

On remarque que ces équations sont différentes entre chaque côté de l'interface, à cause des termes  $F^\Phi$ ,  $\tilde{F}^\Phi$  et  $G^\Phi$  qui diffèrent entre les deux phases.

## 6.6 Diffusion à l'ordre 2

On utilise à nouveau  $\partial\mu_0/\partial\xi = 0$  et  $\phi_1 = 0$  pour simplifier l'équation (198c) en

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial\xi} \left( q(\phi_0, \mu_0) \frac{\partial\mu_2}{\partial\xi} \right) &= \frac{\partial C_0}{\partial t} - \bar{v}_1 \frac{\partial C_0}{\partial\xi} - \bar{v}_0 \frac{\partial C_1}{\partial\xi} + \bar{v}_\tau \frac{\partial C_0}{\partial s} - \bar{\kappa} q(\phi_0, \mu_0) \frac{\partial\mu_1}{\partial\xi} - \frac{\partial}{\partial s} \left( q(\phi_0, \mu_0) \frac{\partial\mu_0}{\partial s} \right) \\ &\quad - \frac{\partial}{\partial\xi} \left( \frac{\partial q(\phi_0, \mu_0)}{\partial\mu} \mu_1 \frac{\partial\mu_1}{\partial\xi} \right) + \bar{v}_1 \left[ \frac{\partial}{\partial\xi} \left( U(\phi_0, \mu_0) \frac{\partial\phi_0}{\partial\xi} \right) \right] \\ &\quad + \bar{v}_0 \frac{\partial}{\partial\xi} \left( \mu_1 \partial_\mu U(\phi_0, \mu_0) \frac{\partial\phi_0}{\partial\xi} \right) \\ &\quad + \bar{\kappa} \bar{v}_0 U(\phi_0, \mu_0) \frac{\partial\phi_0}{\partial\xi} \end{aligned}$$

Ensuite, en utilisant (208), on substitue  $q(\phi_0, \mu_0) \frac{\partial\mu_1}{\partial\xi} = -\bar{v}_0 h(\phi_0) \Delta C_0 + \bar{\Lambda}_{s0} + U(\phi_0, \mu_0) \bar{v}_0 \frac{\partial\phi_0}{\partial\xi}$  et on intègre par rapport à  $\xi$ . Pour la dérivée temporelle, on utilise  $\int_0^\xi C_0 = \Delta C_0 \int_0^\xi h(\phi_0) + \xi C_s(\mu_0)$ .

$$\begin{aligned} q(\phi_0, \mu_0) \frac{\partial\mu_2}{\partial\xi} &= \xi \frac{\partial C_s(\mu_0)}{\partial t} - \bar{v}_1 C_0 - \bar{v}_0 C_1 + \bar{v}_\tau \frac{\partial}{\partial s} \left( \int_0^\xi C_0 \right) + \left( \Delta C_0 \bar{v}_0 + \frac{\partial \Delta C_0}{\partial t} \right) \int_0^\xi h(\phi_0) - \bar{\kappa} \bar{\Lambda}_{s0} \xi \\ &\quad - \bar{\kappa} \bar{v}_0 \int_0^\xi U(\phi_0, \mu_0) \frac{\partial\phi_0}{\partial\xi} - \frac{\partial}{\partial s} \left( \frac{\partial\mu_0}{\partial s} \int_0^\xi q(\phi_0, \mu_0) \right) - \frac{\partial q(\phi_0, \mu_0)}{\partial\mu} \mu_1 \frac{\partial\mu_1}{\partial\xi} + B(s) \\ &\quad + \bar{v}_0 \frac{\partial}{\partial\xi} \left( \mu_1 \partial_\mu U(\phi_0, \mu_0) \frac{\partial\phi_0}{\partial\xi} \right) \\ &\quad + \bar{\kappa} \bar{v}_0 \int_0^\xi U(\phi_0, \mu_0) \frac{\partial\phi_0}{\partial\xi} \end{aligned}$$

où on peut remarquer que les termes en bleu barrés s'annulent.

On applique maintenant les conditions de raccord en  $\infty$  et  $-\infty$ . Le terme en bleu restant

s'annule car la dérivée de  $\phi_0$  tend vers 0 en  $-\infty$  ou  $\infty$ .

$$\begin{aligned}
 q^l \frac{\partial \mu_1^{out}(0^+)}{\partial \bar{r}} + q^l \frac{\partial^2 \mu_1^{out}(0^+)}{\partial \bar{r}^2} \xi &= \xi \frac{\partial C^l(\mu_0)}{\partial \bar{t}} - \bar{v}_1 C^l - \bar{v}_0 C_1(0^+) - \bar{\kappa} \bar{\Lambda}_{0^-} \xi \\
 &\quad + \left( \Delta C_0 \bar{\kappa} \bar{v}_0 + \frac{\partial \Delta C_0}{\partial \bar{t}} \right) \int_0^\infty \{h(\phi_0) - 1\} + \left( \Delta C_0 \bar{\kappa} \bar{v}_0 + \frac{\partial \Delta C_0}{\partial \bar{t}} \right) \xi \\
 &\quad - \frac{\partial}{\partial \bar{s}} \left[ \frac{\partial \mu_0}{\partial \bar{s}} \left[ \int_0^\infty (q(\phi_0, \mu_0) - q^l) + q^l \xi \right] \right] \\
 &\quad + \bar{v}_\tau \frac{\partial}{\partial \bar{s}} \left[ C^s \xi + \Delta C_0 \left[ \int_0^\infty (p(\phi_0) - 1) + \xi \right] \right] \\
 &\quad - \frac{\partial \chi^l}{\partial \mu} \left( \mu_1^{out}(0^+) + \frac{\partial \mu_0^{out}(0^+)}{\partial \bar{r}} \xi \right) \frac{\partial \mu_0^{out}(0^+)}{\partial \bar{r}} + B(\bar{s}) \\
 q^s \frac{\partial \mu_1^{out}(0^-)}{\partial \bar{r}} + q^s \frac{\partial^2 \mu_1^{out}(0^-)}{\partial \bar{r}^2} \xi &= \xi \frac{\partial C^s(\mu_0)}{\partial \bar{t}} - \bar{v}_1 C^s - \bar{v}_0 C_1(0^-) - \bar{\kappa} \bar{\Lambda}_{0^-} \xi \\
 &\quad + \left( \Delta C_0 \bar{\kappa} \bar{v}_0 + \frac{\partial \Delta C_0}{\partial \bar{t}} \right) \int_0^{-\infty} \{h(\phi_0)\} \\
 &\quad - \frac{\partial}{\partial \bar{s}} \left[ \frac{\partial \mu_0}{\partial \bar{s}} \left[ \int_0^{-\infty} (q(\phi_0, \mu_0) - q^s) + q^s \xi \right] \right] \\
 &\quad + \bar{v}_\tau \frac{\partial}{\partial \bar{s}} \left[ C^s \xi + \Delta C_0 \left[ \int_0^{-\infty} p(\phi_0) \right] \right] \\
 &\quad - \frac{D_s}{D_l} \frac{\partial \chi^s}{\partial \mu} \left( \mu_1^{out}(0^-) + \frac{\partial \mu_0^{out}(0^-)}{\partial \bar{r}} \xi \right) \frac{\partial \mu_0^{out}(0^-)}{\partial \bar{r}} + B(\bar{s})
 \end{aligned}$$

En identifiant les termes selon  $\xi$ , on obtient

$$\begin{aligned}
 q^l \frac{\partial \mu_1^{out}(0^+)}{\partial \bar{r}} &= -\bar{v}_1 C^l - \bar{v}_0 C_1(0^+) - \left( \Delta C_0 \bar{\kappa} \bar{v}_0 + \frac{\partial \Delta C_0}{\partial \bar{t}} \right) H^l - \frac{\partial \chi_l}{\partial \mu} \mu_1^{out}(0^+) \frac{\partial \mu_0^{out}(0^+)}{\partial \bar{r}} \\
 &\quad + B(\bar{s}) - P^l \bar{v}_\tau \frac{\partial}{\partial \bar{s}} [\Delta C_0] + \frac{\partial}{\partial \bar{s}} \left[ \frac{\partial \mu_0}{\partial \bar{s}} J^l(\mu_0) \right]
 \end{aligned} \tag{220a}$$

$$\begin{aligned}
 q^s \frac{\partial \mu_1^{out}(0^-)}{\partial \bar{r}} &= -\bar{v}_1 C^s - \bar{v}_0 C_1(0^-) - \left( \Delta C_0 \bar{\kappa} \bar{v}_0 + \frac{\partial \Delta C_0}{\partial \bar{t}} \right) H^s - \frac{D_s}{D_l} \frac{\partial \chi_s}{\partial \mu} \mu_1^{out}(0^-) \frac{\partial \mu_0^{out}(0^-)}{\partial \bar{r}} \\
 &\quad + B(\bar{s}) - P^s \bar{v}_\tau \frac{\partial}{\partial \bar{s}} [\Delta C_0] + \frac{\partial}{\partial \bar{s}} \left[ \frac{\partial \mu_0}{\partial \bar{s}} J^s(\mu_0) \right]
 \end{aligned} \tag{220b}$$

$$\begin{aligned}
 q^l \frac{\partial^2 \mu_0^{out}(0^+)}{\partial \bar{r}^2} &= \frac{\partial C^l(\mu_0)}{\partial \bar{t}} + \Delta C_0 \bar{\kappa} \bar{v}_0 - \bar{\kappa} \bar{\Lambda}_{0^-} - \frac{\partial \chi^l}{\partial \mu} \left( \frac{\partial \mu_0^{out}(0^+)}{\partial \bar{r}} \right)^2 + \bar{v}_\tau \frac{\partial}{\partial \bar{s}} [C^l] \\
 &\quad - \frac{\partial}{\partial \bar{s}} \left[ q^l \frac{\partial \mu_0}{\partial \bar{s}} \right]
 \end{aligned} \tag{220c}$$

$$q^s \frac{\partial^2 \mu_0^{out}(0^-)}{\partial \bar{r}^2} = \frac{\partial C^s(\mu_0)}{\partial \bar{t}} - \bar{\kappa} \bar{\Lambda}_{0^-} - \frac{D_s}{D_l} \frac{\partial \chi^s}{\partial \mu} \left( \frac{\partial \mu_0^{out}(0^-)}{\partial \bar{r}} \right)^2 + \bar{v}_\tau \frac{\partial}{\partial \bar{s}} [C^s] - \frac{\partial}{\partial \bar{s}} \left[ q^s \frac{\partial \mu_0}{\partial \bar{s}} \right] \tag{220d}$$

où on a défini les constantes

$$H^l = \int_0^\infty \{1 - h(\phi_0)\} \quad H^s = \int_{-\infty}^0 \{h(\phi_0)\} \quad (221\text{a})$$

$$P^l = \int_0^\infty \{1 - p(\phi_0)\} \quad P^s = \int_{-\infty}^0 \{p(\phi_0)\} \quad (221\text{b})$$

$$J^l = \int_0^\infty \{q_l - q(\phi_0, \mu_0)\} \quad J^s = \int_{-\infty}^0 \{q(\phi_0, \mu_0) - q_s\} \quad (221\text{c})$$

Les équations (220c-220d) permettent maintenant d'obtenir la condition d'équilibre des flux à l'interface à l'ordre 1

$$\begin{aligned} q^l \partial_{\bar{r}} \mu_1^{out}(0^+) - q^s \partial_{\bar{r}} \mu_1^{out}(0^-) &= -\bar{v}_1 \Delta C_0 - \bar{v}_0 \Delta C_1 - \left( \Delta C_0 \bar{\kappa} \bar{v}_0 + \frac{\partial \Delta C_0}{\partial \bar{t}} \right) (H^l - H^s) \\ &\quad - \left[ \frac{\partial \chi^l}{\partial \mu} \mu_1^{out}(0^+) \frac{\partial \mu_0^{out}(0^+)}{\partial \bar{r}} - \frac{D^s}{D^l} \frac{\partial \chi^s}{\partial \mu} \mu_1^{out}(0^-) \frac{\partial \mu_0^{out}(0^-)}{\partial \bar{r}} \right] \\ &\quad + \frac{\partial}{\partial \bar{s}} \left[ (J^l(\mu_0) - J^s(\mu_0)) \frac{\partial \mu_0}{\partial \bar{s}} \right] \\ &\quad - (P^l - P^s) \bar{v}_\tau \frac{\partial}{\partial \bar{s}} [\Delta C_0] \end{aligned} \quad (222)$$

Cette équation est assez lourde à cause de la dépendance de  $q$  à  $\phi$  et  $\mu$  à la fois. Le choix d'un modèle d'énergies libres quadratiques par exemple permet de faire disparaître la plupart de ces termes.

## 7 Système d'équations asymptotique

En résumé, cette analyse nous a permis d'obtenir un modèle à interface nette équivalent au modèle à champ de phase dans la limite asymptotique de l'interface fine. Dans cette section, nous allons résumer les équations asymptotiques obtenues pour le modèle et les termes d'erreurs qui y apparaissent, puis présenter les méthodes qui permettent de les corriger.

Le modèle asymptotique approché par le modèle à champ de phase est composé des deux équations de diffusion de la composition dans chacune des phases et de trois conditions à l'interface : deux conditions de type Dirichlet qui décrivent le potentiel chimique à l'interface et une équation d'équilibre des flux de composition à l'interface. La condition sur le potentiel chimique à l'interface s'appelle condition de Gibbs-Thomson et l'équilibre des flux est souvent appelé condition de Stefan. Ces équations portent uniquement sur les grandeurs de la région externe à l'interface, puisque la région interne a vocation à disparaître dans la limite asymptotique.

### 7.1 Équation de Gibbs-Thomson et saut de potentiel chimique

Pour obtenir l'équation de Gibbs-Thomson suivie par le modèle asymptotique, on va regrouper les équations 205 et (219a-219b) après redimensionnement par la formule

$$\mu^{out} \approx \mu_0^{out} + \varepsilon \mu_1^{out} \quad (223)$$

Les équations (219a-219b) redimensionnées sont

$$\mu_1^{out}(0^+) = v_0 \frac{d_0 \Delta C_0}{D^l \lambda} [\mathcal{K} + F^l] - \frac{d_0}{M_\phi} v_1 + \frac{d_0}{D^l} \Lambda_{0^-} \left[ -(\tilde{F}^l - \tilde{F}^s) \right] \quad (224a)$$

$$\mu_1^{out}(0^-) = v_0 \frac{d_0 \Delta C_0}{D^l \lambda} [\mathcal{K} + F^s] - \frac{d_0}{M_\phi} v_1 + \frac{d_0}{D^l} \Lambda_{0^-} \left[ (G^s - G^l) - (\tilde{F}^l - \tilde{F}^s) \right] \quad (224b)$$

où le flux de composition à l'interface redimensionné s'écrit

$$\Lambda_{0^-} = \frac{D^l}{d_0} \bar{\Lambda}_{0^-} = D^l q^s(\mu_0) \partial_r \mu_0^{out}(0^-)$$

On regroupe donc 205 et (224a-224b), ce qui donne en utilisant  $\varepsilon = W/d_0 = \Delta C^{eq} \lambda / I$  et  $v_n \approx v_0 + \varepsilon v_1$ , pour le côté liquide

$$\begin{aligned} \mu^{out}(0^+) &= \mu^{eq} - \frac{d_0}{M_\phi} v_0 - d_0 \kappa + \lambda \frac{d_0 (\Delta C^{eq})^2}{D^l} \left[ \frac{\mathcal{K} + F^l}{I} \right] v_0 - \frac{d_0}{M_\phi} \varepsilon v_1 + \frac{W}{D^l} \Lambda_{s0} \left[ -(\tilde{F}^l - \tilde{F}^s) \right] \\ &= \mu^{eq} - d_0 \kappa - \frac{d_0}{M_\Phi} v_n + \lambda \frac{d_0 (\Delta C^{eq})^2 [\mathcal{K} + F^l]}{ID^l} v_0 + \frac{W}{D^l} \Lambda_{s,0} \left[ -(\tilde{F}^l - \tilde{F}^s) \right] \end{aligned} \quad (225)$$

et pour le côté solide

$$\begin{aligned} \mu^{out}(0^-) &= \mu^{eq} - d_0 \kappa - \frac{d_0}{M_\Phi} v_n + \frac{d_0 (\Delta C^{eq})^2 [\mathcal{K} + F^s]}{D^l} v_0 \\ &\quad + \frac{W}{D^l} \Lambda_{s,0} \left[ (G^s - G^l) - (\tilde{F}^l - \tilde{F}^s) \right] \end{aligned} \quad (226)$$

Pour simplifier l'équation, il est courant de supposer que l'ordre suivant (ordre 3) de l'analyse permettra de faire apparaître  $d_0 (\Delta C^{eq})^2 [\mathcal{K} + F^s] v_1 / D^l$  dans les équations (225) et (226) (voir les références [126, 56]), ce qui peut être vérifié en réalisant l'analyse. On peut alors écrire les équations de Gibbs-Thomson

$$\mu^{out}(0^+) = \mu^{eq} - d_0 \kappa - \beta^l v_n + \frac{W}{D^l} \Lambda_{0^-} \left[ -(\tilde{F}^l - \tilde{F}^s) \right] \quad (227a)$$

$$\mu^{out}(0^-) = \mu^{eq} - d_0 \kappa - \beta^s v_n + \frac{W}{D^l} \Lambda_{0^-} \left[ (G^s - G^l) - (\tilde{F}^l - \tilde{F}^s) \right] \quad (227b)$$

avec les coefficients de vitesse qui s'expriment par

$$\beta^{l,s} = \frac{d_0}{M_\phi} \left( 1 - \lambda M_\phi \frac{(\Delta C^{eq})^2}{D^l} \left[ \frac{\mathcal{K} + F^{l,s}}{I} \right] \right) \quad (228)$$

De plus, la différence entre ces deux dernières équations permet d'obtenir le saut de potentiel chimique à l'interface

$$\mu^{out}(0^+) - \mu^{out}(0^-) = \frac{d_0}{D^l} (\Delta C^{eq})^2 [F^l - F^s] v_n + \frac{W}{D^l} \Lambda_{0^-} [G^l - G^s] \quad (229)$$

## 7.2 Équation de Stefan (équilibre des flux)

La seconde équation obtenue par le développement asymptotique est l'équation de Stefan. On l'obtient en regroupant les équations 215 et 222. On obtient sous forme dimensionnée

$$\begin{aligned} D^l \chi_l(\mu_0) \partial_r \mu^{out}(0^+) - D^s \chi_s(\mu_0) \partial_r \mu^{out}(0^-) &= -\Delta C_0 v_0 - \Delta C_0 \varepsilon v_1 - v_0 \varepsilon \Delta C_1 \\ &\quad - W d_0 \left( \kappa v_0 + \frac{\partial}{\partial t} \right) \Delta C_0 (\Delta H) - W (\Delta P) v_\tau \frac{\partial}{\partial s} [\Delta C_0] \\ &\quad + W D^l \frac{\partial}{\partial s} \left[ \Delta J(\mu_0) \frac{\partial \mu_0}{\partial s} \right] \\ &\quad - \left[ D^l \frac{\partial \chi_l}{\partial \mu} \varepsilon \mu_1^{out}(0^+) \partial_r \mu_0^{out}(0^+) - D^s \frac{\partial \chi_s}{\partial \mu} \varepsilon \mu_1^{out}(0^-) \partial_r \mu_0^{out}(0^-) \right] \end{aligned} \quad (230)$$

Pour simplifier cette formule, on va considérer les termes qui apparaîtront aux ordres plus élevés. On peut deviner, comme pour l'équation de Gibbs-Thomson précédemment, qu'on obtiendra le terme  $-\varepsilon^2 v_1 \Delta C_1$  à l'ordre suivant, ainsi que des termes  $D_l \frac{\partial \chi_l}{\partial \mu} \varepsilon \mu_1^{out}(0^+) \partial_r \mu_1^{out}(0^\pm)$  et  $D_s \frac{\partial \chi_s}{\partial \mu} \varepsilon \mu_1^{out}(0^-) \partial_r \mu_1^{out}(0^-)$  (la différence est  $\mu_1^{out}$  au lieu de  $\mu_0^{out}$  à la fin). On peut alors réécrire (230) sous la forme

$$\begin{aligned} D^l \left[ \chi_l(\mu_0) + \frac{\partial \chi_l}{\partial \mu} \varepsilon \mu_1^{out}(0^+) \right] \partial_r \mu^{out}(0^+) - D^s \left[ \chi_s(\mu_0) + \frac{\partial \chi_s}{\partial \mu} \varepsilon \mu_1^{out}(0^-) \right] \partial_r \mu^{out}(0^-) &= -v_n \Delta C \\ &\quad - W d_0 \left( \kappa v_0 + \frac{\partial}{\partial t} \right) \Delta C_0 \Delta H \\ &\quad - W v_\tau \frac{\partial \Delta C_0}{\partial s} \Delta P \\ &\quad + W D^l \frac{\partial}{\partial s} \left[ \Delta J(\mu_0) \frac{\partial \mu_0}{\partial s} \right] \end{aligned}$$

Dans le membre de gauche, les termes entre crochets sont des développement à l'ordre 1 de  $\chi_\Phi(\mu^{out})$ , on peut donc écrire

$$\Delta \Lambda = -v_n \Delta C - W \left\{ d_0 \left( \kappa v_0 + \frac{\partial}{\partial t} \right) \Delta C_0 \Delta H + v_\tau \frac{\partial}{\partial s} [\Delta C_0] \Delta P - D_l \frac{\partial}{\partial s} \left[ \Delta J(\mu_0) \frac{\partial \mu_0}{\partial s} \right] \right\} \quad (231)$$

où on a noté  $\Delta \Lambda$  le saut de flux de potentiel chimique à l'interface

$$\Delta \Lambda = \Lambda^l - \Lambda^s = D^l \chi^l(\mu^{out}(0^+)) \partial_r \mu^{out}(0^+) - D^s \chi^s(\mu^{out}(0^-)) \partial_r \mu^{out}(0^-)$$

En considérant la définition de  $\chi^\Phi(\mu)$ , on remarque que ce flux correspond au flux de composition à l'interface

$$\Delta \Lambda = D^l \partial_r C^{out}(0^+) - D^s \partial_r C^{out}(0^-) \quad (232)$$

### 7.3 Modèle asymptotique complet

En résumé, le modèle asymptotique approché par le modèle champ de phase à l'ordre 2 en  $W$  est composé des équations suivantes

$$\partial_t C^{out} = \nabla \cdot [D^\Phi \nabla C^{out}] \text{ dans chaque phase } \Phi = s, l \quad (233a)$$

$$\mu^{out}(0^+) = \mu^{eq} - d_0 \kappa - \beta^l v_n + \frac{W}{D_l} \Lambda_{0-} \left[ -(\tilde{F}^l - \tilde{F}^s) \right] \quad (233b)$$

$$\mu^{out}(0^-) = \mu^{out}(0^+) + \frac{W}{D_l} \Lambda_{0-} [(G^s - G^l)] \quad (233c)$$

$$\begin{aligned} D^l \partial_r C^{out}|_{0+} - D^s \partial_r C^{out}|_{0-} &= -v_n \Delta C - W \left\{ d_0 \left( \kappa v_0 + \frac{\partial}{\partial t} \right) \Delta C_0 \Delta H \right\} \\ &\quad - W \left\{ +v_\tau \frac{\partial}{\partial s} [\Delta C_0] \Delta P - D^l \frac{\partial}{\partial s} \left[ \Delta J(\mu_0) \frac{\partial \mu_0}{\partial s} \right] \right\} \end{aligned} \quad (233d)$$

où les coefficients  $d_0$  et  $\beta^\Phi$  sont définis par

$$d_0 = \frac{IW}{\Delta C^{eq} \lambda} \quad (234a)$$

$$\beta^{l,s} = \frac{d_0}{M_\phi} \left( 1 - \lambda M_\phi \frac{(\Delta C^{eq})^2}{D^l} \left[ \frac{\mathcal{K} + F^{l,s}}{I} \right] \right) \quad (234b)$$

Dans ces équations, plusieurs constantes intégrales interviennent. On distingue deux catégories :

- ~ Les constantes qui sont simplement liées aux paramètres de l'équation de Gibbs-Thomson ( $I$  et  $K$ ) dont les définitions sont rappelées dans le Tableau 15.
- ~ Les intégrales associées à des inconsistances du modèle asymptotique. Ces erreurs sont dues à des asymétries des équations entre les deux phases au sein de l'interface, qui donnent lieu à des termes en  $\Delta \mathcal{V} = \mathcal{V}^l - \mathcal{V}^s$ , où  $\mathcal{V}^l$  et  $\mathcal{V}^s$  correspondent aux intégrales de chaque côté de l'interface. Ces termes sont résumés dans le Tableau 14.

La section suivante discute des méthodes permettant de corriger l'asymétrie des équations afin de faire disparaître certains termes d'erreurs.

	Phase liquide	Phase solide	Définition
$F^l$	$\int_0^\infty \left\{ \frac{1}{q_l(\mu_0)} - \frac{h(\phi_0)}{q(\phi_0, \mu_0)} + \frac{U(\phi_0, \mu_0) \frac{\partial \phi_0}{\partial \xi}}{q(\phi_0, \mu_0) \Delta C} \right\} d\xi$	$F^s$ $\int_{-\infty}^0 \left\{ \frac{h(\phi_0)}{q(\phi_0, \mu_0)} - \frac{U(\phi_0, \mu_0) \frac{\partial \phi_0}{\partial \xi}}{q(\phi_0, \mu_0) \Delta C} \right\} d\xi$	(212a)
$G^l$	$\int_0^\infty \left\{ \frac{1}{q(\phi_0, \mu_0)} - \frac{1}{q_l} \right\} d\xi$	$G^s$ $\int_0^{-\infty} \left\{ \frac{1}{q(\phi_0, \mu_0)} - \frac{1}{q_s} \right\} d\xi$	(212b)
$\tilde{F}^l$	$\int_0^\infty \left\{ \frac{1}{q_l(\mu_0)} - \frac{p(\phi_0)}{q(\phi_0, \mu_0)} \right\} d\xi$	$\tilde{F}^s$ $\int_{-\infty}^0 \left\{ \frac{p(\phi_0)}{q(\phi_0, \mu_0)} \right\} d\xi$	(218)
$H^l$	$\int_0^\infty \{1 - h(\phi_0)\} d\xi$	$H^s$ $\int_{-\infty}^0 \{h(\phi_0)\} d\xi$	(221a)
$P^l$	$\int_0^\infty \{1 - p(\phi_0)\} d\xi$	$P^s$ $\int_{-\infty}^0 \{p(\phi_0)\} d\xi$	(221b)
$J^l$	$\int_0^\infty \{q_l - q(\phi_0, \mu_0)\} d\xi$	$J^s$ $\int_{-\infty}^0 \{q(\phi_0, \mu_0) - q_s\} d\xi$	(221c)

TABLE 14 – Résumé des intégrales asymétriques donnant lieu à des erreurs dans le modèle asymptotique.

$I$	$\int_{-\infty}^\infty \left( \frac{\partial \phi_0}{\partial \xi} \right)^2 d\xi$	(201)
$\mathcal{K}$	$\int_{-\infty}^\infty \left\{ \frac{\partial \phi_0}{\partial \xi} p'(\phi_0) \int_0^\xi \left[ \frac{h(\phi_0)}{q(\phi_0, \mu_0)} - \frac{U(\phi_0, \mu_0) \frac{\partial \phi_0}{\partial \xi}}{q(\phi_0, \mu_0) \Delta C} \right] dx \right\} d\xi$	(217a)

TABLE 15 – Intégrales ne donnant pas lieu à des erreurs dans le modèle asymptotique.

## 7.4 Correction des inconsistances du modèle asymptotique

Le modèle asymptotique ainsi obtenu présente plusieurs inconsistances avec le modèle classique d'un problème de Stefan. Dans le problème de Stefan classique, on a continuité du potentiel chimique à l'interface et l'équation de Gibbs-Thomson prend la forme

$$\mu - \mu^{eq} = -d_0 \kappa - \beta v_n \quad (235)$$

où  $\beta$  prend une valeur unique dans les deux phases. De plus, en pratique, on néglige souvent l'effet du terme en  $\beta$ . Il est donc utile de pouvoir approcher le cas  $\beta = 0$  avec le modèle à champ de phase.

De plus, le saut de flux diffusif à l'interface (231) doit être uniquement dû au déplacement de l'interface. Cela donne la condition d'équilibre des flux de Stefan

$$D^l \partial_r C^{out}(0^+) - D^s \partial_r C^{out}(0^-) = -v_n \Delta C \quad (236)$$

Pour que les équations du modèle asymptotique (227a-227b), (229) et (231) soit équivalente à ce problème de Stefan, il faut faire en sorte que tous les termes du Tableau 14 soient symétriques

entre les deux phases, de sorte que  $\Delta\mathcal{V} = \mathcal{V}^l - \mathcal{V}^s = 0$  pour tous les termes  $\mathcal{V}$  définis dans le tableau 14.

Pour les termes  $\Delta H$  et  $\Delta P$ , cela est plutôt simple : il suffit que les fonctions  $h$  et  $p$  soient des fonctions impaires de  $\phi$ . Cela est bien le cas pour les fonctions définies dans le Tableau 10.

Parmi les autres termes, seul  $\Delta F$  pourra être annulé dans le cas général avec le modèle présenté ici, grâce à l'ajout du courant d'anti-trapping. Pour annuler les autres termes, il faudrait modifier d'autres aspects du modèle, comme par exemple utiliser des interpolations différentes pour les coefficients de diffusion selon les directions normales et tangentialles à l'interface (voir [124]).

Pour annuler le terme  $\Delta F$ , on utilise donc la fonction  $U(\phi, \mu)$  introduite dans le modèle par le courant d'anti-trapping (181). Pour y parvenir dans le cas général, l'idée est de faire en sorte que la condition  $\Delta F = 0$  devienne équivalente à la condition  $\Delta H = 0$ . On souhaite donc que l'intégrande des intégrales  $F^l, F^s$  deviennent égales à celles des intégrales  $H^l, H^s$ , c'est-à-dire que l'on souhaite avoir

$$\frac{1}{q_l(\mu_0)} - \frac{h(\phi_0)}{q(\phi_0, \mu_0)} + \frac{U(\phi_0, \mu_0) \frac{\partial \phi_0}{\partial \xi}}{q(\phi_0, \mu_0) \Delta C_0} = 1 - h(\phi_0) \quad \phi_0 \in \left[ \frac{1}{2}, 1 \right] \quad (237a)$$

$$\frac{h(\phi_0)}{q(\phi_0, \mu_0)} - \frac{U(\phi_0, \mu_0) \frac{\partial \phi_0}{\partial \xi}}{q(\phi_0, \mu_0) \Delta C_0} = h(\phi_0) \quad \phi_0 \in \left[ 0, \frac{1}{2} \right] \quad (237b)$$

Pour cela, il faut définir la fonction  $U$  par<sup>1</sup>

$$U(\phi, \mu) = \Delta C_0 \frac{\left( q(\phi, \mu) \left( 1 - \frac{1}{q_l(\mu)} \right) + h(\phi) (1 - q(\phi, \mu)) \right)}{4\phi(1-\phi)} \quad \phi \in \left[ \frac{1}{2}, 1 \right] \quad (238a)$$

$$U(\phi, \mu) = \Delta C_0 \frac{(1 - q(\phi, \mu))}{4\phi(1-\phi)} h(\phi) \quad \phi \in \left[ 0, \frac{1}{2} \right] \quad (238b)$$

On peut remarquer que ces formules sont indéfinies aux valeurs  $\phi = 0$  et  $\phi = 1$ . Cependant, les numérateurs sont des polynômes en  $\phi$  qui s'annulent en  $\phi = 1$  pour (238a) et en  $\phi = 0$  pour (238b). On peut donc factoriser les numérateurs pour obtenir des formules bien définies sur tout le domaine  $\phi \in [0, 1]$ . Dans notre cas, nous avons choisi  $h(\phi) = \phi$ . Pour l'équation (238b),  $h(\phi)$  est déjà en facteur et il n'y a rien de plus à faire. Pour l'équation (238a), il faut utiliser

$$q(\phi, \mu) = \left[ \phi + (1 - \phi) \frac{D^s}{D^l} \right] [\phi \chi^l(\mu) + (1 - \phi) \chi^s(\mu)]$$

Après quelques calculs, la fonction  $U$  est définie par

$$U(\phi, \mu) = \frac{\Delta C_0}{4} \left\{ 1 + \phi \chi^l(\mu) + \left[ \frac{D^s}{D^l} \chi^l(\mu) + \chi^s(\mu) + \frac{D^s}{D^l} \frac{(1 - \phi)}{\phi} \chi^s(\mu) \right] \left[ 1 - \frac{1}{\chi^l(\mu)} - \phi \right] \right\} \quad (239a)$$

---

1. On rappelle que  $\partial \phi_0 / \partial \xi = 4\phi_0(1 - \phi_0)$ .

pour  $\phi \in [\frac{1}{2}, 1]$  et

$$U(\phi, \mu) = \Delta C_0 \frac{\left(1 - [\phi + (1-\phi) \frac{D^s}{D^l}] [\phi \chi^l(\mu) + (1-\phi) \chi^s(\mu)]\right)}{4(1-\phi)} \quad (239b)$$

pour  $\phi \in [0, \frac{1}{2}]$ . En utilisant un courant d'anti-trapping dans le modèle à champ de phase avec cette forme pour la fonction  $U$ , on peut améliorer la continuité du potentiel chimique à l'interface. Dans le cas général, cette méthode permet d'obtenir la continuité du potentiel chimique à l'ordre 0. Il reste cependant une erreur à l'ordre 1, proportionnel à  $\Delta G$ .

Cette erreur sur la continuité du potentiel chimique était la seule erreur constante (d'ordre 0 en  $W$ ) du modèle asymptotique par rapport au problème de Stefan classique. Tous les autres termes sont proportionnels à  $W$  et disparaissent quand on fait tendre l'épaisseur de l'interface vers 0. L'utilisation de l'anti-trapping permet donc de retrouver le bon comportement asymptotique du modèle à champ de phase, mais seulement à l'ordre 1 en  $W$ .

Quand on applique cette méthode de correction, le coefficient  $\beta$  dans les équations (233b) et (233c) prend une unique valeur

$$\beta = \frac{d_0}{M_\phi} \left( 1 - \lambda M_\phi \frac{(\Delta C^{eq})^2}{D^l} \left[ \frac{\mathcal{K} + H}{I} \right] \right)$$

et le saut de potentiel chimique (229) devient

$$\mu^{out}(0^+) - \mu^{out}(0^-) = \frac{W}{D^l} \Lambda_{0-} [G^l - G^s]$$

De plus comme remarqué dans les références [56, 126], les erreurs restantes dans les équations de Gibbs-Thomson et le saut de potentiel chimique s'annulent lorsque  $D^s = 0$ , qui est contenu dans  $\Lambda_{0-}$ . Le modèle asymptotique est donc exact à l'ordre 2 dans ce cas de figure.

## 8 Contrôle de la tension de surface

Dans ce modèle à champ de phase, en fonction de l'échelle des phénomènes physiques simulés, on peut remarquer que la longueur capillaire effective  $d_0$  peut être significativement supérieure à la réalité, ce qui peut mener à un effet excessif de la courbure de l'interface sur l'équilibre chimique. Ces effets de courbure sont également indésirables dans le cas où l'équation d'Allen-Cahn est utilisée pour suivre l'interface entre 2 fluides sans changement de phase, car les volumes de fluides doivent être conservés. Ce problème peut être résolu en utilisant l'équation de Cahn-Hilliard, mais on peut préférer résoudre l'équation d'Allen-Cahn pour éviter de devoir calculer des dérivées d'ordre 4 de  $\phi$ .

Pour contrôler le mouvement d'interface dû à la courbure dans l'équation d'Allen-Cahn, la méthode usuelle est de modifier l'équation (180a) du modèle artificiellement, en ajoutant ou changeant certains termes de manière à contrer l'effet de la courbure.

Dans la littérature, au moins trois méthodes de ce type peuvent être trouvées, permettant d'annuler totalement l'effet de courbure. Dans cette section, nous allons présenter les analyses asymptotiques de ces méthodes dans le modèle à champ de phase, et proposer pour la deuxième méthode une extension permettant de contrôler plus finement l'effet de courbure (Section A-8.2.1).

## 8.1 Méthode empirique

Cette première méthode est la plus ancienne, elle est issue de [129]. C'est une méthode « empirique », dans le sens où elle consiste à analyser la source des effets de courbure et ajouter un terme qui les annule exactement. On ajoute donc un terme source dans l'équation du champ de phase qui prend la forme

$$S_{ct} = -W^2 |\nabla \phi| \nabla \cdot \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} \quad (240)$$

L'équation du champ de phase modifié s'écrit

$$\tau \partial_t \phi = W^2 \nabla^2 \phi - g'(\phi) - \lambda \frac{\partial \omega^p(\phi, \mu)}{\partial \phi} - W^2 |\nabla \phi| \nabla \cdot \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} \quad (241)$$

Pour l'analyse de cette méthode, on commence par développer le terme source en  $\varepsilon$ . Avec les expressions du Tableau 13 pour  $|\nabla \phi|$  et  $\nabla \cdot \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|}$ , on a

$$\begin{aligned} S_{ct} &= -W^2 \left[ \frac{|\partial_\xi \phi|}{W} \left[ 1 - \frac{1}{2} \varepsilon^2 \left( \frac{\partial_{\bar{s}} \phi}{\partial_\xi \phi} \right)^2 + O(\varepsilon^3) \right] \right] \\ &\quad \times \left[ \frac{1}{W} \left[ \varepsilon \bar{\kappa} + \varepsilon^2 \left\{ \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \left( \frac{\partial_{\bar{s}} \phi}{\partial_\xi \phi} \right)^2 \right) + \frac{\partial}{\partial \bar{s}} \left( \frac{\partial_{\bar{s}} \phi}{|\partial_\xi \phi|} \right) - \xi \bar{\kappa}^2 \right\} \right] + O(\varepsilon^3) \right] \\ &= -|\partial_\xi \phi| \left[ \varepsilon \bar{\kappa} + \varepsilon^2 \left\{ \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \left( \frac{\partial_{\bar{s}} \phi}{\partial_\xi \phi} \right)^2 \right) + \frac{\partial}{\partial \bar{s}} \left( \frac{\partial_{\bar{s}} \phi}{|\partial_\xi \phi|} \right) - \xi \bar{\kappa}^2 \right\} \right] + O(\varepsilon^3) \end{aligned}$$

Ensuite, on remplace  $\phi = \phi_0 + \varepsilon \phi_1 + \varepsilon^2 \phi_2$ . Avec de plus la formule  $|\partial_\xi \phi| = |\partial_\xi \phi_0| \sqrt{\left( 1 + \varepsilon \frac{\partial_\xi \phi_1}{\partial_\xi \phi_0} + O(\varepsilon^2) \right)^2} = |\partial_\xi \phi_0| \left( 1 + \varepsilon \frac{\partial_\xi \phi_1}{\partial_\xi \phi_0} \right) + O(\varepsilon^2)$  et en remarquant que dans toutes les autres occurrences de  $\phi$ , on a besoin que de la contribution d'ordre 0, on obtient

$$\begin{aligned} S_{ct} &= -\partial_\xi \phi_0 \left( 1 + \varepsilon \frac{\partial_\xi \phi_1}{\partial_\xi \phi_0} \right) \left[ \varepsilon \bar{\kappa} + \varepsilon^2 \left\{ \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \left( \frac{\partial_{\bar{s}} \phi_0}{\partial_\xi \phi_0} \right)^2 \right) + \frac{\partial}{\partial \bar{s}} \left( \frac{\partial_{\bar{s}} \phi_0}{\partial_\xi \phi_0} \right) - \xi \bar{\kappa}^2 \right\} \right] + O(\varepsilon^3) \\ &= -\varepsilon \bar{\kappa} \partial_\xi \phi_0 + \varepsilon^2 \partial_\xi \phi_0 \left[ \xi \bar{\kappa}^2 - \frac{\partial_\xi \phi_1}{\partial_\xi \phi_0} \bar{\kappa} - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \left( \frac{\partial_{\bar{s}} \phi_0}{\partial_\xi \phi_0} \right)^2 \right) - \frac{\partial}{\partial \bar{s}} \left( \frac{\partial_{\bar{s}} \phi_0}{\partial_\xi \phi_0} \right) \right] \end{aligned}$$

On a également supposé pour cela que  $\phi_0$  et  $\partial_\xi \phi_0$  sont positives.

Pour une meilleure lisibilité, on écrit les différents ordres en  $\varepsilon$  séparément

$$O(1) : 0 \quad (242a)$$

$$O(\varepsilon) : -\bar{\kappa} \partial_\xi \phi_0 \quad (242b)$$

$$O(\varepsilon^2) : \partial_\xi \phi_0 \left[ \frac{\partial_\xi \phi_1}{\partial_\xi \phi_0} \bar{\kappa} - \xi \bar{\kappa}^2 - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \left( \frac{\partial_{\bar{s}} \phi_0}{\partial_\xi \phi_0} \right)^2 \right) - \frac{\partial}{\partial \bar{s}} \left( \frac{\partial_{\bar{s}} \phi_0}{\partial_\xi \phi_0} \right) \right] \quad (242c)$$

## Ordre 0

On peut directement voir que l'équation à l'ordre 0 n'est pas modifiée, on a donc le même profil de champ de phase  $\phi_0$  que précédemment.

## Ordre 1

L'équation à l'ordre 1 devient

$$\mathcal{L}(\phi_1) = \frac{\partial^2 \phi_1}{\partial \xi^2} - g''(\phi_0) \phi_1 = -(\bar{D}\bar{v}_0 + \bar{\kappa}) \frac{\partial \phi_0}{\partial \xi} + \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \omega^p(\phi_0, \mu_0)}{\partial \phi} + \bar{\kappa} \frac{\partial \phi_0}{\partial \xi}$$

On voit que les termes faisant intervenir la courbure  $\bar{\kappa}$  dans cette équation s'annulent, on se retrouve donc avec la même équation qu'en Section A-6.3 et on obtient la même condition de Gibbs-Thomson sans le terme en  $d_0\bar{\kappa}$ .

On conserve également les résultats précédents,  $\phi_1$  est paire et  $\phi_1 = 0$  avec les fonctions du Tableau 10.

## Ordre 2

Puisque  $\phi_0$  est indépendant de  $\bar{s}$ , le terme source à l'ordre 2 devient simplement  $\xi\bar{\kappa}^2\partial_\xi\phi_0 - \bar{\kappa}\partial_\xi\phi_1$  (sans utiliser  $\phi_1 = 0$  pour l'instant). L'équation du champ de phase à l'ordre 2 devient alors

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \phi_2}{\partial \xi^2} - g''(\phi_0) \phi_2 &= -(\bar{D}\bar{v}_1 - \xi\bar{\kappa}^2) \frac{\partial \phi_0}{\partial \xi} + \frac{1}{\alpha} \frac{\partial^2 \omega^p(\phi_0, \mu_0)}{\partial \phi \partial \mu} \mu_1 + \frac{1}{2} (\phi_1^{in})^2 g'''(\phi_0) - (\bar{D}\bar{v}_0 + \bar{\kappa}) \frac{\partial \phi_1}{\partial \xi} \\ &\quad + \frac{1}{\alpha} \frac{\partial^2 \omega^p(\phi_0, \mu_0)}{\partial \phi^2} \phi_1 - \xi\bar{\kappa}^2 \frac{\partial \phi_0}{\partial \xi} + \bar{\kappa} \frac{\partial \phi_1}{\partial \xi} \\ &= -\bar{D}\bar{v}_1 \frac{\partial \phi_0}{\partial \xi} + \frac{1}{\alpha} \frac{\partial^2 \omega^p(\phi_0, \mu_0)}{\partial \phi \partial \mu} \mu_1 + \frac{1}{2} (\phi_1^{in})^2 g'''(\phi_0) - \bar{D}\bar{v}_0 \frac{\partial \phi_1}{\partial \xi} + \frac{1}{\alpha} \frac{\partial^2 \omega^p(\phi_0, \mu_0)}{\partial \phi^2} \phi_1 \end{aligned}$$

On remarque que tous les termes faisant apparaître la courbure  $\bar{\kappa}$  ont disparu, avant même que l'on utilise l'argument  $\phi_1 = 0$ . Cette méthode permet donc de complètement retirer la courbure des équations sans aucune condition sur les fonctions  $g, p, \dots$

La suite de l'analyse est la même que dans la Section A-6.5.

## 8.2 Méthode thermodynamique

Cette seconde méthode est issue de [130]. L'idée est d'ajouter un terme source dans l'équation du champ de phase ayant le même effet que dans la méthode précédente, mais cette fois ci en dérivant ce terme source d'une fonctionnelle d'énergie, pour être cohérent avec la dérivation usuelle de l'équation d'Allen-Cahn. [130] montre en particulier que la méthode précédente ne peut pas être obtenue à partir d'une fonctionnelle d'énergie. Pour obtenir ce résultat, il faut remarquer la relation  $\sqrt{2g(\phi)} = 4\phi(1-\phi) \sim W|\nabla\phi|$  qui est respectée à l'ordre 0, et on peut définir la fonctionnelle d'énergie de grand-potentiel (pour rester dans le cadre de notre

modèle)

$$\begin{aligned}\Omega &= \int_V \left[ Hg(\phi) + \frac{\alpha}{2} |\nabla\phi|^2 + \omega(\phi, \mu) - WH\sqrt{2g(\phi)} |\nabla\phi| \right] dV \\ &= H \int_V \left[ g(\phi) + \frac{W^2}{2} |\nabla\phi|^2 + \lambda\bar{\omega}(\phi, \mu) - W\sqrt{2g(\phi)} |\nabla\phi| \right] dV\end{aligned}$$

où  $W = \sqrt{\alpha/H}$ . L'équation d'Allen-Cahn associée, en prenant la forme  $\partial_t\phi \propto -\delta\Omega/\delta\phi$ , est

$$\tau\partial_t\phi = W^2\nabla^2\phi - g'(\phi) - \lambda\frac{\partial\omega^p(\phi, \mu)}{\partial\phi} - W\sqrt{2g(\phi)}\nabla\cdot\frac{\nabla\phi}{|\nabla\phi|} \quad (243)$$

Cette méthode est donc très similaire à la précédente, mais le terme source ajouté est maintenant

$$\begin{aligned}S_{ct} &= -W\sqrt{2g(\phi)}\nabla\cdot\frac{\nabla\phi}{|\nabla\phi|} \\ &= -W4\phi(1-\phi)\nabla\cdot\frac{\nabla\phi}{|\nabla\phi|}\end{aligned} \quad (244)$$

Cependant, l'approximation utilisée  $\sqrt{2g(\phi)} = 4\phi(1-\phi) \sim W|\nabla\phi|$  n'est valide qu'à l'ordre 1, et cette méthode pourrait donc être moins efficace que la précédente pour supprimer les effets de la courbure aux ordres plus élevés.

L'analyse de cette méthode suit les mêmes étapes que dans la Section A-8.1. On commence par développer le terme source, puis on analyse les modifications apportées à l'équation du champ de phase à chaque ordre.

### Développement du terme source

On développe donc le terme source en  $\varepsilon$  en passant dans le système curviligne et en adimensionnant les variables. On commence par utiliser les formules du Tableau 13 pour obtenir

$$\begin{aligned}S_{ct} &= -W4\phi(1-\phi) \left[ \frac{1}{W} \left[ \varepsilon\bar{\kappa} + \varepsilon^2 \left\{ \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial\xi} \left( \left( \frac{\partial_{\bar{s}}\phi_0}{\partial_\xi\phi_0} \right)^2 \right) + \frac{\partial}{\partial\bar{s}} \left( \frac{\partial_{\bar{s}}\phi_0}{|\partial_\xi\phi_0|} \right) - \xi\bar{\kappa}^2 \right\} \right] + O(\varepsilon^3) \right] \\ &= -\varepsilon4\phi(1-\phi)\bar{\kappa} + \varepsilon^24\phi(1-\phi) \left\{ \xi\bar{\kappa}^2 - \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial\xi} \left( \left( \frac{\partial_{\bar{s}}\phi_0}{\partial_\xi\phi_0} \right)^2 \right) - \frac{\partial}{\partial\bar{s}} \left( \frac{\partial_{\bar{s}}\phi_0}{|\partial_\xi\phi_0|} \right) \right\} + O(\varepsilon^3)\end{aligned}$$

Puis en utilisant

$$\phi(1-\phi) = \phi_0(1-\phi_0) + \varepsilon\phi_1(1-2\phi_0) + \varepsilon^2(\phi_2(1-2\phi_0) - \phi_1^2) \quad (245)$$

on obtient

$$S_{ct} = 4\phi_0(1-\phi_0) \left\{ -\varepsilon\bar{\kappa} + \varepsilon^2 \left[ \xi\bar{\kappa}^2 - 4\phi_1(1-2\phi_0)\bar{\kappa} - \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial\xi} \left( \left( \frac{\partial_{\bar{s}}\phi_0}{\partial_\xi\phi_0} \right)^2 \right) - \frac{\partial}{\partial\bar{s}} \left( \frac{\partial_{\bar{s}}\phi_0}{|\partial_\xi\phi_0|} \right) \right] \right\} + O(\varepsilon^3)$$

Les contributions aux différents ordres sont les suivantes

$$O(1) : \quad 0 \tag{246a}$$

$$O(\varepsilon) : \quad -\bar{\kappa}4\phi_0(1-\phi_0) \tag{246b}$$

$$\begin{aligned} O(\varepsilon^2) : \quad & 4\phi_0(1-\phi_0) \left[ \xi\bar{\kappa}^2 - 4\phi_1(1-2\phi_0)\bar{\kappa} \right. \\ & \left. - \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial\xi} \left( \left( \frac{\partial_{\bar{s}}\phi_0}{\partial\xi\phi_0} \right)^2 \right) - \frac{\partial}{\partial\bar{s}} \left( \frac{\partial_{\bar{s}}\phi_0}{|\partial\xi\phi_0|} \right) \right] \end{aligned} \tag{246c}$$

## Ordre 0

Comme pour la méthode précédente, ce terme n'a pas d'effet à l'ordre 0 et on garde le même profil de champ de phase (200).

## Ordre 1

L'équation du champ de phase à l'ordre 1 (194b) est modifié en

$$\frac{\partial^2\phi_1}{\partial\xi^2} - g''(\phi_0)\phi_1 = -(\bar{D}\bar{v}_0 + \bar{\kappa})\frac{\partial\phi_0}{\partial\xi} + \frac{1}{\alpha}\frac{\partial\omega^p(\phi_0, \mu_0)}{\partial\phi} + \bar{\kappa}4\phi_0(1-\phi_0)$$

Puisque  $\frac{\partial\phi_0}{\partial\xi} = 4[\phi_0(1-\phi_0)]$ , les termes impliquant le rayon de courbure s'annulent, et on se retrouve avec l'équation

$$\mathcal{L}(\phi_1) = \frac{\partial^2\phi_1}{\partial\xi^2} - g''(\phi_0)\phi_1 = -\bar{D}\bar{v}_0\frac{\partial\phi_0}{\partial\xi} + \frac{1}{\alpha}\frac{\partial\omega^p(\phi_0, \mu_0)}{\partial\phi}$$

La suite de l'analyse est la même qu'en Section (A-8.1).

## Ordre 2

Puisque  $\phi_0$  est toujours indépendant de  $\bar{s}$ , le terme source à l'ordre 2 devient  $4\phi_0(1-\phi_0)\{\xi\bar{\kappa}^2 - 4\phi_1(1-2\phi_0)\bar{\kappa}\}$ . En remarquant les égalités suivantes

$$\begin{aligned} 4\phi_0(1-\phi_0) &= \frac{\partial\phi_0}{\partial\xi} \\ 16\phi_0(1-\phi_0)(1-2\phi_0) &= g'(\phi_0) = \frac{\partial^2\phi_0}{\partial\xi^2} \end{aligned}$$

on peut réécrire l'équation du champ de phase à l'ordre 2 sous la forme

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2\phi_2}{\partial\xi^2} - g''(\phi_0)\phi_2 &= -(\bar{D}\bar{v}_1 - \xi\bar{\kappa}^2)\frac{\partial\phi_0}{\partial\xi} + \frac{1}{\alpha}\frac{\partial^2\omega^p(\phi_0, \mu_0)}{\partial\phi\partial\mu}\mu_1 + \frac{1}{2}\phi_1^2g'''(\phi_0) \\ &\quad - (\bar{D}\bar{v}_0 + \bar{\kappa})\frac{\partial\phi_1}{\partial\xi} + \frac{1}{\alpha}\frac{\partial^2\omega^p(\phi_0, \mu_0)}{\partial\phi^2}\phi_1 - \xi\bar{\kappa}^2\frac{\partial\phi_0}{\partial\xi} + \bar{\kappa}\phi_1\frac{\partial^2\phi_0}{\partial\xi^2} \\ &= -\bar{D}\bar{v}_1\frac{\partial\phi_0}{\partial\xi} + \frac{1}{\alpha}\frac{\partial^2\omega^p(\phi_0, \mu_0)}{\partial\phi\partial\mu}\mu_1 + \frac{1}{2}(\phi_1^{in})^2g'''(\phi_0) \\ &\quad - \bar{D}\bar{v}_0\frac{\partial\phi_1}{\partial\xi} + \frac{1}{\alpha}\frac{\partial^2\omega^p(\phi_0, \mu_0)}{\partial\phi^2}\phi_1 + \bar{\kappa}\left(\phi_1\frac{\partial^2\phi_0}{\partial\xi^2} - \frac{\partial\phi_1}{\partial\xi}\right) \end{aligned}$$

La seule différence avec la méthode précédente est le dernier terme  $\bar{\kappa} \left( \phi_1 \frac{\partial^2 \phi_0}{\partial \xi^2} - \frac{\partial \phi_1}{\partial \xi} \right)$ . Dans notre cas, il va disparaître car  $\phi_1 = 0$ , et  $\phi_1$  est paire est un argument suffisant également. Mais pour d'autres choix de fonctions  $p$  et  $g$ , ce terme source peut être insuffisant pour faire disparaître les effets de courbure à l'ordre 2.

### 8.2.1 Suppression partielle des effets de courbure

Il peut être intéressant dans le modèle à champ de phase de réduire le changement de phase dû à la courbure de l'interface sans les supprimer totalement. Pour obtenir cet effet, on peut utiliser le terme source suivant dans l'équation du champ de phase

$$S_{ct} = -\alpha_{ct} W \sqrt{2g(\phi)} \nabla \cdot \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} \quad (247)$$

où  $\alpha_{ct}$  est un paramètres entre 0 (pas de modification) et 1 (suppression totale des effets de courbure).

Dans ce cas, l'analyse est presque identique, mais l'équation du champ de phase à l'ordre 1 devient

$$\frac{\partial^2 \phi_1^{in}}{\partial \xi^2} - g''(\phi_0^{in}) \phi_1^{in} = -(\bar{D}\bar{v}_0 + (1 - \alpha_{ct}) \bar{\kappa}) \frac{\partial \phi_0}{\partial \xi} + \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \omega^p(\phi_0, \mu_0)}{\partial \phi}$$

L'équation de Gibbs-Thomson à l'ordre 0 donnée par (203) devient alors

$$\omega_l(\mu_0) - \omega_s(\mu_0) = \frac{\sigma_\phi W}{M_\phi \lambda} v_0 + (1 - \alpha_{ct}) \frac{\sigma_\phi W}{\lambda} \kappa \quad (248)$$

dans laquelle on identifie la longueur capillaire effective

$$d_0 = (1 - \alpha_{ct}) \frac{\sigma_\phi W}{\Delta C^{eq} \lambda} \quad (249)$$

Pour l'équation à l'ordre 2, rien ne change car l'argument  $\phi_1 = 0$  permet toujours de faire disparaître tous les termes impliquant le rayon de courbure.

On a donc obtenu une méthode permettant de réduire la longueur capillaire (ou tension de surface) effective sans devoir utiliser une épaisseur d'interface  $W$  ou un coefficient  $\lambda$  trop petit, ce qui cause des difficultés numériques dans les deux cas. Cependant, cette méthode est quelque peu limitée par le fait d'avoir besoin d'une épaisseur d'interface petite comparée à la taille caractéristique de la structure simulée.

Cette méthode est également applicable avec le terme source empirique de la Section A-8.1.

## 8.3 Méthode conservative

La dernière méthode consiste à directement réécrire l'équation du champ de phase (180a) sous une forme conservative. Cette méthode est issue de [131]. Pour cela, on suppose que les relations  $g'(\phi) = W^2 \nabla^2 \phi$  et  $\sqrt{2g(\phi)} = W |\nabla \phi|$  sont respectées, ce qui revient à supposer que  $\phi = \phi_0$ , ou bien que l'interface est plane et stationnaire.

Dans ce cas de figure, on peut réécrire  $g'(\phi)$  dans l'équation du champ de phase sous la forme

$$\begin{aligned} g'_{ct}(\phi) &= W^2 \nabla^2 \phi = W^2 \nabla \cdot \nabla \phi \\ &= W^2 \nabla \cdot \left( |\nabla \phi| \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} \right) \\ &= W \nabla \cdot \left( 4\phi(1-\phi) \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} \right) \end{aligned} \quad (250)$$

L'équation du champ de phase (180a) devient alors

$$\tau \partial_t \phi = W^2 \nabla \cdot \left[ \nabla \phi - \frac{4\phi(1-\phi)}{W} \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} \right] - \lambda \frac{\partial \omega^p(\phi, \mu)}{\partial \phi} \quad (251)$$

Cette méthode est particulièrement intéressante dans les cas d'applications où la quantité de fluide doit être conservée, car elle prend une forme parfaitement conservative (dans le cas où on ne considère pas le changement de phase dû à  $\omega$ ).

### Développement du terme source

Pour cette analyse, on doit développer le nouveau terme  $g'_{ct}(\phi)$  de l'équation (250). Avec le Tableau 13 et l'équation (245), on obtient

$$\begin{aligned} g'_{ct}(\phi) &= 4W \frac{1}{W} \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \mathbf{n} \cdot \phi(1-\phi) \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} \right) + \varepsilon(1-\varepsilon\xi\bar{\kappa}) \left\{ \frac{\partial}{\partial \bar{s}} \left( \boldsymbol{\tau} \cdot \phi(1-\phi) \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} \right) + \bar{\kappa} \mathbf{n} \cdot \phi(1-\phi) \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} \right\} \right] \\ &= 4 \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \mathbf{n} \cdot \phi(1-\phi) \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} \right) + \varepsilon(1-\varepsilon\xi\bar{\kappa}) \left\{ \frac{\partial}{\partial \bar{s}} \left( \boldsymbol{\tau} \cdot \phi(1-\phi) \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} \right) + \bar{\kappa} \mathbf{n} \cdot \phi(1-\phi) \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} \right\} \right] \\ &= 4 \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \phi(1-\phi) \left\{ 1 + \frac{1}{2}\varepsilon^2 \left( \frac{\partial_{\bar{s}}\phi_0}{\partial_\xi\phi_0} \right)^2 \right\} \right) + \varepsilon(1-\varepsilon\xi\bar{\kappa}) \left\{ \frac{\partial}{\partial \bar{s}} \left( \phi(1-\phi) \varepsilon \frac{\partial_{\bar{s}}\phi_0}{|\partial_\xi\phi_0|} \right) + \bar{\kappa}\phi(1-\phi) \right\} \right] \\ &= 4 \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} [\phi(1-\phi)] + \varepsilon\bar{\kappa}\phi(1-\phi) + \varepsilon^2 \left\{ \frac{\phi(1-\phi)}{2} \left( \frac{\partial_{\bar{s}}\phi_0}{\partial_\xi\phi_0} \right)^2 + \frac{\partial}{\partial \bar{s}} \left( \phi(1-\phi) \frac{\partial_{\bar{s}}\phi_0}{|\partial_\xi\phi_0|} \right) - \varepsilon\xi\bar{\kappa}^2\phi(1-\phi) \right\} \right] \\ &= 4 \frac{\partial}{\partial \xi} [\phi_0(1-\phi_0) + \varepsilon\phi_1(1-2\phi_0) + \varepsilon^2 (\phi_2(1-2\phi_0) - \phi_1^2)] + \varepsilon 4\bar{\kappa} [\phi_0(1-\phi_0) + \varepsilon\phi_1(1-2\phi_0)] \\ &\quad + 4\varepsilon^2 \left\{ \frac{\phi_0(1-\phi_0)}{2} \left( \frac{\partial_{\bar{s}}\phi_0}{\partial_\xi\phi_0} \right)^2 + \frac{\partial}{\partial \bar{s}} \left( \phi_0(1-\phi_0) \left( \frac{\partial_{\bar{s}}\phi_0}{|\partial_\xi\phi_0|} \right) \right) - \varepsilon\xi\bar{\kappa}^2\phi_0(1-\phi_0) \right\} \\ &= 4 \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} (\phi_0(1-\phi_0)) + \varepsilon \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} (\phi_1(1-2\phi_0)) + \bar{\kappa}\phi_0(1-\phi_0) \right\} \right] \\ &\quad + 4\varepsilon^2 \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} (\phi_2(1-2\phi_0) - \phi_1^2) + \bar{\kappa}\phi_1(1-2\phi_0) + \frac{\phi_0(1-\phi_0)}{2} \left( \frac{\partial_{\bar{s}}\phi_0}{\partial_\xi\phi_0} \right)^2 \right] \\ &\quad + 4\varepsilon^2 \left[ \frac{\partial}{\partial \bar{s}} \left( \phi_0(1-\phi_0) \frac{\partial_{\bar{s}}\phi_0}{|\partial_\xi\phi_0|} \right) - \varepsilon\xi\bar{\kappa}^2\phi_0(1-\phi_0) \right] + O(\varepsilon^3) \end{aligned}$$

où l'on a omis le  $O(\varepsilon^3)$  dans les étapes intermédiaires.

Les contributions aux différents ordres sont

$$O(1) : \quad 4 \frac{\partial}{\partial \xi} (\phi_0 (1 - \phi_0)) \quad (252a)$$

$$O(\varepsilon) : \quad 4 \frac{\partial}{\partial \xi} (\phi_1 (1 - 2\phi_0)) + \bar{\kappa} 4\phi_0 (1 - \phi_0) \quad (252b)$$

$$\begin{aligned} O(\varepsilon^2) : \quad & 4 \frac{\partial}{\partial \xi} ((\phi_2 (1 - 2\phi_0) - \phi_1^2)) + 4\bar{\kappa}\phi_1 (1 - 2\phi_0) - 4\xi\bar{\kappa}^2\phi_0 (1 - \phi_0) \\ & + 4\phi_0 (1 - \phi_0) \frac{1}{2} \left( \frac{\partial_s \phi_0}{\partial_\xi \phi_0} \right)^2 + 4 \frac{\partial}{\partial s} \left( \phi_0 (1 - \phi_0) \frac{\partial_s \phi_0}{|\partial_\xi \phi_0|} \right) \end{aligned} \quad (252c)$$

### Ordre 0

L'équation du champ de phase à l'ordre 0 devient donc

$$\frac{\partial^2 \phi_0}{\partial \xi^2} - \frac{\partial}{\partial \xi} (4\phi_0 (1 - \phi_0)) = 0 \quad (253)$$

Il est trivial de constater que le profil  $\phi_0$  de l'équation (200) est toujours solution de cette équation

### Ordre 1

L'équation du champ de phase à l'ordre 1 devient maintenant

$$\tilde{\mathcal{L}}(\phi_1) = \frac{\partial^2 \phi_1}{\partial \xi^2} - 4 \frac{\partial}{\partial \xi} (\phi_1 (1 - 2\phi_0)) = -(\bar{D}\bar{v}_0 + \bar{\kappa}) \frac{\partial \phi_0}{\partial \xi} + \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \omega^p(\phi_0, \mu_0)}{\partial \phi} + \bar{\kappa} 4\phi_0 (1 - \phi_0) \quad (254)$$

On constate que les termes de courbure disparaissent, mais l'opérateur linéaire appliqué à  $\phi_1$  à gauche a changé. Pour obtenir les mêmes résultats que dans la Section A-6.3, il va falloir travailler un peu plus.

On ne peut plus utiliser la même méthode que dans la Section A-6.3 (multiplier par  $\partial \phi_0 / \partial \xi$  puis intégrer). En réalité, il suffit maintenant d'intégrer l'équation (254) de  $-\infty$  à  $\xi$ , ce qui donne

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial \xi} - 4\phi_1 (1 - 2\phi_0) = -\bar{D}\bar{v}_0 \phi_0 + \frac{1}{\alpha} \int_{-\infty}^{\xi} \frac{\partial \omega^p(\phi_0, \mu_0)}{\partial \phi} + A(\sigma) \quad (255)$$

où  $A(\sigma)$  est une constante d'intégration. En s'intéressant à la limite  $\xi \rightarrow -\infty$ , on détermine  $A = 0$ . Puis avec l'autre limite  $\xi \rightarrow \infty$ , on obtient directement la condition de Gibbs-Thomson

$$\Delta\omega(\mu_0) \int_{-\infty}^{\infty} p'(\phi_0) = \alpha \bar{D}\bar{v}_0$$

Avec les fonctions du Tableau 10 qui font que  $I p'(\phi_0) = \partial_\xi \phi_0$ , on obtient la condition sous la forme condition :

$$\Delta\omega(\mu_0) = \alpha I \bar{D}\bar{v}_0 \quad (256)$$

C'est bien le même résultat que dans la Section A-6.3, mais sans le terme de courbure.

La Section A-6.3 contient un autre résultat que l'on peut vouloir ré-obtenir : la détermination de  $\phi_1 = 0$ . Pour ça, on va appliquer la méthode de la Section A-6.3 (multiplier par  $\partial\phi_0/\partial\xi$  et intégrer), puis comparer avec le résultat ci-dessus. On obtient ainsi directement

$$\alpha \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \frac{\partial\phi_0}{\partial\xi} \tilde{\mathcal{L}}(\phi_1) \right\} = \omega_l(\mu_0) - \omega_s(\mu_0) - \alpha I \bar{D} \bar{v}_0$$

qui devient par le résultat obtenu juste avant (256)

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \frac{\partial\phi_0}{\partial\xi} \tilde{\mathcal{L}}(\phi_1) \right\} = 0 \quad (257)$$

Il faut ensuite remarquer que  $\phi_1$  est paire, car l'opérateur  $\tilde{\mathcal{L}}$  appliqué à  $\phi_1$  dans le membre de gauche est pair, ce qui implique que  $\phi_1$  à la même parité que le membre de droite. L'équation (257) ne peut donc être vérifiée que si

$$\tilde{\mathcal{L}}(\phi_1) = 0$$

L'opérateur  $\tilde{\mathcal{L}}$  est certainement bien posé, on a donc

$$\phi_1 = 0$$

comme unique solution possible.

## Ordre 2

Pour l'ordre 2, je ne suis pas parvenu à un résultat satisfaisant et je n'ai pas non plus trouvé d'analyse de ce terme dans la littérature. Nous nous en tiendrons donc au résultat obtenu à l'ordre 1.

Comme l'équation obtenue après modification du terme de double-puits est parfaitement conservative (si on exclut le terme source dû au grand-potentiel), on peut conjecturer (de manière assez certaine) que les effets de courbure sont complètement éliminés à tous les ordres.

# Références

- [52] Mathis PLAPP. « Unified derivation of phase-field models for alloy solidification from a grand-potential functional ». In : *Physical Review E* 84.3 (3 sept. 2011). doi : [10.1103/PhysRevE.84.031601](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.84.031601) (cf. p. 47-49, 51, 53, 56, 57, 72, 79, 84, 169, 170).
- [54] Alain KARMA et Wouter-Jan RAPPEL. « Quantitative phase-field modeling of dendritic growth in two and three dimensions ». In : *Phys. Rev. E* 57 (4 avr. 1998), p. 4323-4349. doi : [10.1103/PhysRevE.57.4323](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.57.4323) (cf. p. 49, 172).
- [56] Blas ECHEBARRIA et al. « Quantitative phase-field model of alloy solidification ». In : *Phys. Rev. E* 70 (6 déc. 2004), p. 061604. doi : [10.1103/PhysRevE.70.061604](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.70.061604) (cf. p. 51, 57, 170-172, 193, 198).
- [57] Téo BOUTIN, Werner VERDIER et Alain CARTALADE. « Grand-potential-based phase-field model of dissolution/precipitation : Lattice Boltzmann simulations of counter term effect on porous medium ». In : *Computational Materials Science* 207 (2022), p. 111261. ISSN : 0927-0256. doi : [10.1016/j.commatsci.2022.111261](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111261) (cf. p. 53, 54, 109, 130, 165, 169, 185).
- [58] Werner VERDIER. « Phase-field modelling and simulations of phase separation in the two-phase nuclear glass Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub> ». Thèse de doctorat dirigée par Plapp, Mathis et Cartalade, Alain. Thèse de doct. École doctorale de l'Institut polytechnique de Paris, 2022 (cf. p. 53, 57, 169).

- [69] Robert F. ALMGREN. « Second-Order Phase Field Asymptotics for Unequal Conductivities ». In : *SIAM Journal on Applied Mathematics* 59.6 (1999), p. 2086-2107. ISSN : 00361399 (cf. p. 57, 170-172).
- [124] Munekazu OHNO, Tomohiro TAKAKI et Yasushi SHIBUTA. « Variational formulation and numerical accuracy of a quantitative phase-field model for binary alloy solidification with two-sided diffusion ». In : *Phys. Rev. E* 93 (1 jan. 2016), p. 012802. doi : [10.1103/PhysRevE.93.012802](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.93.012802) (cf. p. 170, 171, 197).
- [125] G. CAGINALP. « Stefan and Hele-Shaw type models as asymptotic limits of the phase-field equations ». In : *Phys. Rev. A* 39 (11 juin 1989), p. 5887-5896. doi : [10.1103/PhysRevA.39.5887](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.39.5887) (cf. p. 172).
- [126] Nikolas PROVATAS et Ken ELDER. *Phase-Field Methods in Materials Science and Engineering*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, oct. 2010. doi : [10.1002/9783527631520](https://doi.org/10.1002/9783527631520) (cf. p. 172, 193, 198).
- [127] Paul C. FIFE. *Dynamics of Internal Layers and Diffusive Interfaces*. Society for Industrial et Applied Mathematics, jan. 1988. ISBN : 9781611970180. doi : [10.1137/1.9781611970180](https://doi.org/10.1137/1.9781611970180) (cf. p. 174).
- [128] Ronald GOLDMAN. « Curvature formulas for implicit curves and surfaces ». In : *Computer Aided Geometric Design* 22 (oct. 2005), p. 632-658. doi : [10.1016/j.cagd.2005.06.005](https://doi.org/10.1016/j.cagd.2005.06.005) (cf. p. 175).
- [129] R. FOLCH et al. « Phase-field model for Hele-Shaw flows with arbitrary viscosity contrast. I. Theoretical approach ». In : *Phys. Rev. E* 60 (2 août 1999), p. 1724-1733. doi : [10.1103/PhysRevE.60.1724](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.60.1724) (cf. p. 199).
- [130] D. JAMET et C. MISBAH. « Thermodynamically consistent picture of the phase-field model of vesicles : Elimination of the surface tension ». In : *Phys. Rev. E* 78 (4 oct. 2008), p. 041903. doi : [10.1103/PhysRevE.78.041903](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.78.041903) (cf. p. 200).
- [131] Arnoldo BADILLO. « Quantitative phase-field modeling for boiling phenomena ». In : *Phys. Rev. E* 86 (4 oct. 2012), p. 041603. doi : [10.1103/PhysRevE.86.041603](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.86.041603) (cf. p. 203).



---

## ANNEXE B

---

# Développement de Chapman-Enskog pour les équations scalaires

---

Cette annexe a pour but de présenter le développement de Chapman-Enskog du schéma LBM introduit en Section II-2.2.1. Ce contenu n'est bien entendu pas un résultat original et à seulement pour but de compléter le manuscrit en fournissant les résultats mathématiques sur lesquels la résolution des équations de la thèse est basée.

On rappelle le schéma LBM que l'on souhaite analyser, défini en (75) :

$$f_i(\mathbf{x} + \delta t \mathbf{c}_i, t + \delta t) = f_i(\mathbf{x}, t) - \frac{1}{\bar{\tau}} [f_i(\mathbf{x}, t) - f_i^{eq}(\mathbf{x}, t)] + \delta t S_i$$

L'analyse commence par l'expansion du terme de gauche à l'ordre 2 en utilisant la formule de Taylor

$$\delta t [\partial_t + \mathbf{c}_i \cdot \nabla] f_i + \frac{\delta t^2}{2} [\partial_t + \mathbf{c}_i \cdot \nabla]^2 f_i + O(\delta t^3) = -\frac{1}{\bar{\tau}} [f_i - f_i^{eq}] + \delta t S_i \quad (258)$$

À ce stade, on applique l'opérateur  $1 - \frac{\delta t}{2} [\partial_t + \mathbf{c}_i \cdot \nabla]$  à l'équation 258. Cette étape est facultative mais permet de simplifier l'analyse. En négligeant les termes en  $\delta t^3$ , on obtient

$$\delta t [\partial_t + \mathbf{c}_i \cdot \nabla] f_i = \frac{\delta t}{2} [\partial_t + \mathbf{c}_i \cdot \nabla] \frac{1}{\bar{\tau}} [f_i^{neq}] - \frac{1}{\bar{\tau}} [f_i^{neq}] + \delta t S_i - \frac{\delta t}{2} [\partial_t + \mathbf{c}_i \cdot \nabla] [\delta t S_i] \quad (259)$$

où  $f_i^{neq} = f_i - f_i^{eq}$ .

Pour la suite, la méthode standard consiste à introduire  $\varepsilon = \delta x / L$  et à décomposer la fonction de distribution en  $f_i = f_i^{eq} + f_i^{neq}$ , où on suppose que la partie de non-équilibre  $f_i^{neq}$  est d'ordre  $\varepsilon$ , et plus précisément que  $f_i^{neq} = \varepsilon f_i^{(1)} + \varepsilon^2 f_i^{(2)} + O(\varepsilon^3)$ .  $L$  est une longueur caractéristique du domaine, et  $\varepsilon$  est une grandeur petite, qui tend vers 0. De plus, on remarque que la collision doit se faire sans variation du moment d'ordre 0 (car il n'y a pas de déplacement de matière), on doit donc avoir  $\sum_i f_i = \sum_i f_i^{eq}$ . Ceci implique  $\sum_i f_i^{neq} = 0$ .

On introduit également un adimensionnement des opérateurs différentiels  $\partial_t$  et  $\nabla$ , en utilisant la longueur de référence  $L$  pour  $\nabla$  et le temps de référence  $t_{ref} = L \delta t / \delta x$  qui correspond au temps nécessaire pour une particule pour traverser la longueur de référence  $L$ . Ceci permet d'obtenir la relation

$$\delta t [\partial_t + \mathbf{c}_i \cdot \nabla] = \varepsilon [\partial_{\bar{t}} + \mathbf{e}_i \cdot \bar{\nabla}] := \varepsilon D_{\bar{t}} \quad (260)$$

Enfin, pour que le terme source soit cohérent avec le reste de l'équation, il doit être d'ordre  $\varepsilon$  [70, 132, 77]. Autrement, l'équation (262) ci-dessous ne serait pas valide. On introduit donc l'expansion du terme source

$$S_i = \varepsilon \bar{S}_i$$

Dans le cas présent, il n'est pas nécessaire de considérer des termes aux ordres supérieurs.

En introduisant ces relations dans (259), on obtient l'équation

$$\varepsilon D_{\bar{t}} [f_i^{eq} + f_i^{neq}] = \frac{1}{2} \varepsilon D_{\bar{t}} \frac{1}{\bar{\tau}} [f_i^{neq}] - \frac{1}{\bar{\tau}} f_i^{neq} + \delta t \varepsilon \bar{S}_i - \frac{\varepsilon}{2} D_{\bar{t}} [\delta t \varepsilon \bar{S}_i] \quad (261)$$

En calculant le moment d'ordre 0 de cette équation, on obtient alors (on rappelle  $\sum_i f_i^{neq} = 0$ )

$$\begin{aligned} \varepsilon \partial_{\bar{t}} \left[ \sum_i \left( f_i^{eq} + \varepsilon \frac{\delta t}{2} \bar{S}_i \right) \right] + \varepsilon \bar{\nabla} \cdot \left[ \sum_i \left( f_i^{eq} + \varepsilon \frac{\delta t}{2} \bar{S}_i \right) \mathbf{e}_i \right] \\ = \varepsilon \bar{\nabla} \cdot \left[ \left( \frac{1}{2\bar{\tau}} - 1 \right) \sum_i f_i^{neq} \mathbf{e}_i \right] + \varepsilon \sum_i \delta t \bar{S}_i \end{aligned} \quad (262)$$

On s'approche d'une équation différentielle sur les moments de  $f_i^{eq}$ . Il reste cependant à exprimer  $\sum f_i^{neq} \mathbf{e}_i$ . Comme on néglige tout ce qui se trouve à un ordre supérieur à  $\varepsilon^2$ , on n'a en réalité besoin que de  $\sum f_i^{(1)} \mathbf{e}_i$ . Pour l'obtenir, on isole les termes à l'ordre  $\varepsilon$  dans (261), ce qui donne

$$[\partial_{\bar{t}} + \mathbf{e}_i \cdot \bar{\nabla}] [f_i^{eq}] - \delta t \bar{S}_i = \frac{-1}{\bar{\tau}} f_i^{(1)} \quad (263)$$

On calcule ensuite le moment d'ordre 1

$$\sum_i f_i^{(1)} \mathbf{e}_i = -\bar{\tau} \left[ \partial_{\bar{t}} \sum_i [f_i^{eq}] \mathbf{e}_i + \bar{\nabla} \cdot \sum_i [f_i^{eq}] \mathbf{e}_i \mathbf{e}_i - \sum_i \delta t \bar{S}_i \mathbf{e}_i \right]$$

On peut maintenant injecter  $\varepsilon \sum f_i^{(1)} \mathbf{e}_i$  dans (262), et on obtient

$$\begin{aligned} \varepsilon \partial_{\bar{t}} \left[ \sum_i \left( f_i^{eq} + \varepsilon \frac{\delta t}{2} \bar{S}_i \right) \right] + \varepsilon \bar{\nabla} \cdot \left[ \sum_i \left( f_i^{eq} \mathbf{e}_i + \varepsilon \frac{\delta t}{2} \bar{S}_i \mathbf{e}_i \right) \right] = \\ \varepsilon^2 \bar{\nabla} \cdot \left[ \left( \bar{\tau} - \frac{1}{2} \right) \bar{\nabla} \cdot \sum_i f_i^{eq} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_i \right] + \varepsilon^2 \bar{\nabla} \cdot \left[ \left( \bar{\tau} - \frac{1}{2} \right) \partial_{\bar{t}} \sum_i f_i^{eq} \mathbf{e}_i \right] \\ - \varepsilon^2 \bar{\nabla} \cdot \left[ \left( \bar{\tau} - \frac{1}{2} \right) \sum_i \delta t \bar{S}_i \mathbf{e}_i \right] + \varepsilon \sum_i \delta t \bar{S}_i \end{aligned}$$

Les termes en  $\bar{\nabla} \cdot \sum \delta t \bar{S}_i \mathbf{e}_i$  se regroupent et on obtient

$$\begin{aligned} \varepsilon \partial_{\bar{t}} \left[ \sum_i \left( f_i^{eq} + \varepsilon \frac{\delta t}{2} \bar{S}_i \right) \right] + \varepsilon \bar{\nabla} \cdot \left[ \sum_i \left( f_i^{eq} + \varepsilon \bar{\tau} \frac{\delta t}{2} \bar{S}_i \right) \mathbf{e}_i \right] = \\ \varepsilon^2 \bar{\nabla} \cdot \left[ \left( \bar{\tau} - \frac{1}{2} \right) \bar{\nabla} \cdot \sum_i f_i^{eq} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_i \right] + \varepsilon^2 \bar{\nabla} \cdot \left[ \left( \bar{\tau} - \frac{1}{2} \right) \partial_{\bar{t}} \sum_i f_i^{eq} \mathbf{e}_i \right] + \varepsilon \sum_i \delta t \bar{S}_i \end{aligned}$$

Enfin, on redimensionne l'équation pour obtenir l'équation aux dérivées partielles suivie par les moments de la fonction d'équilibre :

$$\partial_t \left( \sum_i f_i^{eq} + \frac{\delta t}{2} \sum_i S_i \right) + \nabla \cdot \left( \sum_i [f_i^{eq} + \bar{\tau} \delta t S_i] \mathbf{c}_i \right) = \nabla \delta t \left( \bar{\tau} - \frac{1}{2} \right) \nabla : \sum_i f_i^{eq} \mathbf{c}_i \mathbf{c}_i + \sum_i S_i + E \quad (264)$$

Cette équation correspond bien à une équation d'advection diffusion classique avec un terme source. L'erreur numérique de résolution  $E$  s'exprime par

$$E = \nabla \cdot \delta t \left( \bar{\tau} - \frac{1}{2} \right) \partial_t \left( \sum_i f_i^{eq} \mathbf{c}_i \right) + O(\delta t^2) + O(\varepsilon^3) \quad (265)$$

## Références

- [70] Timm KRÜGER et al. *The Lattice Boltzmann Method*. Springer International Publishing, 2017. doi : [10.1007/978-3-319-44649-3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-44649-3) (cf. p. 58, 61, 63, 64, 66, 69, 95, 97, 210).
- [77] Mostafa VARMAZYAR et Majid BAZARGAN. « Development of a thermal lattice Boltzmann method to simulate heat transfer problems with variable thermal conductivity ». In : *International Journal of Heat and Mass Transfer* 59 (avr. 2013), p. 363-371. ISSN : 0017-9310. doi : [10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.12.014](https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.12.014) (cf. p. 68, 210).
- [132] J. M. BUICK et C. A. GREATED. « Gravity in a lattice Boltzmann model ». In : *Physical Review E* 61.5 (mai 2000), p. 5307-5320. ISSN : 1095-3787. doi : [10.1103/physreve.61.5307](https://doi.org/10.1103/physreve.61.5307) (cf. p. 210).



---

## ANNEXE C

---

# Solutions analytiques aux problèmes de Stefan ternaires

### *Sommaire du chapitre*

---

C-1 Problème de Stefan à deux régions . . . . .	213
C-2 Problème de Stefan à 4 phases . . . . .	219
Références de l'annexe . . . . .	225

---

Dans cette annexe, nous allons dériver les solutions analytiques pour 2 problèmes de Stefan unidimensionnels :

- ~ Le cas standard à 2 phases, pour un système ternaire.
- ~ Un problème de Stefan à 4 phases, également en ternaire. Dans ce cas, nous considérerons un domaine 1D infini séparé en 4 par 3 interfaces. Nous considérerons que ces 4 domaines correspondent à une de 2 phase possible de manière alterné, c'est-à-dire s-l-s-l pour les phases solides et liquides, mais les solutions obtenues sont valides pour des phases quelconques.

Nous calculerons également les variations d'énergies de grand-potentiels associées aux solutions analytiques.

Ces résultats sont utilisées pour étudier les instabilités thermodynamiques dans les couple de diffusion ternaire dans le Chapitre IV.

## 1 Problème de Stefan à deux régions

Le problème de Stefan 1D à 2 phases est un cas test numérique très standard. Il est également utilisé expérimentalement pour déterminer des coefficients de diffusion. Il s'agit d'un cas test 1D dans un domaine infini, séparé en 2 phases distincts par une interface mobile initialement situé en  $x = 0$ . Dans chacune des phases, on définit un champ de composition régit par une équation de diffusion et une condition de Dirichlet (composition imposée) à l'infini. Le déplacement de l'interface est régit par les conditions de couplage des 2 phases, qui sont composées d'une condition d'égalité des flux de diffusion à l'interface (condition de Stefan) et d'une condition d'équilibre thermodynamique (condition de Gibbs-Thomson).

Dans le cas d'un système ternaire, chaque phase contient 2 champs de composition, ce qui dédouble toutes les équations et conditions limites (sauf la condition d'équilibre

thermodynamique).

On peut trouver des solutions analytique pour ce cas test dans [111]. Nous allons les dériver à nouveau dans cette annexe pour la compléition du manuscrit, et pour avoir des notations cohérentes avec le reste du document.

## 1.1 Modèle à interface nette

Comme décrit en Section IV-2.1, le modèle à interface nette s'écrit

$$\partial_t C_\alpha^\Phi = \nabla \cdot [D_\alpha^\Phi \nabla C_\alpha^\Phi] \quad \text{dans la phase } \Phi \quad (266\text{a})$$

$$\mu_\alpha^s = \mu_\alpha^l = \mu_\alpha^{co} \quad \text{à l'interface} \quad (266\text{b})$$

$$\Delta\omega(\mu_1^{co}, \mu_2^{co}) = 0 \quad \text{à l'interface} \quad (266\text{c})$$

$$\frac{\partial x_I}{\partial t} (C_\alpha^{l,co} - C_\alpha^{s,co}) = - (D_\alpha^l \nabla_n C_\alpha^l - D_\alpha^s \nabla_n C_\alpha^s) \quad \text{à l'interface} \quad (266\text{d})$$

$$C_\alpha^\Phi = C_\alpha^{\Phi,co} = C_\alpha^\Phi(\mu_\alpha^{co}) \quad \text{à l'interface} \quad (266\text{e})$$

$$C_\alpha^\Phi = C_\alpha^{\Phi,\infty} \quad \text{à l'infini} \quad (266\text{f})$$

$$x_I(t=0) = 0 \quad (266\text{g})$$

Les inconnues de ce système sont  $C_\alpha^\Phi(x, t)$  et  $x_I(t)$ . Les potentiels chimiques découleront directement des compositions.

## 1.2 Résolution

On cherche donc les solutions  $C_\alpha^\Phi$  sous la forme d'un profil de diffusion classique pour une équation de diffusion 1D

$$C_\alpha^\Phi(x, t) = A_\alpha^\Phi + B_\alpha^\Phi \operatorname{erfc}\left(\frac{s_\Phi x}{2\sqrt{D_\alpha^\Phi t}}\right) \quad (267)$$

avec  $s_\Phi = \delta_{\Phi,l} - \delta_{\Phi,s}$  où les coefficients  $A_\alpha^\Phi$  et  $B_\alpha^\Phi$  sont constants.

Pour commencer, on peut facilement déterminer les  $A_\alpha^\Phi$  en évaluant (267) aux conditions limites à l'infini, ce qui donne simplement

$$A_\alpha^\Phi = C_\alpha^{\Phi,\infty}$$

Ensuite, on utilise la condition limite à l'interface (266e), ce qui nous donne

$$C_\alpha^\Phi(x_I(t), t) = C_\alpha^{\Phi,\infty} + B_\alpha^\Phi \operatorname{erfc}\left(\frac{s_\Phi x_I(t)}{2\sqrt{D_\alpha^\Phi t}}\right) = C_\alpha^{\Phi,co}$$

Dans le cas classique du problème de Stefan en thermique, ou bien en composition pour un système binaire, un seul équilibre thermodynamique est possible. La condition d'équilibre thermodynamique impose donc que la température ou composition à l'interface est constante, et cela permet de déterminer le profil de composition. Dans notre cas, nous avons plusieurs équilibres thermodynamiques possibles, ce qui empêche l'utilisation de la méthode usuelle.

Nous allons donc devoir justifier que l'équilibre thermodynamique à l'interface reste le même au cours de l'évolution temporelle. Pour voir cela, il suffit de remarquer que la condition de Stefan (266d) revient à considérer que les flux de composition à travers l'interface par mouvement de l'interface et par diffusion vers (ou depuis) l'interface se compensent exactement. Dans cette condition, la composition à l'interface est donc nécessairement constante.

Tout les termes de la dernière équation obtenue étant constants, cela permet de conclure que l'argument de la fonction erfc est constant, et on peut alors écrire

$$x_I(t) = \xi \sqrt{t} \quad (268)$$

avec  $\xi$  une constante inconnue. On peut également exprimer les coefficients  $B_\alpha^\Phi$

$$B_\alpha^\Phi = \frac{C_\alpha^{\Phi,co} - C_\alpha^{\Phi,\infty}}{\operatorname{erfc}\left(s_\Phi \xi / 2\sqrt{D_\alpha^\Phi}\right)}$$

Dans la suite, nous allons introduire les coordonnées réduites

$$\begin{aligned} \theta &= x/\sqrt{t} \\ \theta_I &= x_I(t)/\sqrt{t} = \xi \end{aligned}$$

qui permettent d'exprimer les solutions plus simplement, en remarquant qu'elles sont constantes dans ce système de paramètres.

Pour résumer ces premières étapes, nous avons déterminé les profils de composition sous la forme

$$C_\alpha^\Phi = C_\alpha^{\Phi,\infty} + (C_\alpha^{\Phi,co} - C_\alpha^{\Phi,\infty}) \frac{\operatorname{erfc}\left(s_\Phi \theta / 2\sqrt{D_\alpha^\Phi}\right)}{\operatorname{erfc}\left(s_\Phi \xi / 2\sqrt{D_\alpha^\Phi}\right)} \quad (269)$$

dans laquelle les inconnues restantes sont les compositions à l'interface  $C_\alpha^{\Phi,co}$  et la position de l'interface  $\lambda_I = \xi/2$ . Les 4 inconnues de compositions  $C_\alpha^{\Phi,co}$  peuvent en pratique être réduites aux 2 potentiels chimiques inconnus  $\mu_\alpha^{co}$ , qui sont reliés entre eux par (266c).

## Conservation du flux

On utilise ensuite la condition de Stefan (266d) en y injectant les résultats précédents (268) et (269). On obtient

$$\frac{\xi}{2\sqrt{t}} (C_\alpha^{l,co} - C_\alpha^{s,co}) = D_\alpha^l B_\alpha^l \frac{1}{\sqrt{\pi D_\alpha^l t}} e^{-\left(\xi/2\sqrt{D_\alpha^l}\right)^2} + D_\alpha^s B_\alpha^s \frac{1}{\sqrt{\pi D_\alpha^s t}} e^{-\left(-\xi/2\sqrt{D_\alpha^s}\right)^2}$$

ce qui se simplifie en

$$\xi (C_\alpha^{l,co} - C_\alpha^{s,co}) = [C_\alpha^{l,co} - C_\alpha^{l,\infty}] u_\alpha^l(\xi) + [C_\alpha^{s,co} - C_\alpha^{s,\infty}] u_\alpha^s(\xi)$$

où on a défini les fonctions  $u_\alpha^\Phi$  par

$$u_\alpha^\Phi(\xi) = 2\sqrt{\frac{D_\alpha^\Phi}{\pi}} \frac{\exp\left(-\frac{\xi^2}{4D_\alpha^\Phi}\right)}{\operatorname{erfc}\left(\frac{s_\Phi \xi}{2\sqrt{D_\alpha^\Phi}}\right)} \quad (270)$$

Pour être plus explicite, on écrit les 2 équations pour les 2 composants sous la forme

$$\xi \left( C_1^{l,co} - C_1^{s,co} \right) = \left[ C_1^{l,co} - C_1^{l,\infty} \right] u_1^l(\xi) + \left[ C_1^{s,co} - C_1^{s,\infty} \right] u_1^s(\xi) \quad (271a)$$

$$\xi \left( C_2^{l,co} - C_2^{s,co} \right) = \left[ C_2^{l,co} - C_2^{l,\infty} \right] u_2^l(\xi) + \left[ C_2^{s,co} - C_2^{s,\infty} \right] u_2^s(\xi) \quad (271b)$$

On a donc 3 inconnues  $\xi$ ,  $\mu_1^{co}$  et  $\mu_2^{co}$  et 2 équations. Il nous reste une équation à utiliser, l'équilibre thermodynamique (266c). Pour simplifier les équations, nous allons utiliser le paramétrage des équilibres thermodynamiques défini en Section III-2.3.2.

### Reformulation avec $\zeta$

Nous allons donc injecter les relations (124a-124d) dans (271a-271b), ce qui donne les équations

$$\xi \left( C_1^{l,0} - C_1^{s,0} \right) \zeta = \left[ \zeta C_1^{l,0} - C_1^{l,\infty} \right] u_1^l(\xi) + \left[ \zeta C_1^{s,0} - C_1^{s,\infty} \right] u_1^s(\xi) \quad (272a)$$

$$\xi \left( C_2^{l,0} - C_2^{s,0} \right) (1 - \zeta) = \left[ (1 - \zeta) C_2^{l,0} - C_2^{\infty} \right] u_A^l(\xi) + \left[ (1 - \zeta) C_2^{s,0} - C_2^{s,\infty} \right] u_2^s(\xi) \quad (272b)$$

On remarque que ces équations sont linéaires en  $\zeta$ , ce qui permet d'en extraire assez facilement une unique équation avec  $\xi$  comme unique inconnue. Cependant, elles sont solvables numériquement sous cette forme, il n'est donc pas nécessaire d'effectuer cette reformulation.

Le système d'équations (271a-271b) couplé avec (266c) est d'ailleurs également solvable numériquement de manière efficace, mais la reformulation permet d'obtenir directement le paramètre  $\zeta$ , ce qui est plus naturel.

## 1.3 Calcul de la variation d'énergie

On souhaite calculer la variation d'énergie de grand-potentiel au cours du temps dans la solution analytique précédemment obtenue. Cette variation se définit par

$$\Delta\Omega = \Omega(t) - \Omega(0)$$

avec

$$\Omega(t) = \int_{-\infty}^{x_I(t)} \omega^s(x, t) dx + \int_{x_I(t)}^{\infty} \omega^l(x, t) dx$$

On remarque qu'on travaille en  $\Delta$  car le modèle est exprimé sur un domaine infini, et les intégrales de  $\omega^\Phi$  ne convergent pas (elles divergent même grossièrement, car les valeurs de  $\omega^\Phi$  ne tendent pas vers 0 à l'infini).

On écrira de manière interchangeable les grands-potentiels  $\omega^\Phi$  en fonction du temps et de l'espace, des potentiels chimiques ou des compositions. Les profils étant invariant dans le système de coordonnée réduite  $\theta$ , on pourra également les exprimer en fonction de  $\lambda$  sans ambiguïté. On notera donc

$$\omega^\Phi(\theta) = \omega^\Phi(x, t) = \omega^\Phi(\mu_1(x, t), \mu_2(x, t)) = \omega^\Phi(C_1(x, t), C_2(x, t))$$

On notera de même  $x_I = x_I(t)$  pour simplifier.

On commence par regrouper les intégrales de sortes à obtenir des intégrales convergentes

$$\begin{aligned}\Delta\Omega &= \left[ \int_{-\infty}^{x_I} \omega^s(x, t) + \int_{x_I}^{\infty} \omega^l(x, t) \right] - \left[ \int_{-\infty}^0 \omega^{s,\infty} + \int_0^{\infty} \omega^{l,\infty} \right] \\ &= \left[ \int_{-\infty}^{x_I} \omega^s(x, t) + \int_{x_I}^{\infty} \omega^l(x, t) \right] - \left[ \int_{-\infty}^{x_I} \omega^{s,\infty} + \int_{x_I}^0 \omega^{s,\infty} + \int_0^{x_I} \omega^{l,\infty} + \int_{x_I}^{\infty} \omega^{l,\infty} \right] \\ &= \left[ \int_{-\infty}^{x_I} (\omega^s(x, t) - \omega^{s,\infty}) \right] + \left[ \int_{x_I}^{\infty} (\omega^l(x, t) - \omega^{l,\infty}) \right] - \left[ \int_{x_I}^0 \omega^{s,\infty} + \int_0^{x_I} \omega^{l,\infty} \right] \\ &= \left[ \int_{-\infty}^{x_I} (\omega^s(x, t) - \omega^{s,\infty}) \right] + \left[ \int_{x_I}^{\infty} (\omega^l(x, t) - \omega^{l,\infty}) \right] - x_I \Delta\omega^{\Phi,\infty}\end{aligned}$$

où on a noté  $\omega^\Phi(x, 0) = \omega^{\Phi,\infty}$  car les conditions initiales sont constantes, égales aux conditions à l'infini.

Ensuite, on effectue un changement de variable dans les intégrales pour faire apparaître la coordonnée réduite  $\lambda$

$$\Delta\Omega = \sqrt{t} \left\{ \left[ \int_{-\infty}^{\xi} (\omega^s(\lambda) - \omega^{s,\infty}) \right] + \left[ \int_{\xi}^{\infty} (\omega^l(\lambda) - \omega^{l,\infty}) \right] - \xi \Delta\omega^{\Phi,\infty} \right\}$$

Puis on remplace les expressions des grands-potentiels pour faire apparaître les compositions, que l'on regroupe entre composant et phase

$$\begin{aligned}\Delta\Omega &= \sqrt{t} \left\{ \int_{-\infty}^{\xi} [f_3^s - C_1^s - C_2^s - (f_3^s - C_1^{s,\infty} - C_2^{s,\infty})] d\theta + \int_{\xi}^{\infty} [\omega - \omega^l] d\theta - \xi (\omega^{l,\infty} - \omega^{s,\infty}) \right\} \\ &= \sqrt{t} \left\{ \int_{-\infty}^{\xi} [C_1^{s,\infty} - C_1^s + C_2^{s,\infty} - C_2^s] d\theta + \int_{\xi}^{\infty} [C_1^{l,\infty} - C_1^l + C_2^{l,\infty} - C_2^l] d\theta \right. \\ &\quad \left. - \xi (\Delta\varepsilon_3 - \Delta C_1^\infty - \Delta C_2^\infty) \right\}\end{aligned}$$

Pour simplifier les expressions dans la suite, on va séparer en 4 intégrales  $I_\alpha^\Phi$  correspondant à chaque phase et composant, définies par

$$I_\alpha^s = \int_{-\infty}^{\xi} [C_\alpha^{s,\infty} - C_\alpha^s] d\theta \quad I_\alpha^l = \int_{\xi}^{\infty} [C_\alpha^{l,\infty} - C_\alpha^l] d\theta$$

et on a

$$\Delta\Omega = \sqrt{t} \{ I_1^s + I_2^s + I_1^l + I_2^l - \xi (\Delta\varepsilon_3 - \Delta C_1^\infty - \Delta C_2^\infty) \} \quad (273)$$

On va pouvoir calculer ces intégrales en injectant les profils de composition (269). Pour cela, on a besoin d'une primitive de erfc, qui est donné par

$$\int \text{erfc}(z) dz = z \text{erfc}(z) - \frac{e^{-z^2}}{\sqrt{\pi}} + C \quad (274)$$

Pour simplifier le calcul des intégrales, on utilise les formules ci-dessous<sup>1</sup>. Ces formules sont utilisées pour passer de la 2e à la 3e ligne dans chacun des calculs.

$$\int_{-\infty}^{\frac{\xi}{2\sqrt{D}}} \operatorname{erfc}(-\xi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\xi^2/(4D)} + \frac{\xi}{2\sqrt{D}} \operatorname{erfc}\left(\frac{-\xi}{2\sqrt{D}}\right) \quad (275a)$$

$$\int_{\frac{\xi}{2\sqrt{D}}}^{\infty} \operatorname{erfc}(\xi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\xi^2/(4D)} - \frac{\xi}{2\sqrt{D}} \operatorname{erfc}\left(\frac{\xi}{2\sqrt{D}}\right) \quad (275b)$$

Pour le calcul des intégrales du côté solide, on commence par faire un changement de variable pour simplifier l'intégrande, puis on calcule l'intégrale avec la formule (275a), et on remplace le coefficient  $B_\alpha^s$ .

$$\begin{aligned} I_\alpha^s &= \int_{-\infty}^{\xi} \left[ -B_\alpha^s \operatorname{erfc}\left(-\theta/\left(2\sqrt{D_\alpha^s}\right)\right) \right] d\theta \\ &= -2\sqrt{D_\alpha^s} B_\alpha^s \int_{-\infty}^{\xi/2\sqrt{D_\alpha^s}} [\operatorname{erfc}(-\sigma)] d\sigma \\ &= -2\sqrt{D_\alpha^s} B_\alpha^s \left[ \frac{\xi}{2\sqrt{D_\alpha^s}} \operatorname{erfc}\left(\frac{-\xi}{2\sqrt{D_\alpha^s}}\right) + \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\xi^2/(4D_\alpha^s)} \right] \\ &= -[C_\alpha^{s,co} - C_\alpha^{s,\infty}] \left[ \xi + 2\sqrt{\frac{D_\alpha^s}{\pi}} e^{-\xi^2/(4D_\alpha^s)} / \operatorname{erfc}\left(\frac{-\xi}{2\sqrt{D_\alpha^\Phi}}\right) \right] \\ &= -[C_\alpha^{s,co} - C_\alpha^{s,\infty}] [\xi + u_\alpha^s(\xi)] \end{aligned}$$

Pour le côté liquide, on effectue les mêmes étapes, et on obtient

$$I_\alpha^l = [C_\alpha^{l,co} - C_\alpha^{l,\infty}] [\xi - u_\alpha^l(\xi)]$$

Au final, on va regrouper toutes ces intégrales dans (273), ce qui donne

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\Omega}{\sqrt{t}} &= -[C_1^{s,co} - C_1^{s,\infty}] [\xi + u_1^s(\xi)] - [C_2^{s,co} - C_2^{s,\infty}] [\xi + u_2^s(\xi)] \\ &\quad + [C_1^{l,co} - C_1^{l,\infty}] [\xi - u_1^l(\xi)] + [C_2^{l,co} - C_2^{l,\infty}] [\xi - u_2^l(\xi)] \\ &\quad - \xi (\Delta\varepsilon_3 - \Delta C_1^\infty - \Delta C_2^\infty) \quad (276) \end{aligned}$$

On peut alors regrouper les coefficients par composition de la manière suivante

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\Omega}{\sqrt{t}} &= \xi (C_1^{l,co} - C_1^{s,co}) - [C_1^{l,co} - C_1^{l,\infty}] u_1^l(\xi) - [C_1^{s,co} - C_1^{s,\infty}] u_1^s(\xi) \\ &\quad + \xi (C_2^{l,co} - C_2^{s,co}) - [C_2^{l,co} - C_2^{l,\infty}] u_2^l(\xi) - [C_2^{s,co} - C_2^{s,\infty}] u_2^s(\xi) \\ &\quad + \xi (C_1^{s,\infty} + C_2^{s,\infty} - C_1^{l,\infty} - C_2^{l,\infty}) \\ &\quad - \xi (\Delta\varepsilon_3 - \Delta C_1^\infty - \Delta C_2^\infty) \quad (277) \end{aligned}$$

1. On peut les obtenir avec l'outil Wolfram Alpha, voir [https://www.wolframalpha.com/input/?i=integrate+erfc\(-x\)+from+-infinity+to+xi/\(2sqrt\(D\)\)](https://www.wolframalpha.com/input/?i=integrate+erfc(-x)+from+-infinity+to+xi/(2sqrt(D))) et [https://www.wolframalpha.com/input/?i=integrate+erfc\(x\)+from+xi/\(2sqrt\(D\)\)+to+infinity](https://www.wolframalpha.com/input/?i=integrate+erfc(x)+from+xi/(2sqrt(D))+to+infinity)

dans laquelle on remarque que les 2 premières lignes disparaissent, car elles correspondent aux équations (271a-271b). Le résultat se simplifie alors en

$$\begin{aligned}\Delta\Omega &= [-\xi(\Delta C_1^\infty + \Delta C_2^\infty) - \xi(\Delta\varepsilon_3 - \Delta C_1^\infty - \Delta C_2^\infty)]\sqrt{t} \\ &= -\xi\Delta\varepsilon_3\sqrt{t}\end{aligned}$$

En remarquant que les  $\Delta C_\alpha^\infty$  s'annulent, on se retrouve avec le résultat final qui s'écrit

$$\Delta\Omega = \Xi_\Omega\sqrt{t} \quad (278)$$

où l'on a défini  $\Xi_\Omega$  le coefficient de variation du grand-potentiel, qui s'écrit simplement

$$\Xi_\Omega = -\xi\Delta\varepsilon_3 \quad (279)$$

On remarque que la diminution du grand-potentiel nécessite que  $\xi$  et  $\Delta\varepsilon_3$  soient de même signe, pour avoir

$$\xi\Delta\varepsilon_3 > 0 \quad (280)$$

## 2 Problème de Stefan à 4 phases

Le cas du problème de Stefan à 4 phases est une contribution originale de ce manuscrit. Bien que BOETTINGER et al. [112] indiquent l'avoir étudié, ils n'ont pas publié les solutions analytiques du problème. Le gros des calculs est fourni dans cette annexe pour ne pas alourdir le corps du manuscrit.

### 2.1 Modèle

La situation est schématisé en Fig. 34. Les exposants  $p \in \{1, \dots, 4\}$  désignent les domaines, qui correspondent à la phase liquide (resp. solide) pour les indices 2 et 4 (resp. 1 et 3). On notera  $\Phi_p \in \{s, l\}$  la phase du domaine  $p$ . Les interfaces sont désignées par  $p/p+1$  pour l'interface entre le domaine  $p$  et le domaine suivant  $p+1$ . Les grandeurs aux interfaces peuvent présenter des discontinuités à travers les interfaces, on distinguera donc les grandeurs en  $p, p/p+1$  à gauche de l'interface (coté domaine  $p$ ) et  $p+1, p/p+1$  à droite, coté domaine  $p+1$ .

Comme décrit en Section IV-3, l'évolution du système est décrite par le système d'équation suivant :

- ~ Dans les phases désignées par l'exposant, une équation de diffusion

$$\partial_t C_\alpha^p = \nabla \cdot [D_\alpha^p \nabla C_\alpha^p] \quad (281a)$$

- ~ Aux interfaces, des conditions limites :

- ~~ Continuité du potentiel chimique

$$\mu_\alpha^{p,p/p+1} = \mu_\alpha^{p+1,p/p+1} = \mu_\alpha^{p/p+1} \quad (281b)$$

- ~~ équilibre thermodynamique

$$\omega^p \left( \mu_1^{p/p+1}, \mu_2^{p/p+1} \right) = \omega^{p+1} \left( \mu_1^{p/p+1}, \mu_2^{p/p+1} \right) \quad (281c)$$

~ équilibre des flux (condition de Stefan)

$$\frac{\partial x_{p/p+1}}{\partial t} (C_\alpha^{p+1,p/p+1} - C_\alpha^{p,p/p+1}) = - (D_\alpha^{p+1} \nabla_n C_\alpha^{p+1} - D_\alpha^p \nabla_n C_\alpha^p) \quad (281d)$$

~ composition à l'interface (découle des conditions précédentes)

$$C_\alpha^{p,p/p+1} = C_\alpha^p (\mu_\alpha^{p/p+1}) \quad (281e)$$

$$C_\alpha^{p+1,p/p+1} = C_\alpha^{p+1} (\mu_\alpha^{p/p+1}) \quad (281f)$$

~ condition à l'infini

$$C_\alpha^1 (x = -\infty, t) = C_\alpha^{1,\infty} \quad (281g)$$

$$C_\alpha^4 (x = \infty, t) = C_\alpha^{4,\infty} \quad (281h)$$

~ condition initiale :

$$C_\alpha^1 (x, t = 0) = C_\alpha^{1,\infty} \quad (281i)$$

$$C_\alpha^4 (x, t = 0) = C_\alpha^{4,\infty} \quad (281j)$$

$$x_{p/p+1} (t = 0) = 0 \quad (281k)$$

Initialement, les trois interfaces sont positionnées en  $x = 0$ , et les phases 2 et 3 ont donc une taille nulle, et pas de composition. Le problème n'est donc pas correctement défini en  $t = 0$ , mais nous allons voir qu'il est possible de trouver des solutions analytiques valides pour  $t > 0$ , qui remplissent les conditions initiales proposées pour  $t \rightarrow 0^+$ .

## 2.2 Résolution

Comme précédent, on cherche les solutions des équations de diffusion sous la forme classique du profil en erfc

$$C_\alpha^p = A_\alpha^p + B_\alpha^p \operatorname{erfc} \left( \frac{s_{\Phi_p} x}{2\sqrt{D_\alpha^p t}} \right) \quad (282)$$

où  $s_{\Phi_p} = \delta_{\Phi_p,l} - \delta_{\Phi_p,s}$  prend la valeur  $-1$  dans les domaines solides ( $p = 1, 3$ ) et  $1$  dans les domaines liquides ( $p = 2, 4$ ).

On remarque que ces profils introduisent 16 paramètres  $A_\alpha^p$  et  $B_\alpha^p$ . Les équations restantes sont 4 conditions à l'infini, 3 conditions de continuité des potentiels chimiques, 3 conditions d'équilibre chimiques et 6 conditions d'équilibre des flux, ce qui constitue 16 équations, fermant ainsi le système.

Pour commencer, on peut facilement déterminer les coefficients  $A$  des phases « extérieures »  $A_p^1$  et  $A_p^4$  avec les conditions à l'infini :

$$A_\alpha^1 = C_\alpha^{1,\infty} \quad A_\alpha^4 = C_\alpha^{4,\infty} \quad (283)$$

Ensuite, on applique les conditions aux interfaces  $1/2$  et  $3/4$ , pour obtenir

$$A_\alpha^1 + B_\alpha^1 \operatorname{erfc} \left( \frac{-x_{1/2}}{2\sqrt{D_\alpha^1 t}} \right) = C_\alpha^{1,1/2} \quad A_\alpha^3 + B_\alpha^3 \operatorname{erfc} \left( \frac{-x_{3/4}}{2\sqrt{D_\alpha^3 t}} \right) = C_\alpha^{3,3/4}$$

$$A_\alpha^2 + B_\alpha^2 \operatorname{erfc} \left( \frac{x_{1/2}}{2\sqrt{D_\alpha^2 t}} \right) = C_\alpha^{2,1/2} \quad A_\alpha^4 + B_\alpha^4 \operatorname{erfc} \left( \frac{x_{3/4}}{2\sqrt{D_\alpha^4 t}} \right) = C_\alpha^{4,3/4}$$

Comme pour le problème de Stefan à 2 phases de la section précédente, les conditions d'équilibre de flux impliquent que les compositions aux interfaces sont constantes. On peut donc introduire les coefficients  $\xi_{p/p+1}$  qui décrivent la position des interfaces par

$$x_{p/p+1} = \xi_{p/p+1} \sqrt{t}$$

On obtient également les coefficients  $B$  pour les régions extérieures

$$B_\alpha^1 = \frac{\left[ C_\alpha^{1,1/2} - C_\alpha^{1,\infty} \right]}{\operatorname{erfc}\left(\frac{-\xi_{1/2}}{2\sqrt{D_\alpha^1}}\right)} \quad B_\alpha^4 = \frac{\left[ C_\alpha^{4,3/4} - C_\alpha^{4,\infty} \right]}{\operatorname{erfc}\left(\frac{\xi_{3/4}}{2\sqrt{D_\alpha^4}}\right)}$$

On regarde maintenant la condition de bord à l'interface centrale 2/3, qui donne

$$\begin{aligned} A_\alpha^2 + B_\alpha^2 \operatorname{erfc}\left(\frac{x_{2/3}}{2\sqrt{D_\alpha^2}t}\right) &= C_\alpha^{2,2/3} \\ A_\alpha^3 + B_\alpha^3 \operatorname{erfc}\left(\frac{-x_{2/3}}{2\sqrt{D_\alpha^3}t}\right) &= C_\alpha^{3,2/3} \end{aligned}$$

En calculant la différence  $C_\alpha^{2,1/2} - C_\alpha^{2,2/3}$ , on trouve  $B_\alpha^2$ . On peut ensuite retrouver  $A_\alpha^2$  en évaluant l'une des deux. On a donc

$$\begin{aligned} B_\alpha^2 &= \frac{C_\alpha^{2,2/3} - C_\alpha^{2,1/2}}{\operatorname{erfc}\left(\frac{\xi_{2/3}}{2\sqrt{D_\alpha^2}}\right) - \operatorname{erfc}\left(\frac{\xi_{1/2}}{2\sqrt{D_\alpha^2}}\right)} \\ A_\alpha^2 &= C_\alpha^{2,2/3} - B_\alpha^2 \operatorname{erfc}\left(\frac{\xi_{2/3}}{2\sqrt{D_\alpha^2}}\right) = C_\alpha^{2,1/2} - B_\alpha^2 \operatorname{erfc}\left(\frac{\xi_{1/2}}{2\sqrt{D_\alpha^2}}\right) \end{aligned}$$

On peut effectuer le même raisonnement pour le domaine 3 en calculant  $C_\alpha^{3,3/4} - C_\alpha^{3,2/3}$ , ce qui donne

$$\begin{aligned} B_\alpha^3 &= \frac{C_\alpha^{3,2/3} - C_\alpha^{3,3/4}}{\operatorname{erfc}\left(\frac{-\xi_{2/3}}{2\sqrt{D_\alpha^3}}\right) - \operatorname{erfc}\left(\frac{-\xi_{3/4}}{2\sqrt{D_\alpha^3}}\right)} \\ A_\alpha^3 &= C_\alpha^{3,3/4} - B_\alpha^3 \operatorname{erfc}\left(\frac{-\xi_{3/4}}{2\sqrt{D_\alpha^3}}\right) = C_\alpha^{3,2/3} - B_\alpha^3 \operatorname{erfc}\left(\frac{-\xi_{2/3}}{2\sqrt{D_\alpha^3}}\right) \end{aligned}$$

Il reste encore à utiliser les équilibres de flux, et les équilibres thermodynamiques. Ces derniers ne seront utiliser qu'après pour exprimer les compositions d'interfaces  $C_\alpha^{p/p+1}$ . Pour l'instant, on applique les conditions d'équilibre des flux, ce qui permet de relier explicitement les différentes phases. On a donc

$$\frac{\xi_{p/p+1}}{2\sqrt{t}} (C_\alpha^{p+1,co} - C_\alpha^{p,co}) = s_{\Phi_{p+1}} \frac{D_\alpha^{p+1} B_\alpha^{p+1}}{\sqrt{\pi D_\alpha^{p+1} t}} e^{\left(-\left(\frac{\xi_{p/p+1}}{2\sqrt{D_\alpha^{p+1}}}\right)^2\right)} - s_{\Phi_p} \frac{D_\alpha^p B_\alpha^p}{\sqrt{\pi D_\alpha^p t}} e^{\left(-\left(\frac{\xi_{p/p+1}}{2\sqrt{D_\alpha^p}}\right)^2\right)}$$

On simplifie ces équations, et on obtient le système sous la forme

$$\begin{aligned}\xi_{1/2} (C_\alpha^{2,1/2} - C_\alpha^{1,1/2}) &= u_\alpha^{1,1/2} (\xi_{1/2}) (C_\alpha^{1,1/2} - C_\alpha^{s,\infty}) \\ &\quad + u_\alpha^{2,1/2} (\xi_{1/2}, \xi_{2/3}) (C_\alpha^{2,2/3} - C_\alpha^{2,1/2})\end{aligned}\quad (284a)$$

$$\begin{aligned}\xi_{2/3} (C_\alpha^{3,2/3} - C_\alpha^{2,2/3}) &= u_\alpha^{2,2/3} (\xi_{1/2}, \xi_{2/3}) (C_\alpha^{2,2/3} - C_\alpha^{2,1/2}) \\ &\quad + u_\alpha^{3,2/3} (\xi_{2/3}, \xi_{3/4}) (C_\alpha^{3,2/3} - C_\alpha^{3,3/4})\end{aligned}\quad (284b)$$

$$\begin{aligned}\xi_{3/4} (C_\alpha^{4,3/4} - C_\alpha^{3,3/4}) &= u_\alpha^{3,3/4} (\xi_{2/3}, \xi_{3/4}) (C_\alpha^{3,2/3} - C_\alpha^{3,3/4}) \\ &\quad + u_\alpha^{4,3/4} (\xi_{3/4}) (C_\alpha^{4,3/4} - C_\alpha^{l,\infty})\end{aligned}\quad (284c)$$

où les fonctions  $u$  sont définies dans le tableau 16.

Les conditions d'équilibres thermodynamiques 281c n'ont toujours pas été utilisées. On peut les utiliser pour exprimer les compositions des interfaces en fonctions des paramètres  $\zeta_{p/p+1}$  et du diagramme de phase, comme dans la section précédente. Cependant, contrairement à la section précédente, on ne pourra pas réduire le système à une unique équation en exploitant la linéarité en fonction des  $\zeta$ , il y a donc peu d'intérêt à réaliser cette étape (au risque d'introduire une erreur dans les calculs mathématiques, ou dans l'écriture des formules dans un langage de programmation pour la résolution numérique). On va donc simplement coupler les 6 équations<sup>1</sup> (284a-284c) aux 3 équations d'équilibre thermodynamique, ce qui nous donnera un système de 9 équations avec les 9 inconnues  $\xi_{1/2}$ ,  $\xi_{2/3}$ ,  $\xi_{3/4}$ ,  $\mu_\alpha^{co}$ ,  $\mu_\alpha^{co}$  et  $\mu_\alpha^{co}$ . On rappelle que les compositions des interfaces sont fonctions des potentiels chimiques aux interfaces par (281e-281f). On obtient donc le système suivant

$$\begin{aligned}\xi_{1/2} (C_\alpha^l (\mu_\alpha^{1/2}) - C_\alpha^s (\mu_\alpha^{1/2})) &= u_\alpha^{1,1/2} (\xi_{1/2}) (C_\alpha^s (\mu_\alpha^{1/2}) - C_\alpha^{s,\infty}) \\ &\quad + u_\alpha^{2,1/2} (\xi_{1/2}, \xi_{2/3}) (C_\alpha^l (\mu_\alpha^{2/3}) - C_\alpha^l (\mu_\alpha^{1/2}))\end{aligned}\quad (285a)$$

$$\begin{aligned}\xi_{2/3} (C_\alpha^s (\mu_\alpha^{2/3}) - C_\alpha^l (\mu_\alpha^{2/3})) &= u_\alpha^{2,2/3} (\xi_{1/2}, \xi_{2/3}) (C_\alpha^l (\mu_\alpha^{2/3}) - C_\alpha^l (\mu_\alpha^{1/2})) \\ &\quad + u_\alpha^{3,2/3} (\xi_{2/3}, \xi_{3/4}) (C_\alpha^s (\mu_\alpha^{2/3}) - C_\alpha^s (\mu_\alpha^{3/4}))\end{aligned}\quad (285b)$$

$$\begin{aligned}\xi_{3/4} (C_\alpha^l (\mu_\alpha^{3/4}) - C_\alpha^s (\mu_\alpha^{3/4})) &= u_\alpha^{3,3/4} (\xi_{2/3}, \xi_{3/4}) (C_\alpha^s (\mu_\alpha^{2/3}) - C_\alpha^s (\mu_\alpha^{3/4})) \\ &\quad + u_\alpha^{4,3/4} (\xi_{3/4}) (C_\alpha^l (\mu_\alpha^{3/4}) - C_\alpha^{l,\infty})\end{aligned}\quad (285c)$$

$$\omega^s (\mu_1^{1/2}, \mu_2^{1/2}) = \omega^l (\mu_1^{1/2}, \mu_2^{1/2}) \quad (285d)$$

$$\omega^s (\mu_1^{2/3}, \mu_2^{2/3}) = \omega^l (\mu_1^{2/3}, \mu_2^{2/3}) \quad (285e)$$

$$\omega^s (\mu_1^{3/4}, \mu_2^{3/4}) = \omega^l (\mu_1^{3/4}, \mu_2^{3/4}) \quad (285f)$$

qui sera ensuite résolu numériquement par une méthode de Newton.

## 2.3 Calcul de la variation d'énergie

On souhaite à nouveau calculer la variation d'énergie de grand-potentiel de la solution analytique

$$\Delta\Omega = \Omega(t) - \Omega(0)$$

1. 6 équations car elles sont dédoublées pour chaque composant.

Fonction	Définition	Facteur	Équation
$u_{\alpha}^{1,1/2}(\xi_{1/2})$	$= 2\sqrt{\frac{D_{\alpha}^1}{\pi}} \frac{\exp\left(-\left(\frac{\xi_{1/2}}{2\sqrt{D_{\alpha}^1}}\right)^2\right)}{\operatorname{erfc}\left(\frac{-\xi_{1/2}}{2\sqrt{D_{\alpha}^1}}\right)}$	$\times (C_{\alpha}^{1,1/2} - C_{\alpha}^{s,\infty})$	(284a)
$u_{\alpha}^{2,1/2}(\xi_{1/2}, \xi_{2/3})$	$= 2\sqrt{\frac{D_{\alpha}^2}{\pi}} \frac{\exp\left(-\left(\frac{\xi_{1/2}}{2\sqrt{D_{\alpha}^2}}\right)^2\right)}{\operatorname{erfc}\left(\frac{\xi_{2/3}}{2\sqrt{D_{\alpha}^2}}\right) - \operatorname{erfc}\left(\frac{\xi_{1/2}}{2\sqrt{D_{\alpha}^2}}\right)}$	$\times (C_{\alpha}^{2,2/3} - C_{\alpha}^{2,1/2})$	(284a)
$u_{\alpha}^{2,2/3}(\xi_{1/2}, \xi_{2/3})$	$= -2\sqrt{\frac{D_{\alpha}^2}{\pi}} \frac{\exp\left(-\left(\frac{\xi_{2/3}}{2\sqrt{D_{\alpha}^2}}\right)^2\right)}{\operatorname{erfc}\left(\frac{\xi_{2/3}}{2\sqrt{D_{\alpha}^2}}\right) - \operatorname{erfc}\left(\frac{\xi_{1/2}}{2\sqrt{D_{\alpha}^2}}\right)}$	$\times (C_{\alpha}^{2,2/3} - C_{\alpha}^{2,1/2})$	(284b)
$u_{\alpha}^{3,2/3}(\xi_{2/3}, \xi_{3/4})$	$= -2\sqrt{\frac{D_{\alpha}^3}{\pi}} \frac{\exp\left(-\left(\frac{\xi_{2/3}}{2\sqrt{D_{\alpha}^3}}\right)^2\right)}{\operatorname{erfc}\left(\frac{-\xi_{2/3}}{2\sqrt{D_{\alpha}^3}}\right) - \operatorname{erfc}\left(\frac{-\xi_{3/4}}{2\sqrt{D_{\alpha}^3}}\right)}$	$\times (C_{\alpha}^{3,2/3} - C_{\alpha}^{3,3/4})$	(284b)
$u_{\alpha}^{3,3/4}(\xi_{2/3}, \xi_{3/4})$	$= 2\sqrt{\frac{D_{\alpha}^3}{\pi}} \frac{\exp\left(-\left(\frac{\xi_{3/4}}{2\sqrt{D_{\alpha}^3}}\right)^2\right)}{\operatorname{erfc}\left(\frac{-\xi_{2/3}}{2\sqrt{D_{\alpha}^3}}\right) - \operatorname{erfc}\left(\frac{-\xi_{3/4}}{2\sqrt{D_{\alpha}^3}}\right)}$	$\times (C_{\alpha}^{3,2/3} - C_{\alpha}^{3,3/4})$	(284c)
$u_{\alpha}^{4,3/4}(\xi_{3/4})$	$= 2\sqrt{\frac{D_{\alpha}^4}{\pi}} \frac{\exp\left(-\left(\frac{\xi_{3/4}}{2\sqrt{D_{\alpha}^4}}\right)^2\right)}{\operatorname{erfc}\left(\frac{\xi_{3/4}}{2\sqrt{D_{\alpha}^4}}\right)}$	$\times (C_{\alpha}^{4,3/4} - C_{\alpha}^{l,\infty})$	(284c)

TABLE 16 – Définition des fonctions reliant les profils de composition aux sauts aux interfaces dans le système d'équation (284a-284c).

pour la comparer à celle des solutions du problème de Stefan à 2 phases. Cette variation d'énergie s'écrit de manière explicite

$$\Delta\Omega = \left[ \int_{-\infty}^{x_{1/2}} \omega^s + \int_{x_{1/2}}^{x_{2/3}} \omega^l + \int_{x_{2/3}}^{x_{3/4}} \omega^s + \int_{x_{3/4}}^{\infty} \omega^l \right] - \left[ \int_{-\infty}^0 \omega^{s,\infty} + \int_0^{\infty} \omega^{l,\infty} \right]$$

On commence de la même manière par regrouper les termes sous forme d'intégrales convergentes

$$\begin{aligned} \Delta\Omega = & \int_{-\infty}^{x_{1/2}} [\omega^s - \omega^{s,\infty}] + \int_{x_{3/4}}^{\infty} [\omega^l - \omega^{l,\infty}] \\ & + \int_{x_{1/2}}^{x_{2/3}} \omega^l + \int_{x_{2/3}}^{x_{3/4}} \omega^s - \left[ \int_{x_{1/2}}^0 \omega^{s,\infty} + \int_0^{x_{3/4}} \omega^{l,\infty} \right] \end{aligned}$$

où les intégrales dans les régions internes 2 et 3 sont naturellement convergentes, puisque les régions sont de taille finie.

On effectue ensuite le changement de variable  $\theta = x/\sqrt{t}$ , ce qui donne

$$\Delta\Omega = \sqrt{t} \left\{ \int_{-\infty}^{\xi_{1/2}} [\omega^s - \omega^{s,\infty}] + \int_{\xi_{1/2}}^{\xi_{2/3}} \omega^l + \int_{\xi_{2/3}}^{\xi_{3/4}} \omega^s + \int_{\xi_{3/4}}^{\infty} [\omega^l - \omega^{l,\infty}] + \xi_{1/2}\omega^{s,\infty} - \xi_{3/4}\omega^{l,\infty} \right\}$$

On va maintenant remplacer les grand-potentiels par leurs expressions en fonction des compositions

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\Omega}{\sqrt{t}} = & \sum_{\alpha=1,2} \left\{ \int_{-\infty}^{\xi_{1/2}} [C_{\alpha}^{s,\infty} - C_{\alpha}^s] - \int_{\xi_{1/2}}^{\xi_{2/3}} C_{\alpha}^l - \int_{\xi_{2/3}}^{\xi_{3/4}} C_{\alpha}^s + \int_{\xi_{3/4}}^{\infty} [C_{\alpha}^{l,\infty} - C_{\alpha}^l] \right. \\ & \left. - \xi_{1/2}C_{\alpha}^{s,\infty} + \xi_{3/4}C_{\alpha}^{l,\infty} \right\} \\ & + \int_{\xi_{1/2}}^{\xi_{2/3}} [\varepsilon_3^l] + \int_{\xi_{2/3}}^{\xi_{3/4}} [\varepsilon_3^s] + \xi_{1/2}\varepsilon_3^s - \xi_{3/4}\varepsilon_3^l \end{aligned}$$

On remarque alors que l'on peut regrouper les intégrales des compositions sous la forme

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\Omega}{\sqrt{t}} = & \sum_{\alpha=1,2} \left\{ \int_{-\infty}^{\xi_{1/2}} [C_{\alpha}^{s,\infty}] + \int_{\xi_{1/2}}^0 C_{\alpha}^{s,\infty} + \int_{\xi_{3/4}}^{\infty} [C_{\alpha}^{l,\infty}] + \int_0^{\xi_{3/4}} C_{\alpha}^{l,\infty} \right\} \\ & - \sum_{\alpha=1,2} \left\{ \int_{-\infty}^{\xi_{1/2}} [C_{\alpha}^s] + \int_{\xi_{1/2}}^{\xi_{2/3}} [C_{\alpha}^l] + \int_{\xi_{2/3}}^{\xi_{3/4}} [C_{\alpha}^s] + \int_{\xi_{3/4}}^{\infty} [C_{\alpha}^l] \right\} \\ & + \int_{\xi_{1/2}}^{\xi_{2/3}} [\varepsilon_3^l] + \int_{\xi_{2/3}}^{\xi_{3/4}} [\varepsilon_3^s] + \xi_{1/2}\varepsilon_3^s - \xi_{3/4}\varepsilon_3^l \end{aligned}$$

Sur la première ligne, on a alors l'intégrale de la composition initiale sur tout le domaine, tandis que sur la seconde ligne, on a l'intégrale de la composition au temps  $t$ . Par conservation de la composition totale, il est donc clair que ces 2 termes s'annulent. On se retrouve donc

directement avec

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta\Omega}{\sqrt{t}} &= \int_{\xi_{1/2}}^{\xi_{2/3}} [\varepsilon_3^l] + \int_{\xi_{2/3}}^{\xi_{3/4}} [\varepsilon_3^s] + \xi_{1/2}\varepsilon_3^s - \xi_{3/4}\varepsilon_3^l \\
 &= \varepsilon_3^l (\xi_{2/3} - \xi_{1/2}) + \varepsilon_3^s (\xi_{3/4} - \xi_{2/3}) + \xi_{1/2}\varepsilon_3^s - \xi_{3/4}\varepsilon_3^l \\
 &= \varepsilon_3^l (\xi_{2/3} - \xi_{1/2} - \xi_{3/4}) + \varepsilon_3^s (\xi_{3/4} - \xi_{2/3} + \xi_{1/2}) \\
 &= (\varepsilon_3^l - \varepsilon_3^s) (\xi_{2/3} - \xi_{1/2} - \xi_{3/4})
 \end{aligned}$$

On a donc obtenu la variation de grand-potentiel

$$\Delta\Omega(t) = \Xi_\Omega \sqrt{t} \quad (286)$$

avec la constante de variation

$$\Xi_\Omega = (\xi_{2/3} - \xi_{1/2} - \xi_{3/4}) \Delta\varepsilon_3^\Phi \quad (287)$$

## Références de l'annexe

- [111] Philippe MAUGIS et al. « Multiple interface velocity solutions for ternary biphasic infinite diffusion couples ». In : *Acta Materialia - ACTA MATER* 45 (mai 1997), p. 1941-1954. DOI : [10.1016/S1359-6454\(96\)00321-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(96)00321-7) (cf. p. 129, 130, 132, 134, 136, 214).
- [112] William BOETTINGER et al. « On the properties of  $\alpha/\alpha+\beta$  ternary diffusion couples ». In : *Acta Materialia - ACTA MATER* 48 (jan. 2000), p. 481-492. DOI : [10.1016/S1359-6454\(99\)00357-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00357-2) (cf. p. 129, 219).



---

# Bibliographie complète

---

- [1] Léa BRUNSWIC et al. « Altération des verres industriels en milieux aqueux et atmosphérique : mécanismes, cinétiques, caractérisations ». In : *Matériaux & Techniques* 110.4 (2022), p. 402. ISSN : 1778-3771. DOI : [10.1051/matttech/2022024](https://doi.org/10.1051/matttech/2022024) (cf. p. 13, 17, 18, 22-24).
- [2] Simon PRAUSE et al. « Alteration of basaltic glass within the Surtsey hydrothermal system, Iceland – Implication to oceanic crust seawater interaction ». In : *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 429 (sept. 2022), p. 107581. ISSN : 0377-0273. DOI : [10.1016/j.jvolgeores.2022.107581](https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2022.107581) (cf. p. 13).
- [3] ANDRA. *Liste des documents de l'ANDRA*. <https://inventaire.andra.fr/liste-des-documents>. [Online ; accessed 25-June-2024]. 2024 (cf. p. 14).
- [4] ANDRA. *Inventaire national des matières et déchets radioactifs*. <https://inventaire.andra.fr/sites/default/files/pdf/202312014-ANDRA-RAPPORTDESYNTHÈSE-INTERACTIF-PAP-HD.pdf>. [Online ; accessed 25-June-2024]. 2023 (cf. p. 14, 15).
- [5] Étienne VERNAZ et Jérôme BRUEZIÈRE. « History of Nuclear Waste Glass in France ». In : *Procedia Materials Science* 7 (2014), p. 3-9. ISSN : 2211-8128. DOI : [10.1016/j.mspro.2014.10.002](https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.10.002) (cf. p. 16).
- [6] E. VERNAZ, S. GIN et C. VEYER. « Waste Glass ». In : *Comprehensive Nuclear Materials*. Elsevier, 2012, p. 451-483. ISBN : 9780080560335. DOI : [10.1016/b978-0-08-056033-5.00107-5](https://doi.org/10.1016/b978-0-08-056033-5.00107-5) (cf. p. 16-18).
- [7] ANDRA. *Colis de déchets vitrifiés CSD-V*. <https://inventaire.andra.fr/families/colis-de-dechets-vitrifies-csd-v-oranola-hague>. [Online ; accessed 25-October-2024]. 2024 (cf. p. 16).
- [8] Toxicité radioactive. <https://laradioactivite.com/articles/dechets-radioactifs/radiotoxicitecu>. [Online ; accessed 28-October-2024] (cf. p. 17).
- [9] Stéphane GIN et Isabelle RIBET. « Comportement à long terme des verres nucléaires de type R7T7 : Bilan des connaissances près de l'échéance de la loi Bataille ». In : *Actualité Chimique N°285-286* (Actualité Chimique N°285-286 2005). Sous la dir. de Société Chimique de FRANCE, p. 72-77 (cf. p. 17, 19).
- [10] ANDRA. *Colis de déchets vitrifiés (CSD-B et CSD-RB) : effluents de rinçages*. <https://inventaire.andra.fr/families/colis-de-dechets-vitrifies-csd-b-et-csd-rb-effluents-de-rincages-oranola-hague>. [Online ; accessed 25-October-2024]. 2024 (cf. p. 17).
- [11] M.I. OJOVAN et W.E. LEE. « Immobilisation of Radioactive Waste in Glass ». In : *An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation*. Elsevier, 2014, p. 245-282. ISBN : 9780080993928. DOI : [10.1016/b978-0-08-099392-8.00017-6](https://doi.org/10.1016/b978-0-08-099392-8.00017-6) (cf. p. 17, 18).
- [12] E. VERNAZ et al. « Present understanding of R7T7 glass alteration kinetics and their impact on long-term behavior modeling ». In : *Journal of Nuclear Materials* 298.1–2 (sept. 2001), p. 27-36. ISSN : 0022-3115. DOI : [10.1016/s0022-3115\(01\)00643-2](https://doi.org/10.1016/s0022-3115(01)00643-2) (cf. p. 18, 22).
- [13] Stéphane GIN et al. « Aqueous alteration of silicate glass : state of knowledge and perspectives ». In : *npj Materials Degradation* 5.1 (août 2021). ISSN : 2397-2106. DOI : [10.1038/s41529-021-00190-5](https://doi.org/10.1038/s41529-021-00190-5) (cf. p. 21, 22, 24, 117).
- [14] S. GIN et al. « A General Mechanism for Gel Layer Formation on Borosilicate Glass under Aqueous Corrosion ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 124.9 (mars 2020), p. 5132-5144. ISSN : 1932-7447. DOI : [10.1021/acs.jpcc.9b10491](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10491) (cf. p. 22, 24-27, 30, 79, 122, 165).
- [15] S. GIN et al. « An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass ». In : *Materials Today* 16.6 (juin 2013), p. 243-248. ISSN : 1369-7021. DOI : [10.1016/j.mattod.2013.06.008](https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.06.008) (cf. p. 22).
- [16] Stéphane GIN et al. « Dynamics of self-reorganization explains passivation of silicate glasses ». In : *Nature Communications* 2018 9 : 19 (1 juin 2018), p. 1-9. ISSN : 2041-1723. DOI : [10.1038/s41467-018-04511-2](https://doi.org/10.1038/s41467-018-04511-2) (cf. p. 22-25, 122).

- [17] Sara DEPIERRE. « Etude des mécanismes d'altération du verre par des eaux cimentaires ». Thèse de doctorat dirigée par Angeli, Frédéric Physique Montpellier 2 2012. Thèse de doct. 2012 (cf. p. 22, 23).
- [18] Stéphane GIN et al. « Origin and consequences of silicate glass passivation by surface layers ». In : *Nature Communications* 6.1 (fév. 2015). doi : [10.1038/ncomms7360](https://doi.org/10.1038/ncomms7360) (cf. p. 22).
- [19] B.C. BUNKER. « Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses ». In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 179 (nov. 1994), p. 300-308. issn : 0022-3093. doi : [10.1016/0022-3093\(94\)90708-0](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90708-0) (cf. p. 24).
- [20] Thorsten GEISLER et al. « The mechanism of borosilicate glass corrosion revisited ». In : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 158 (2015), p. 112-129. issn : 0016-7037. doi : [10.1016/j.gca.2015.02.039](https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.02.039) (cf. p. 25, 79).
- [21] S. GIN et al. « Effects of irradiation on the mechanisms controlling the residual rate of an alumino-borosilicate glass ». In : *npj Materials Degradation* 6.1 (juill. 2022). issn : 2397-2106. doi : [10.1038/s41529-022-00266-w](https://doi.org/10.1038/s41529-022-00266-w) (cf. p. 25).
- [22] John D VIENNA et al. « Current understanding and remaining challenges in modeling long-term degradation of borosilicate nuclear waste glasses ». en. In : *Int. J. Appl. Glass Sci.* 4.4 (déc. 2013), p. 283-294. doi : [10.1111/ijag.12050](https://doi.org/10.1111/ijag.12050) (cf. p. 25, 94, 117).
- [23] R.H. DOREMUS. « Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in a glass surface ». In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 19 (déc. 1975), p. 137-144. issn : 0022-3093. doi : [10.1016/0022-3093\(75\)90079-4](https://doi.org/10.1016/0022-3093(75)90079-4) (cf. p. 26).
- [24] Z BOKSAY, G BOUQUET et S DOBOS. « The kinetics of the formation of leached layers on glass surfaces ». In : *Phys. Chem. Glasses* 9.2 (1968), p. 69-71 (cf. p. 26).
- [25] B. GRAMBOW. « A General Rate Equation for Nuclear Waste Glass Corrosion ». In : *MRS Online Proceedings Library* 44.1 (déc. 1984), p. 15-27. issn : 1946-4274. doi : [10.1557/PROC-44-15](https://doi.org/10.1557/PROC-44-15) (cf. p. 26).
- [26] Bernd GRAMBOW et R. MULLER. « First-Order Dissolution Rate Law and the Role of Surface Layers in Glass Performance Assessment ». In : *Journal of Nuclear Materials* 298 (sept. 2001), p. 112-124. doi : [10.1016/S0022-3115\(01\)00619-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00619-5) (cf. p. 26, 29).
- [27] I. RIBET et al. « Long-term behavior of nuclear glass : the r(t) operational model ». In : Global 2001 international conference on : "back-end of the fuel cycle : from research to solutions". MANAGEMENT OF RADIOACTIVE WASTES, AND NON-RADIOACTIVE WASTES FROM NUCLEAR FACILITIES. France, 2001 (cf. p. 26, 29).
- [28] Eric M. PIERCE et al. « Modeling Interfacial Glass-Water Reactions : Recent Advances and Current Limitations ». In : *International Journal of Applied Glass Science* 5.4 (juill. 2014), p. 421-435. issn : 2041-1294. doi : [10.1111/ijag.12077](https://doi.org/10.1111/ijag.12077) (cf. p. 28, 29).
- [29] Jincheng Du et Jessica M. RIMSZA. « Atomistic computer simulations of water interactions and dissolution of inorganic glasses ». In : *npj Materials Degradation* 1.1 (nov. 2017). issn : 2397-2106. doi : [10.1038/s41529-017-0017-y](https://doi.org/10.1038/s41529-017-0017-y) (cf. p. 28).
- [30] Mélanie TARON, Jean-Marc DELAYE et Stéphane GIN. « A classical molecular dynamics simulation method for the formation of "dry" gels from boro-aluminosilicate glass structures ». In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 553 (fév. 2021), p. 120513. doi : [10.1016/j.jnoncrysol.2020.120513](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120513) (cf. p. 28).
- [31] Damien REGNAULT. « Sur les automates cellulaires probabilistes : comportements asynchrones ». Thèse de doctorat dirigée par Schabanel, Nicolas. Thèse de doct. Ecole normale supérieure de Lyon, 2008 (cf. p. 28, 29).
- [32] Marc AERTSENS et Pierre VAN ISEGHEM. « Modelling glass dissolution with a Monte Carlo technique ». English. In : t. 412. Cited by : 29. Materials Research Society, 1996, [d]271-278 (cf. p. 29).
- [33] Aurélien LEDIEU et al. « Contribution of Monte Carlo Modeling to Understanding the Alteration of Nuclear Glasses by Water ». In : *Nuclear Science and Engineering* 153.3 (juill. 2006), p. 285-300. issn : 1943-748X. doi : [10.13182/nse06-a2614](https://doi.org/10.13182/nse06-a2614) (cf. p. 29).
- [34] Jean-Marc DELAYE et al. « Advanced Monte Carlo method for simulating glass alteration : Application to aluminoborosilicate glasses ». In : *Journal of the American Ceramic Society* (oct. 2024). issn : 1551-2916. doi : [10.1111/jace.20167](https://doi.org/10.1111/jace.20167) (cf. p. 29, 78).
- [35] Sébastien KERISIT et Eric M. PIERCE. « Monte Carlo simulations of the dissolution of borosilicate glasses in near-equilibrium conditions ». In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 358.10 (mai 2012), p. 1324-1332. issn : 0022-3093. doi : [10.1016/j.jnoncrysol.2012.03.003](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.03.003) (cf. p. 29).
- [36] Sébastien KERISIT et Jincheng Du. « Monte Carlo simulation of borosilicate glass dissolution using molecular dynamics-generated glass structures ». In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 522 (oct. 2019), p. 119601. issn : 0022-3093. doi : [10.1016/j.jnoncrysol.2019.119601](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119601) (cf. p. 29).

- [37] P. FRUGIER et al. « SON68 nuclear glass dissolution kinetics : Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model ». In : *Journal of Nuclear Materials* 380.1–3 (oct. 2008), p. 8-21. ISSN : 0022-3115. DOI : [10.1016/j.jnucmat.2008.06.044](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.06.044) (cf. p. 29).
- [38] J.D. van der WAALS. « Over de Continuited van den Gas-en Vloeistofoestand ». University of Leiden, 1873 (cf. p. 36).
- [39] J.D. VAN DER WAALS et J.S. ROWLINSON. *On the Continuity of the Gaseous and Liquid States*. Dover Books on Physics Series. Dover Publications, 2004. ISBN : 9780486495934 (cf. p. 36).
- [40] J. S. ROWLINSON. « Translation of J.D. van der Waals' The thermodynamic theory of capillarity under the hypothesis of a continuous variation of density ». In : *Journal of Statistical Physics* 20.2 (fév. 1979), p. 197-200. ISSN : 1572-9613. DOI : [10.1007/bf01011513](https://doi.org/10.1007/bf01011513) (cf. p. 36).
- [41] J. D. van der WAALS. « The thermodynamic theory of capillarity under the hypothesis of a continuous variation of density ». In : *Journal of Statistical Physics* 20.2 (fév. 1979), p. 200-244. ISSN : 1572-9613. DOI : [10.1007/bf01011514](https://doi.org/10.1007/bf01011514) (cf. p. 36).
- [42] L. D. LANDAU. « On the theory of phase transitions ». In : *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 7 (1937). Sous la dir. de D. ter HAAR, p. 19-32. DOI : [10.1016/B978-0-08-010586-4.50034-1](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-010586-4.50034-1) (cf. p. 36, 42).
- [43] Mats HILLERT. « A theory of nucleation for solid metallic solutions ». Thèse de doct. Massachusetts Institute of Technology. Dept. of Metallurgy, 1956 (cf. p. 37, 38, 40).
- [44] John W. CAHN et John E. HILLIARD. « Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy ». In : *The Journal of Chemical Physics* 28 (2 1958), p. 258-267. ISSN : 00219606. DOI : [10.1063/1.1744102](https://doi.org/10.1063/1.1744102) (cf. p. 37, 38, 40, 45).
- [45] John CAHN. « Spinodal decomposition. 1967 Institute of metals lecture ». In : *Trans. Met. Soc. AIME* 242 (oct. 1968). DOI : [10.1002/9781118788295.ch10](https://doi.org/10.1002/9781118788295.ch10) (cf. p. 37).
- [46] J. W. GIBBS. « On the equilibrium of heterogeneous substances ». In : *American Journal of Science* s3-16.96 (déc. 1878), p. 441-458. DOI : [10.2475/ajs.s3-16.96.441](https://doi.org/10.2475/ajs.s3-16.96.441) (cf. p. 37).
- [47] V DANIEL et H LIPSON. « An X-ray study of the dissociation of an alloy of copper, iron and nickel ». en. In : *Proc. R. Soc. Lond.* 181.987 (juill. 1943), p. 368-378 (cf. p. 38).
- [48] Samuel M. ALLEN et John W. CAHN. « A microscopic theory for antiphase boundary motion and its application to antiphase domain coarsening ». In : *Acta Metallurgica* 27.6 (juin 1979), p. 1085-1095. ISSN : 0001-6160. DOI : [10.1016/0001-6160\(79\)90196-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(79)90196-2) (cf. p. 38, 42, 43).
- [49] J.W. GIBBS. *A Method of Geometrical Representation of the Thermodynamic Properties of Substances by Means of Surfaces*. A Method of Geometrical Representation of the Thermodynamic Properties of Substances by Means of Surfaces. The Academy, 1871 (cf. p. 39).
- [50] John W. CAHN. « Phase Separation by Spinodal Decomposition in Isotropic Systems ». In : *The Journal of Chemical Physics* 42.1 (jan. 1965), p. 93-99. ISSN : 1089-7690. DOI : [10.1063/1.1695731](https://doi.org/10.1063/1.1695731) (cf. p. 42).
- [51] Sai-Kit CHAN. « Steady-state kinetics of diffusionless first order phase transformations ». In : *The Journal of Chemical Physics* 67.12 (déc. 1977), p. 5755-5762. ISSN : 1089-7690. DOI : [10.1063/1.434833](https://doi.org/10.1063/1.434833) (cf. p. 42).
- [52] Mathis PLAPP. « Unified derivation of phase-field models for alloy solidification from a grand-potential functional ». In : *Physical Review E* 84.3 (3 sept. 2011). DOI : [10.1103/PhysRevE.84.031601](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.84.031601) (cf. p. 47-49, 51, 53, 56, 57, 72, 79, 84, 169, 170).
- [53] J. S. LANGER. « Models of Pattern Formation in First-Order Phase Transitions ». In : *Directions in Condensed Matter Physics*. WORLD SCIENTIFIC, août 1986, p. 165-186. ISBN : 9789814415309. DOI : [10.1142/9789814415309\\_0005](https://doi.org/10.1142/9789814415309_0005) (cf. p. 47, 53).
- [54] Alain KARMA et Wouter-Jan RAPPEL. « Quantitative phase-field modeling of dendritic growth in two and three dimensions ». In : *Phys. Rev. E* 57 (4 avr. 1998), p. 4323-4349. DOI : [10.1103/PhysRevE.57.4323](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.57.4323) (cf. p. 49, 172).
- [55] Seong KIM, Won KIM et Toshio SUZUKI. « Phase-Field Model for Binary Alloys ». In : *Physical review. E, Statistical physics, plasmas, fluids, and related interdisciplinary topics* 60 (déc. 1999), p. 7186-97. DOI : [10.1103/PhysRevE.60.7186](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.60.7186) (cf. p. 50, 51, 129).
- [56] Blas ECHEBARRIA et al. « Quantitative phase-field model of alloy solidification ». In : *Phys. Rev. E* 70 (6 déc. 2004), p. 061604. DOI : [10.1103/PhysRevE.70.061604](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.70.061604) (cf. p. 51, 57, 170-172, 193, 198).
- [57] Téo BOUTIN, Werner VERDIER et Alain CARTALADE. « Grand-potential-based phase-field model of dissolution/precipitation : Lattice Boltzmann simulations of counter term effect on porous medium ». In : *Computational Materials Science* 207 (2022), p. 111261. ISSN : 0927-0256. DOI : [10.1016/j.commatsci.2022.111261](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111261) (cf. p. 53, 54, 109, 130, 165, 169, 185).

- [58] Werner VERDIER. « Phase-field modelling and simulations of phase separation in the two-phase nuclear glass Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub> ». Thèse de doctorat dirigée par Plapp, Mathis et Cartalade, Alain. Thèse de doct. École doctorale de l'Institut polytechnique de Paris, 2022 (cf. p. 53, 57, 169).
- [59] Zhijie XU et Paul MEAKIN. « Phase-field modeling of solute precipitation and dissolution ». In : *The Journal of Chemical Physics* 129.1 (juill. 2008), p. 014705. doi : [10.1063/1.2948949](https://doi.org/10.1063/1.2948949) (cf. p. 53).
- [60] Zhijie XU et Paul MEAKIN. « Phase-field modeling of two-dimensional solute precipitation/dissolution : Solid fingers and diffusion-limited precipitation ». In : *The Journal of Chemical Physics* 134.4 (jan. 2011). issn : 1089-7690. doi : [10.1063/1.3537973](https://doi.org/10.1063/1.3537973) (cf. p. 53).
- [61] Carina BRINGEDAL, Lars von WOLFF et Iuliu POP. « Phase Field Modeling of Precipitation and Dissolution Processes in Porous Media : Upscaling and Numerical Experiments ». In : *Multiscale Modeling & Simulation* 18 (jan. 2020), p. 1076-1112. doi : [10.1137/19M1239003](https://doi.org/10.1137/19M1239003) (cf. p. 53, 54).
- [62] Sha YANG et al. « Numerical Phase-Field Model Validation for Dissolution of Minerals ». In : *Applied Sciences* 11.6 (mars 2021), p. 2464. issn : 2076-3417. doi : [10.3390/app11062464](https://doi.org/10.3390/app11062464) (cf. p. 53, 54).
- [63] Weijie MAI, Soheil SOGHRATI et Rudolph G. BUCHHEIT. « A phase field model for simulating the pitting corrosion ». In : *Corrosion Science* 110 (sept. 2016), p. 157-166. doi : [10.1016/j.corsci.2016.04.001](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.04.001) (cf. p. 53, 54).
- [64] Weijie MAI et Soheil SOGHRATI. « New phase field model for simulating galvanic and pitting corrosion processes ». In : *Electrochimica Acta* 260 (jan. 2018), p. 290-304. issn : 0013-4686. doi : [10.1016/j.electacta.2017.12.086](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.086) (cf. p. 53, 54).
- [65] Chuanjie CUI, Rujin MA et Emilio MARTÍNEZ-PAÑEDA. « A generalised, multi-phase-field theory for dissolution-driven stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement ». In : *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 166 (sept. 2022), p. 104951. issn : 0022-5096. doi : [10.1016/j.jmps.2022.104951](https://doi.org/10.1016/j.jmps.2022.104951) (cf. p. 53, 54).
- [66] G. WANG et al. « Simulation study of effects of initial particle size distribution on dissolution ». In : *Acta Materialia* 57.2 (jan. 2009), p. 316-325. issn : 1359-6454. doi : [10.1016/j.actamat.2008.09.010](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.09.010) (cf. p. 53, 54).
- [67] Jean BRAGARD et al. « Linking Phase-Field and Atomistic Simulations to Model Dendritic Solidification in Highly Undercooled Melts ». In : *Interface Sci.* 10.2/3 (2002), p. 121-136 (cf. p. 57).
- [68] A SALHOUMI et P K GALENKO. « Gibbs-Thomson condition for the rapidly moving interface in a binary system ». en. In : *Physica A* 447 (avr. 2016), p. 161-171 (cf. p. 57).
- [69] Robert F. ALMGREN. « Second-Order Phase Field Asymptotics for Unequal Conductivities ». In : *SIAM Journal on Applied Mathematics* 59.6 (1999), p. 2086-2107. issn : 00361399 (cf. p. 57, 170-172).
- [70] Timm KRÜGER et al. *The Lattice Boltzmann Method*. Springer International Publishing, 2017. doi : [10.1007/978-3-319-44649-3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-44649-3) (cf. p. 58, 61, 63, 64, 66, 69, 95, 97, 210).
- [71] S. CHAPMAN et T.G. COWLING. *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases : An Account of the Kinetic Theory of Viscosity, Thermal Conduction and Diffusion in Gases*. Cambridge Mathematical Library. Cambridge University Press, 1990. isbn : 9780521408448 (cf. p. 58).
- [72] E. J. NYSTRÖM. « Über Die Praktische Auflösung von Integralgleichungen mit Anwendungen auf Randwertaufgaben ». In : *Acta Mathematica* 54.0 (1930), p. 185-204. issn : 0001-5962. doi : [10.1007/bf02547521](https://doi.org/10.1007/bf02547521) (cf. p. 59).
- [73] P. L. BHATNAGAR, E. P. GROSS et M. KROOK. « A Model for Collision Processes in Gases. I. Small Amplitude Processes in Charged and Neutral One-Component Systems ». In : *Phys. Rev.* 94 (3 mai 1954), p. 511-525. doi : [10.1103/PhysRev.94.511](https://doi.org/10.1103/PhysRev.94.511) (cf. p. 64).
- [74] Irina GINZBURG. « Generic boundary conditions for lattice Boltzmann models and their application to advection and anisotropic dispersion equations ». In : *Advances in Water Resources* 28.11 (2005), p. 1196-1216. issn : 0309-1708. doi : [10.1016/j.advwatres.2005.03.009](https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2005.03.009) (cf. p. 66).
- [75] Hiroshi OTOMO, Bruce M. BOGHOSIAN et François DUBOIS. « Two complementary lattice-Boltzmann-based analyses for nonlinear systems ». In : *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications* 486 (nov. 2017), p. 1000-1011. doi : [10.1016/j.physa.2017.06.010](https://doi.org/10.1016/j.physa.2017.06.010) (cf. p. 66).
- [76] Hiroshi OTOMO, Bruce M. BOGHOSIAN et François DUBOIS. « Efficient lattice Boltzmann models for the Kuramoto-Sivashinsky equation ». In : *Computers and Fluids* 172 (août 2018), p. 683-688. doi : [10.1016/j.compfluid.2018.01.036](https://doi.org/10.1016/j.compfluid.2018.01.036) (cf. p. 66).
- [77] Mostafa VARMAZYAR et Majid BAZARGAN. « Development of a thermal lattice Boltzmann method to simulate heat transfer problems with variable thermal conductivity ». In : *International Journal of Heat and Mass Transfer* 59 (avr. 2013), p. 363-371. issn : 0017-9310. doi : [10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.12.014](https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.12.014) (cf. p. 68, 210).

- [78] Alain CARTALADE, Amina YOUNSI et Mathis PLAPP. « Lattice Boltzmann simulations of 3D crystal growth : Numerical schemes for a phase-field model with anti-trapping current ». In : *Computers & Mathematics with Applications* 71.9 (2016), p. 1784-1798. ISSN : 0898-1221. doi : <https://doi.org/10.1016/j.camwa.2016.02.029> (cf. p. 68, 72).
- [79] H. ZHENG, Chang SHU et Y.T. CHEW. « A Lattice Boltzmann model for multiphase flows with large density ratio ». In : *Journal of Computational Physics* 218 (oct. 2006), p. 353-371. doi : [10.1016/j.jcp.2006.02.015](https://doi.org/10.1016/j.jcp.2006.02.015) (cf. p. 69).
- [80] Irina GINZBURG, Dominique DHUMIERES et Alexander KUZMIN. « Optimal Stability of Advection-Diffusion Lattice Boltzmann Models with Two Relaxation Times for Positive/Negative Equilibrium ». In : *Journal of Statistical Physics* 139 (juin 2010), p. 1090-1143. doi : [10.1007/s10955-010-9969-9](https://doi.org/10.1007/s10955-010-9969-9) (cf. p. 69).
- [81] MESSAGE PASSING INTERFACE FORUM. *MPI : A Message-Passing Interface Standard Version 4.1*. Nov. 2023 (cf. p. 70).
- [82] H. Carter EDWARDS, Christian R. TROTT et Daniel SUNDERLAND. « Kokkos : Enabling manycore performance portability through polymorphic memory access patterns ». In : *Journal of Parallel and Distributed Computing* 74.12 (2014), p. 3202-3216. ISSN : 0743-7315. doi : <https://doi.org/10.1016/j.jpdc.2014.07.003> (cf. p. 70).
- [83] Werner VERDIER, Pierre KESTENER et Alain CARTALADE. « Performance portability of lattice Boltzmann methods for two-phase flows with phase change ». In : *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 370 (oct. 2020), p. 113266. ISSN : 0045-7825. doi : [10.1016/j.cma.2020.113266](https://doi.org/10.1016/j.cma.2020.113266) (cf. p. 71).
- [84] Youxue ZHANG, E.M. STOLPER et G.J. WASSERBURG. « Diffusion of a multi-species component and its role in oxygen and water transport in silicates ». In : *Earth and Planetary Science Letters* 103.1-4 (avr. 1991), p. 228-240. ISSN : 0012-821X. doi : [10.1016/0012-821x\(91\)90163-c](https://doi.org/10.1016/0012-821x(91)90163-c) (cf. p. 78).
- [85] K.M. DAVIS et M. TOMOZAWA. « Water diffusion into silica glass : Structural changes in silica glass and their effect on water solubility and diffusivity ». In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 185.3 (juin 1995), p. 203-220. ISSN : 0022-3093. doi : [10.1016/0022-3093\(95\)00015-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00015-1) (cf. p. 78).
- [86] Stéphane GIN et al. « Effect of composition on the short-term and long-term dissolution rates of ten borosilicate glasses of increasing complexity from 3 to 30 oxides ». In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 358.18-19 (sept. 2012), p. 2559-2570. ISSN : 0022-3093. doi : [10.1016/j.jnoncrysol.2012.05.024](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.05.024) (cf. p. 79).
- [87] Sébastien BORDIER. « Modélisation thermodynamique des phases insolubles dans les verres nucléaires : application à la vitrification du molybdène et des produits de fission platinoïdes ». Thèse de doctorat dirigée par Rogez, Jacques et Gossé, Stéphane, Physique et sciences de la matière, Aix-Marseille. Thèse de doct. 2015 (cf. p. 88).
- [88] Laurent CABARET. « Algorithmes d'étiquetage en composantes connexes efficaces pour architectures hautes performances ». Thèse de doctorat dirigée par Lacassagne, Lionel Informatique Université Paris-Saclay (ComUE) 2016. Thèse de doct. École doctorale Sciences et technologies de l'information et de la communication (Orsay, Essonne ; 2015-....), 2016 (cf. p. 98, 99, 102, 103, 105).
- [89] Arthur HENNEQUIN et al. « A new Direct Connected Component Labeling and Analysis Algorithms for GPUs ». In : *2018 Conference on Design and Architectures for Signal and Image Processing (DASIP)*. Porto, Portugal, oct. 2018. doi : [10.1109/dasip.2018.8596835](https://doi.org/10.1109/dasip.2018.8596835) (cf. p. 105).
- [90] J. IVERSON, C. KAMATH et G. KARYPIS. « Evaluation of connected-component labeling algorithms for distributed-memory systems ». In : *Parallel Computing* 44 (mai 2015), p. 53-68. ISSN : 0167-8191. doi : [10.1016/j.parco.2015.02.005](https://doi.org/10.1016/j.parco.2015.02.005) (cf. p. 105).
- [91] Cyrus HARRISON, Hank CHILDS et Kelly P. GAITHER. *Data-Parallel Mesh Connected Components Labeling and Analysis*. en. 2011. doi : [10.2312/EGPGV/EGPGV11/131-140](https://doi.org/10.2312/EGPGV/EGPGV11/131-140) (cf. p. 105).
- [92] R. O. FOURNIER et J. J. ROWE. « The solubility of amorphous silica in water at high temperatures and high pressures ». In : *American Mineralogist* 62.9-10 (oct. 1977), p. 1052-1056. ISSN : 0003-004X. eprint : [https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article-pdf/62/9-10/1052/4204162/am62\\_1052.pdf](https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article-pdf/62/9-10/1052/4204162/am62_1052.pdf) (cf. p. 109).
- [93] Victor KOCHKODAN, Nawaf Bin DARWISH et Nidal HILAL. « The Chemistry of Boron in Water ». In : *Boron Separation Processes*. Elsevier, 2015, p. 35-63. ISBN : 9780444634542. doi : [10.1016/b978-0-444-63454-2.00002-2](https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63454-2.00002-2) (cf. p. 109).

- [94] Jong Kil PARK et Kun Jai LEE. « Diffusion Coefficients for Aqueous Boric Acid ». In : *Journal of Chemical & Engineering Data* 39.4 (oct. 1994), p. 891-894. ISSN : 1520-5134. doi : [10.1021/je00016a057](https://doi.org/10.1021/je00016a057) (cf. p. 109).
- [95] Kenneth APPLIN. « The diffusion of dissolved silica in dilute aqueous solution ». In : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51.8 (août 1987), p. 2147-2151. ISSN : 0016-7037. doi : [10.1016/0016-7037\(87\)90263-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90263-8) (cf. p. 109).
- [96] W. A. LANFORD, C. BURMAN et R. H. DOREMUS. « Diffusion of Water in SiO<sub>2</sub> at Low Temperature ». In : *Advances in Materials Characterization II*. Springer US, 1985, p. 203-208. ISBN : 9781461594390. doi : [10.1007/978-1-4615-9439-0\\_16](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-9439-0_16) (cf. p. 109).
- [97] Hajimu WAKABAYASHI et Minoru TOMOZAWA. « Diffusion of Water into Silica Glass at Low Temperature ». In : *Journal of the American Ceramic Society* 72.10 (oct. 1989), p. 1850-1855. ISSN : 1551-2916. doi : [10.1111/j.1151-2916.1989.tb05990.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb05990.x) (cf. p. 109).
- [98] Amreen JAN et al. « Monte Carlo simulation of the corrosion of irradiated simplified nuclear waste glasses ». In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 519 (sept. 2019), p. 119449. doi : [10.1016/j.jnoncrysol.2019.05.025](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.05.025) (cf. p. 109, 112).
- [99] T. CHAVE et al. « Solid state diffusion during nuclear glass residual alteration in solution ». In : *Journal of Nuclear Materials* 362.2-3 (mai 2007), p. 466-473. ISSN : 0022-3115. doi : [10.1016/j.jnucmat.2007.01.095](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.01.095) (cf. p. 109, 113, 116).
- [100] Denis STRACHAN et al. « On the dissolution of a borosilicate glass with the use of isotopic tracing - Insights into the mechanism for the long-term dissolution rate ». In : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 318 (fév. 2022), p. 213-229. ISSN : 0016-7037. doi : [10.1016/j.gca.2021.12.004](https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.12.004) (cf. p. 109).
- [101] M. RÜCKRIEM et al. « Inverse gas chromatography for determining the dispersive surface energy of porous silica ». In : *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 357.1-3 (mars 2010), p. 21-26. ISSN : 0927-7757. doi : [10.1016/j.colsurfa.2009.12.001](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.12.001) (cf. p. 110).
- [102] M.L. PALASH et al. « Surface energy characterization of different particulate silica gels at infinite dilution ». In : *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 603 (oct. 2020), p. 125209. ISSN : 0927-7757. doi : [10.1016/j.colsurfa.2020.125209](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125209) (cf. p. 110).
- [103] Stéphane GIN et al. « Nuclear Glass Durability : New Insight into Alteration Layer Properties ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 115.38 (août 2011), p. 18696-18706. ISSN : 1932-7455. doi : [10.1021/jp205477q](https://doi.org/10.1021/jp205477q) (cf. p. 117).
- [104] J.S. KIRKALDY et D.G. FEDAK. « Nonplanar interfaces in two-phase ternary diffusion couples ». In : *AIME TRANS* 224.3 (1962), p. 490-494 (cf. p. 128, 129).
- [105] J. S. KIRKALDY. « Diffusion in Multicomponent Metallic Systems : II. Solutions for Two-phase Systems With Applications to Transformations in Steel ». In : *Canadian Journal of Physics* 36.7 (juill. 1958), p. 907-916. ISSN : 1208-6045. doi : [10.1139/p58-097](https://doi.org/10.1139/p58-097) (cf. p. 128).
- [106] D.E. COATES. « Interface Stability During Isothermal Ternary Phase Transformations ». Thèse de doct. Oct. 1970 (cf. p. 129, 134).
- [107] D.E. COATES et J.S. KIRKALDY. « Phase interface stability in isothermal ternary systems ». In : *Journal of Crystal Growth* 3-4 (1968), p. 549-554. ISSN : 0022-0248. doi : [10.1016/0022-0248\(68\)90222-4](https://doi.org/10.1016/0022-0248(68)90222-4) (cf. p. 129).
- [108] D.E. COATES et J.S. KIRKALDY. « A perturbation analysis of phase interface stability in ternary systems ». In : *TRANS ASM* 62 (1969), p. 426-436 (cf. p. 129).
- [109] D. E. COATES et J. S. KIRKALDY. « Morphological stability of  $\alpha$ - $\beta$  phase interfaces in the Cu-Zn-Ni system at 775°C ». In : *Metallurgical and Materials Transactions B* 2.12 (déc. 1971), p. 3467-3477. doi : [10.1007/bf02811629](https://doi.org/10.1007/bf02811629) (cf. p. 129, 133, 151).
- [110] P. MAUGIS et al. « Degeneracy of diffusion paths in ternary, two-phase diffusion couples ». In : *Journal of Applied Physics* 79.10 (mai 1996), p. 7592-7595. doi : [10.1063/1.362416](https://doi.org/10.1063/1.362416) (cf. p. 129).
- [111] Philippe MAUGIS et al. « Multiple interface velocity solutions for ternary biphasic infinite diffusion couples ». In : *Acta Materialia - ACTA MATER* 45 (mai 1997), p. 1941-1954. doi : [10.1016/S1359-6454\(96\)00321-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(96)00321-7) (cf. p. 129, 130, 132, 134, 136, 214).
- [112] William BOETTINGER et al. « On the properties of  $\alpha$ / $\alpha$ + $\beta$  ternary diffusion couples ». In : *Acta Materialia - ACTA MATER* 48 (jan. 2000), p. 481-492. doi : [10.1016/S1359-6454\(99\)00357-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00357-2) (cf. p. 129, 219).
- [113] Jeroen HEULENS, Bart BLANPAIN et Nele MOELANS. « Phase-field analysis of a ternary two-phase diffusion couple with multiple analytical solutions ». In : *Acta Materialia - ACTA MATER* 59 (juin 2011), p. 3946-3954. doi : [10.1016/j.actamat.2011.03.020](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.03.020) (cf. p. 129, 136, 140, 142, 145, 148, 150).

- [114] J.J. HOYT. « Analysis of morphological stability in ternary two-phase diffusion couples ». In : *Journal of Crystal Growth* 549 (2020), p. 125850. ISSN : 0022-0248. doi : [10.1016/j.jcrysGro.2020.125850](https://doi.org/10.1016/j.jcrysGro.2020.125850) (cf. p. 129, 167).
- [115] W. W. MULLINS et R. F. SEKERKA. « Stability of a Planar Interface During Solidification of a Dilute Binary Alloy ». In : *Journal of Applied Physics* 35.2 (fév. 1964), p. 444-451. doi : [10.1063/1.1713333](https://doi.org/10.1063/1.1713333) (cf. p. 129, 167).
- [116] David W. HAHN et M. Necati ÖZİŞIK. *Heat Conduction*. John Wiley & Sons, Inc., août 2012. doi : [10.1002/9781118411285](https://doi.org/10.1002/9781118411285) (cf. p. 130).
- [117] S.C. GUPTA. *The Classical Stefan Problem. Basic Concepts, Modelling and Analysis with Quasi-Analytical Solutions and Methods*. Elsevier, 2018. ISBN : 9780444635815. doi : [10.1016/c2017-0-02306-6](https://doi.org/10.1016/c2017-0-02306-6) (cf. p. 130, 136).
- [118] D. C. WILSON. « Lagrangian Coordinates for Moving Boundary Problems ». In : *SIAM Journal on Applied Mathematics* 42.6 (déc. 1982), p. 1195-1201. ISSN : 1095-712X. doi : [10.1137/0142083](https://doi.org/10.1137/0142083) (cf. p. 136).
- [119] Avner FRIEDMAN. « Free boundary problems for parabolic equations ». In : *Bulletin of the American Mathematical Society* 76.5 (1970), p. 934-941 (cf. p. 136).
- [120] W. G. PFANN. « Temperature Gradient Zone Melting ». In : *JOM* 7.9 (sept. 1955), p. 961-964. ISSN : 1543-1851. doi : [10.1007/bf03377594](https://doi.org/10.1007/bf03377594) (cf. p. 157).
- [121] R. L. SHREVE. « Migration of air bubbles, vapor figures, and brine pockers in ice under a temperature gradient ». In : *Journal of Geophysical Research* 72.16 (août 1967), p. 4093-4100. ISSN : 0148-0227. doi : [10.1029/jz072i016p04093](https://doi.org/10.1029/jz072i016p04093) (cf. p. 157).
- [122] Swanand PAWAR et al. « Analysis of temperature gradient zone melting and the thermal migration of liquid particles through a solid ». In : *Acta Materialia* 228 (avr. 2022), p. 117780. ISSN : 1359-6454. doi : [10.1016/j.actamat.2022.117780](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.117780) (cf. p. 157).
- [123] Téo BOUTIN. *Modèle champ de phase de dissolution d'un solide à 3 composants : application à l'altération des verres de stockage borosilicatés*. Rapp. tech. NT 2022-70883. CEA-DES-ISAS-DM2S-STMF-LMSF, nov. 2022 (cf. p. 162).
- [133] W. W. MULLINS et R. F. SEKERKA. « Morphological Stability of a Particle Growing by Diffusion or Heat Flow ». In : *Journal of Applied Physics* 34.2 (1963), p. 323-329. doi : [10.1063/1.1702607](https://doi.org/10.1063/1.1702607) (cf. p. 167).
- [124] Munekazu OHNO, Tomohiro TAKAKI et Yasushi SHIBUTA. « Variational formulation and numerical accuracy of a quantitative phase-field model for binary alloy solidification with two-sided diffusion ». In : *Phys. Rev. E* 93 (1 jan. 2016), p. 012802. doi : [10.1103/PhysRevE.93.012802](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.93.012802) (cf. p. 170, 171, 197).
- [125] G. CAGINALP. « Stefan and Hele-Shaw type models as asymptotic limits of the phase-field equations ». In : *Phys. Rev. A* 39 (11 juin 1989), p. 5887-5896. doi : [10.1103/PhysRevA.39.5887](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.39.5887) (cf. p. 172).
- [126] Nikolas PROVATAS et Ken ELDER. *Phase-Field Methods in Materials Science and Engineering*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, oct. 2010. doi : [10.1002/9783527631520](https://doi.org/10.1002/9783527631520) (cf. p. 172, 193, 198).
- [127] Paul C. FIFE. *Dynamics of Internal Layers and Diffusive Interfaces*. Society for Industrial et Applied Mathematics, jan. 1988. ISBN : 9781611970180. doi : [10.1137/1.9781611970180](https://doi.org/10.1137/1.9781611970180) (cf. p. 174).
- [128] Ronald GOLDMAN. « Curvature formulas for implicit curves and surfaces ». In : *Computer Aided Geometric Design* 22 (oct. 2005), p. 632-658. doi : [10.1016/j.cagd.2005.06.005](https://doi.org/10.1016/j.cagd.2005.06.005) (cf. p. 175).
- [129] R. FOLCH et al. « Phase-field model for Hele-Shaw flows with arbitrary viscosity contrast. I. Theoretical approach ». In : *Phys. Rev. E* 60 (2 août 1999), p. 1724-1733. doi : [10.1103/PhysRevE.60.1724](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.60.1724) (cf. p. 199).
- [130] D. JAMET et C. MISBAH. « Thermodynamically consistent picture of the phase-field model of vesicles : Elimination of the surface tension ». In : *Phys. Rev. E* 78 (4 oct. 2008), p. 041903. doi : [10.1103/PhysRevE.78.041903](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.78.041903) (cf. p. 200).
- [131] Arnoldo BADILLO. « Quantitative phase-field modeling for boiling phenomena ». In : *Phys. Rev. E* 86 (4 oct. 2012), p. 041603. doi : [10.1103/PhysRevE.86.041603](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.86.041603) (cf. p. 203).
- [132] J. M. BUICK et C. A. GREATED. « Gravity in a lattice Boltzmann model ». In : *Physical Review E* 61.5 (mai 2000), p. 5307-5320. ISSN : 1095-3787. doi : [10.1103/physreve.61.5307](https://doi.org/10.1103/physreve.61.5307) (cf. p. 210).