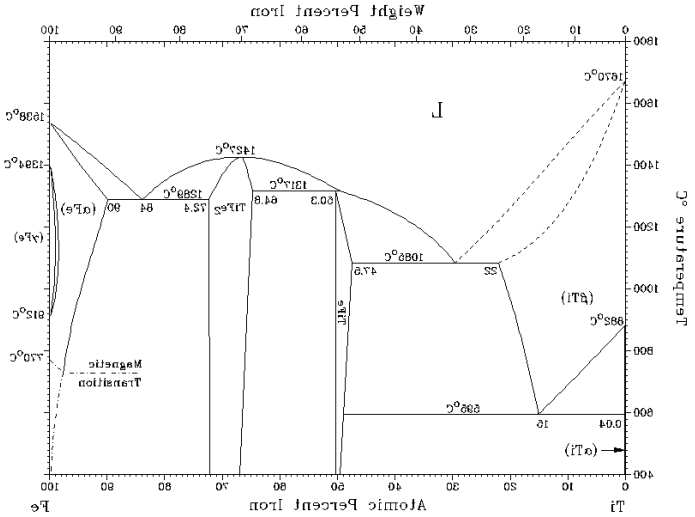
Constitution de bases de données thermodynamiques de type Calphad




```
PHASE LIQUID:L %  1  1.0  !
  CONSTITUENT LIQUID:L :FE,TI :  !

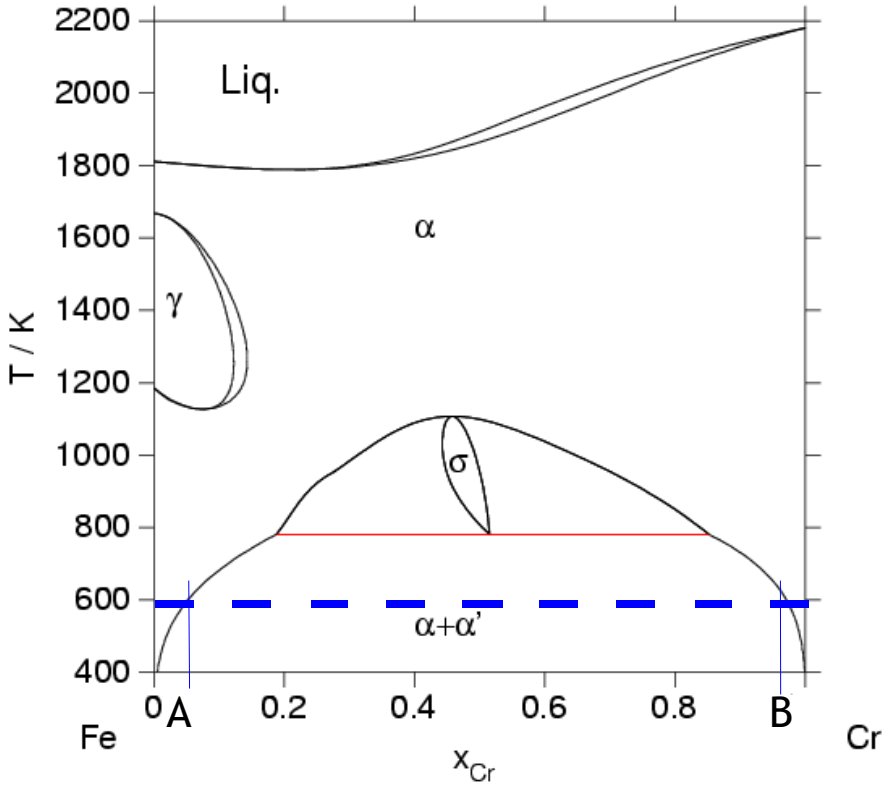
 PARAMETER G(LIQUID,FE;0)  2.98150E+02  +13265.87+117.57557*T
-23.5143*T*LN(T)-.00439752*T**2-5.8927E-08*T**3+77359*T**(-1)
-3.67516E-21*T**7;  1.81100E+03  Y
 -10838.83+291.302*T-46*T*LN(T);  6.00000E+03  N PURE4   !
 PARAMETER G(LIQUID,TI;0)  2.98150E+02  +4134.494+126.63427*T
-23.9933*T*LN(T)-.004777975*T**2+1.06716E-07*T**3+72636*T**(-1);
9.00000E+02  Y
 +4382.601+126.00713*T-23.9887*T*LN(T)-.0042033*T**2-9.0876E-08*T**3
+42680*T**(-1);  1.15500E+03  Y
 +13103.253+59.9956*T-14.9466*T*LN(T)-.0081465*T**2+2.02715E-07*T**3
-1477660*T**(-1);  1.30000E+03  Y
 +369519.198-2554.0225*T+342.059267*T*LN(T)-.163409355*T**2
+1.2457117E-05*T**3-67034516*T**(-1);  1.94100E+03  Y
 -19887.066+298.7367*T-46.29*T*LN(T);  4.00000E+03  N PURE4   !
 PARAMETER G(LIQUID,FE,TI;0)  2.98150E+02  -67589+9.809*T;   6.00000E+03
N 94Kum !
 PARAMETER G(LIQUID,FE,TI;1)  2.98150E+02  -4731;   6.00000E+03   N 94Kum !
```

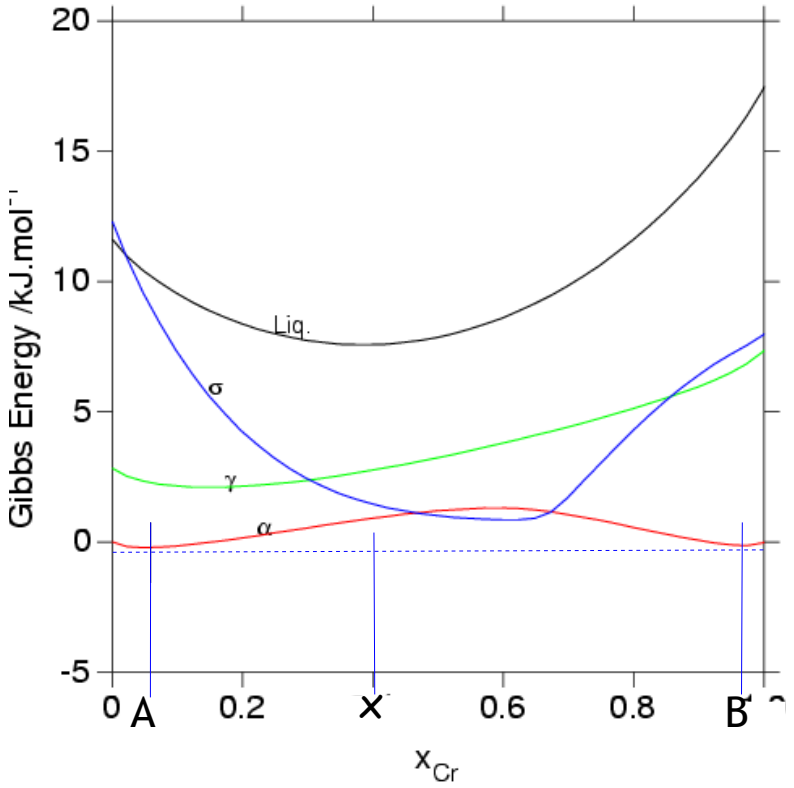
N. Dupin,

11-13 Mars 2008

Calcul d'équilibre thermodynamique

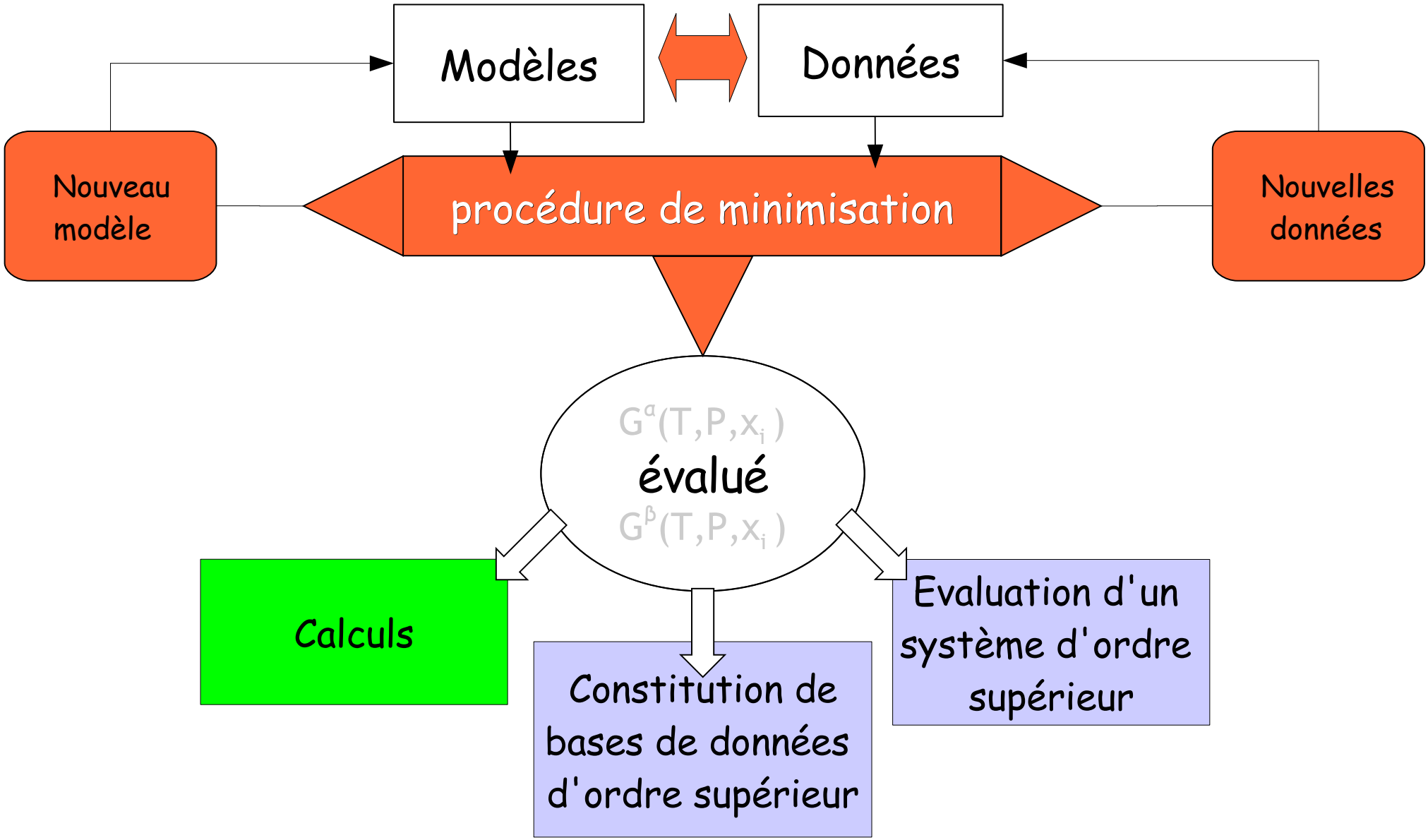
Possible lorsque l'enthalpie libre de chacune des phases est décrite.





$f^{\alpha} = xB/AB$

Evaluation thermodynamique



Constitution de bases de données thermodynamiques

La constitution d'une base de données thermodynamiques peut s'entendre comme

1. la description d'un simple système, par exemple binaire,
    a. à partir d'une publication où le travail d'optimisation est rapporté
    b. une évaluation originale du système
    c. la réoptimisation partielle du système (nouvelles données expérimentales, théoriques, compatibilité avec d'autres systèmes, ...)

2. la description d'un système complexe. La complexité de la tâche alors dépend largement du système considéré mais aussi de la précision visée, de la gamme de composition et de température à décrire.

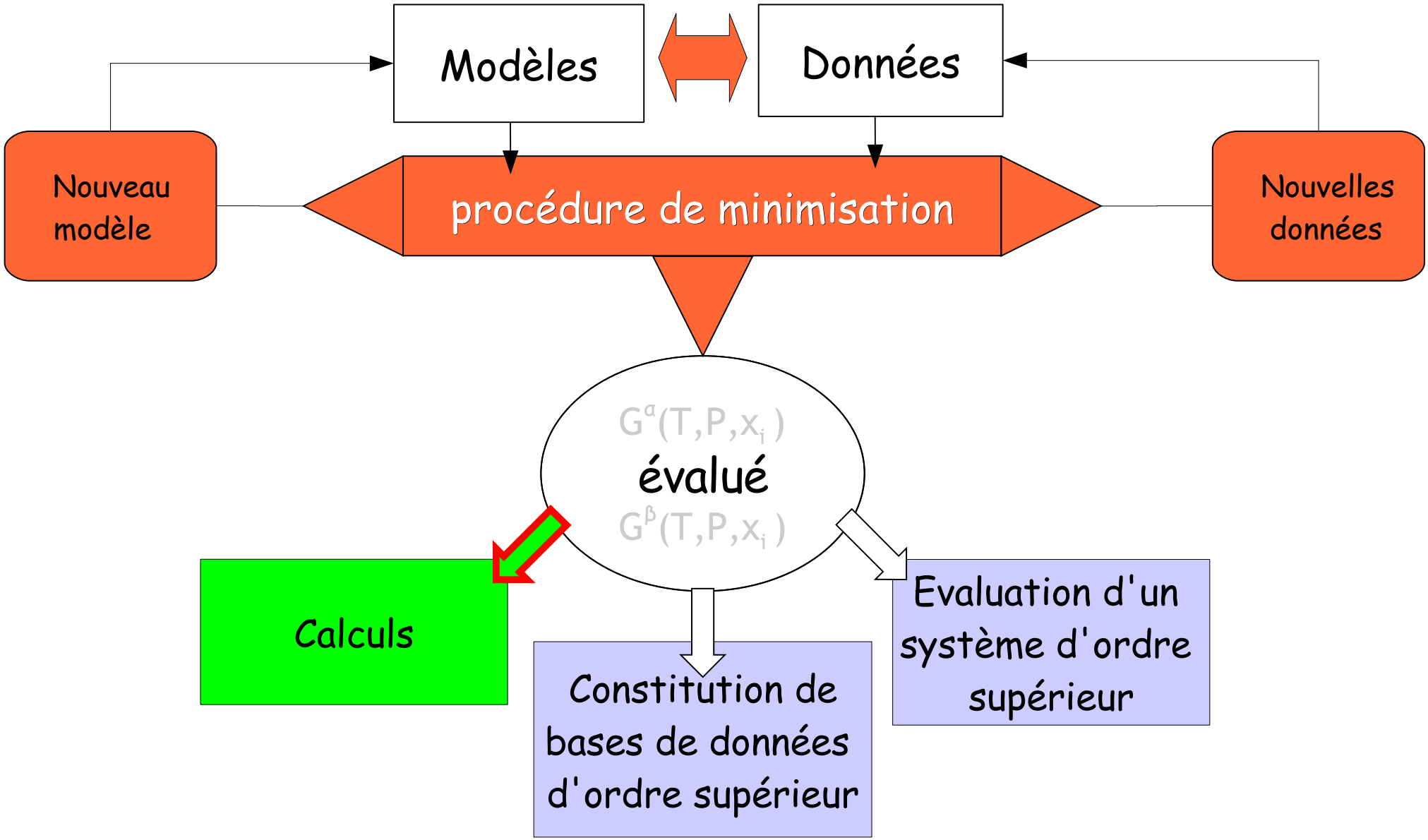
Constitution de bases de données thermodynamiques

La constitution d'une base de données thermodynamiques peut s'entendre comme

1. la description d'un simple système, par exemple binaire,
    a. à partir d'une publication où le travail d'optimisation est rapporté
    b. une évaluation originale du système
    c. la réoptimisation partielle du système (nouvelles données expérimentales, théoriques, compatibilité avec d'autres systèmes, ...)

2. la description d'un système complexe. La complexité de la tâche alors dépend largement du système considéré mais aussi de la précision visée, de la gamme de composition et de température à décrire.

Evaluation thermodynamique



Constitution de bases de données thermodynamiques

La constitution d'une base de données à partir d'une publication nécessite la connaissance

- des modèles thermodynamiques utilisés

- de leur implémentation dans le logiciel utilisé

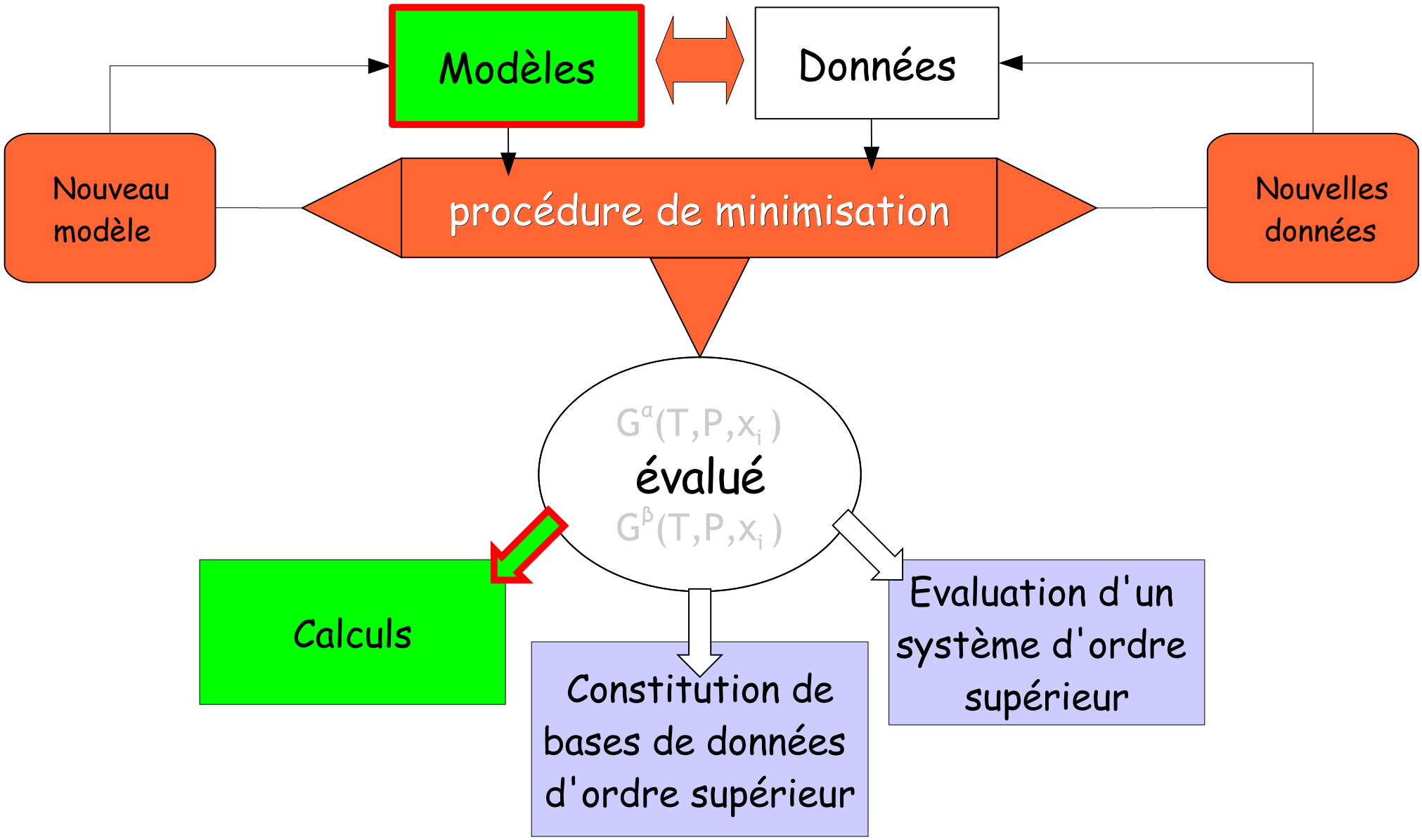
Constitution de bases de données thermodynamiques

La constitution d'une base de données à partir d'une publication nécessite la connaissance

- des modèles thermodynamiques utilisés

- de leur implémentation dans le logiciel utilisé

Evaluation thermodynamique



Modèles thermodynamiques

- G=f(T)
  - . Eléments
  - . Composés stoechiométriques
  - . G=f(P)
  - . Détermination des paramètres

- G=f(x)
  - . Solutions de substitution
  - . Modèle associé
  - . Modèle en sous-réseaux
    - Généralités
    - Solutions interstitielles
    - Composés non-stoechiométriques
    - Mise en ordre

Modèles thermodynamiques - G=f(T)

- Eléments

$$G_i^{\varphi}(T) - H_i^{SER}(T_0) = a + b\,T + c\,T\ln T + \sum_n d_n\,T^n$$

$$\Rightarrow \quad S_i^{\varphi}(T) = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -\,b - c - c\ln T - \sum_n n\;d_n\;T^{n-1}$$

$$\Rightarrow \quad H_i^{\varphi}(T) - H_i^{SER}(T_0) = a - c\,T - \sum_n (n-1)\;d_n\;T^n$$

$$\Rightarrow \quad Cp = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = -\,c - \sum_n n\;(n-1)\;d_n\;T^{n-1}$$

Modèles thermodynamiques - G=f(T)

- Composés stoechiométriques

$$G^{\varphi}_{Comp.}(T) - \sum x_i H_i^{SER}(T_0) = \quad a + b\,T + c\,T\ln T + \sum_n d_n\,T^n$$

- Composés stoechiométriques sans données de Cp disponibles

$$G^{\varphi}_{Comp.}(T) - \sum x_i H_i^{SER}(T_0) =$$

$$\sum x_i \left(G_i^{SER}(T) - H_i^{SER}(T_0)\right) + \Delta H_f + T\Delta S_f$$

Kopp-Neumann

Modèles thermodynamiques - G=f(T)

- G=f(P)

$$G_i^{\varphi}(P) \;=\; V_0 \; e^{\int_{298}^{T} \alpha(T) dT} \; \int_0^P e^{-\int_0^P \kappa dP} dP$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \qquad \alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \qquad \kappa = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$$

$$G^{\varphi}_{A_a B_b}(T,P) = G^{\varphi}_{A_a B_b}(T,P_0) + V \;\; (P - P_0)$$

$$G^{gas}_{A_a B_b}(T,P) = G^{gas}_{A_a B_b}(T,P_0) + RTln(P/P_0)$$

Modèles thermodynamiques - G=f(T)

- Détermination de $a, b, c, d_n, \Delta H_f, \Delta S_f$

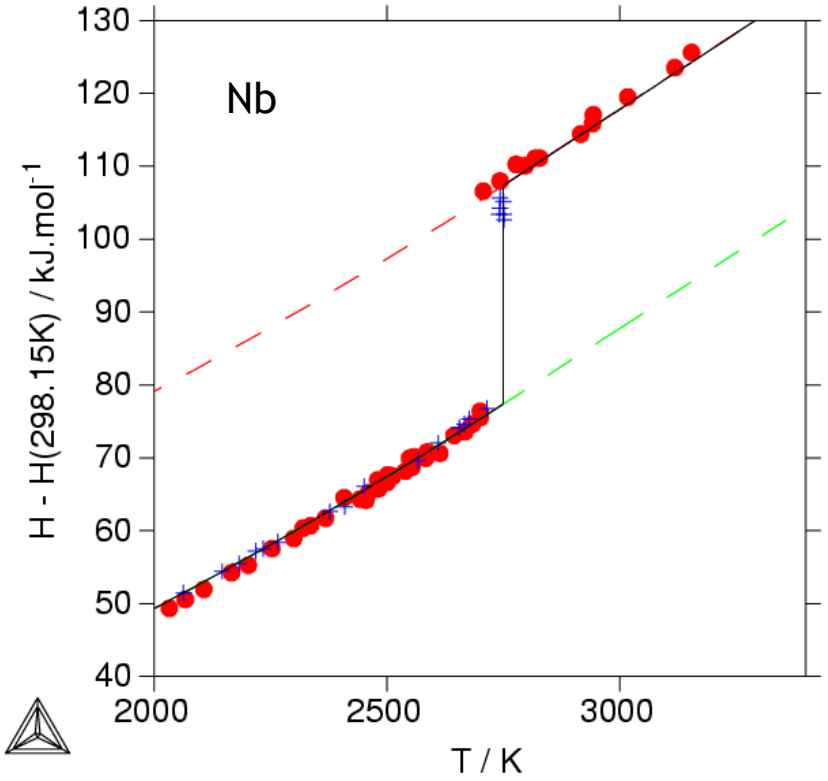
  - à partir de résultats expérimentaux ($H-H(T_0)$, Cp, DH_f, P, ...)

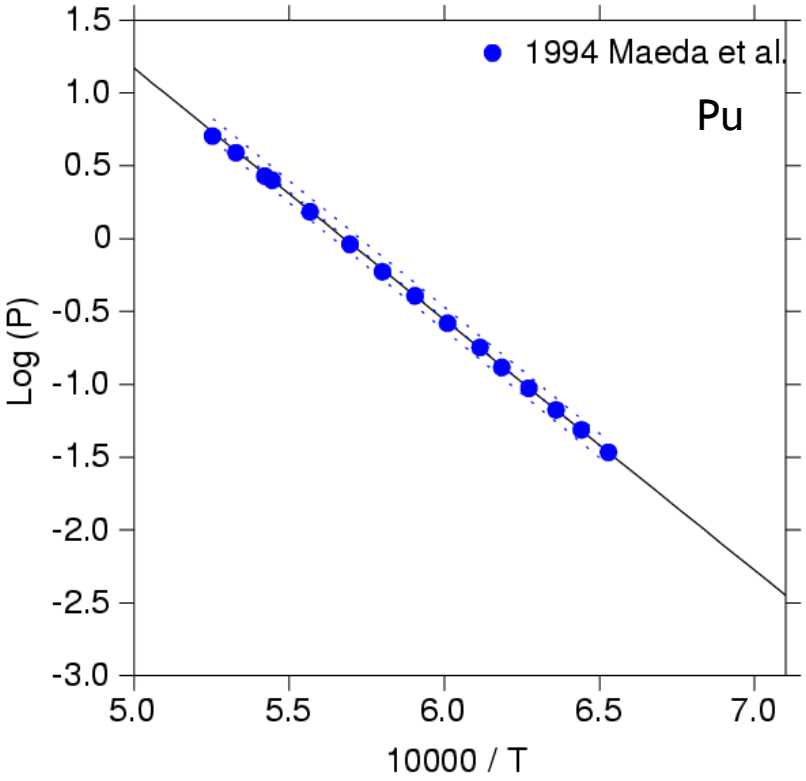
  - pour les états métastables

  - à partir de domaines de températures où ils sont stables (Liq. à basse T, solide à haute T, β-Zr à basse T, ...)
  - à partir de renseignements dans des sytèmes d'ordre supérieur (Cr in fcc, ...)
  - à partir de calculs ab initio, de corrélations, de tendances

Modèles thermodynamiques - G=f(T)

Estimation de stabilités de réseaux à partir de résultats expérimentaux

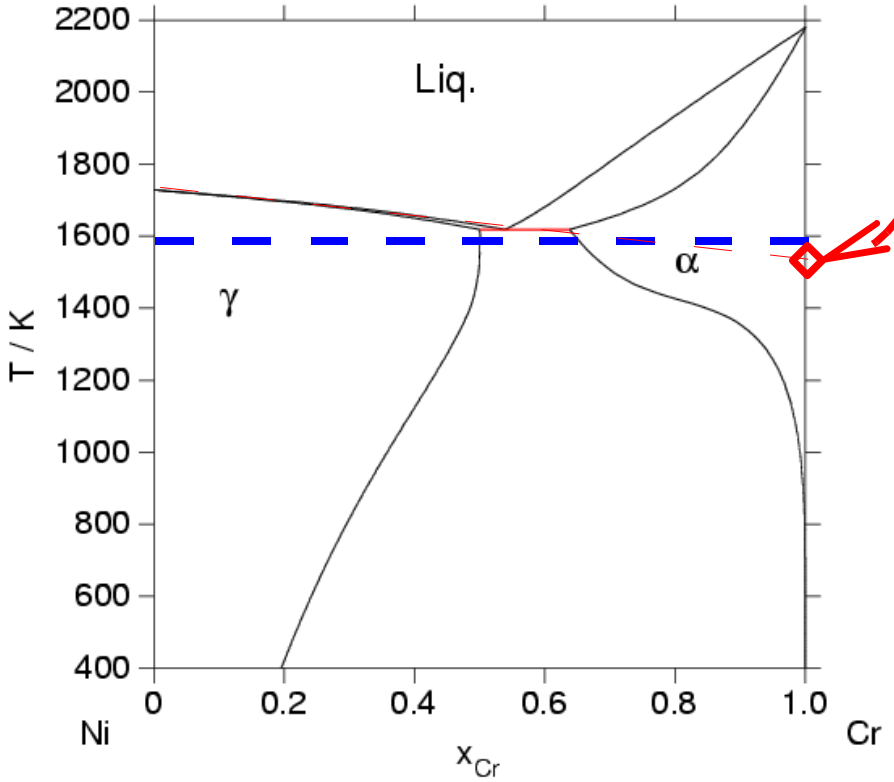




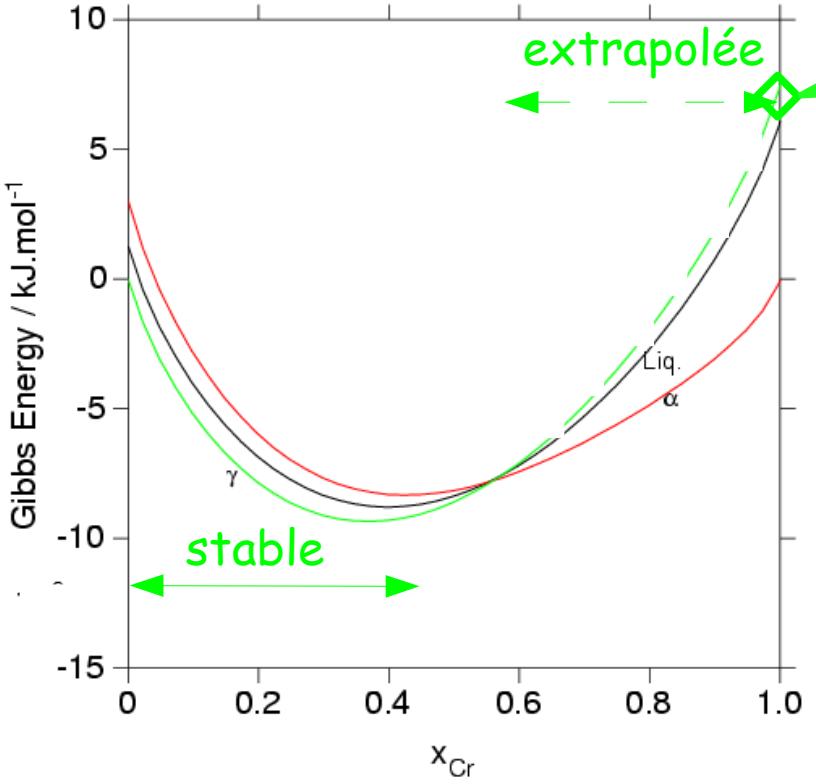
Modèles thermodynamiques - G=f(T)

Estimation de stabilités de réseaux métastables à partir d'un binaire

(Cr, fcc) Tfusion
extrapolée pour ≠ Cr-X



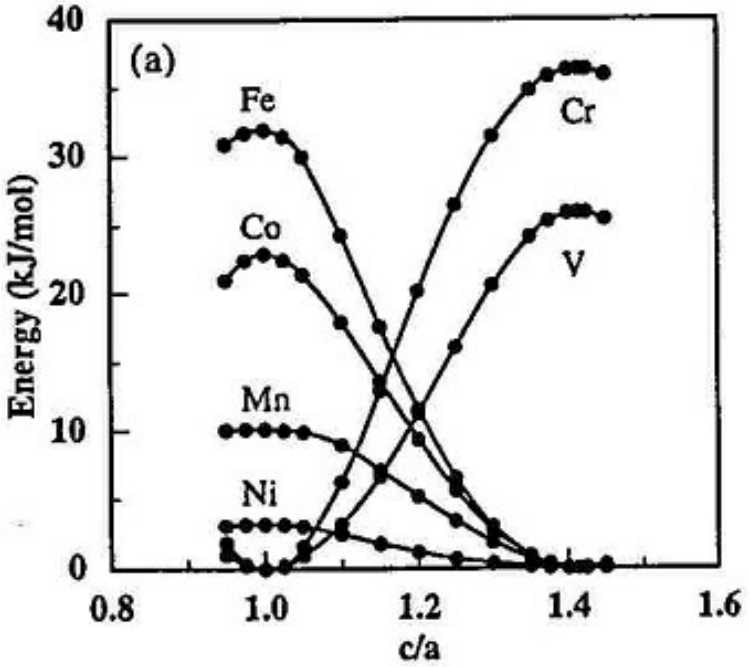
G(Cr, fcc)
extrapolée pour ≠ Cr-X



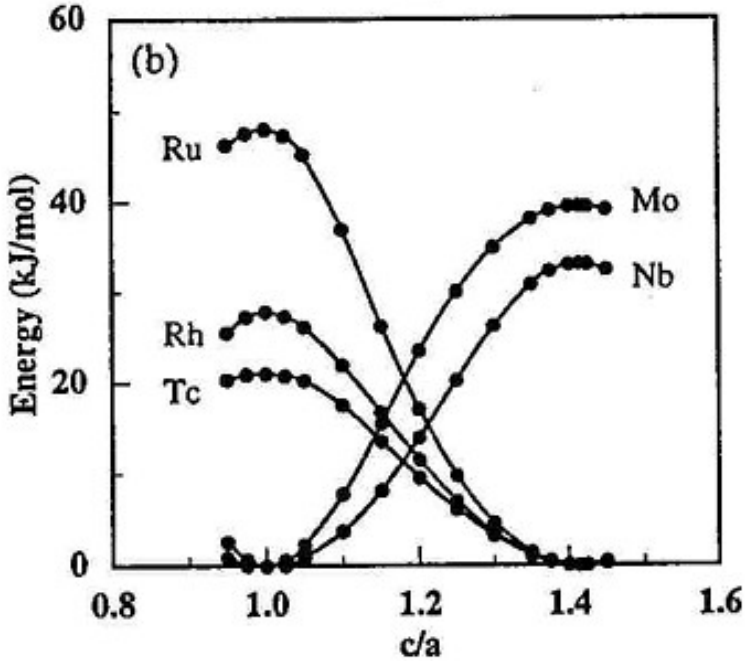
Modèles thermodynamiques - G=f(T)

Estimation de stabilité de réseau à partir de résultats ab initio

bcc fcc



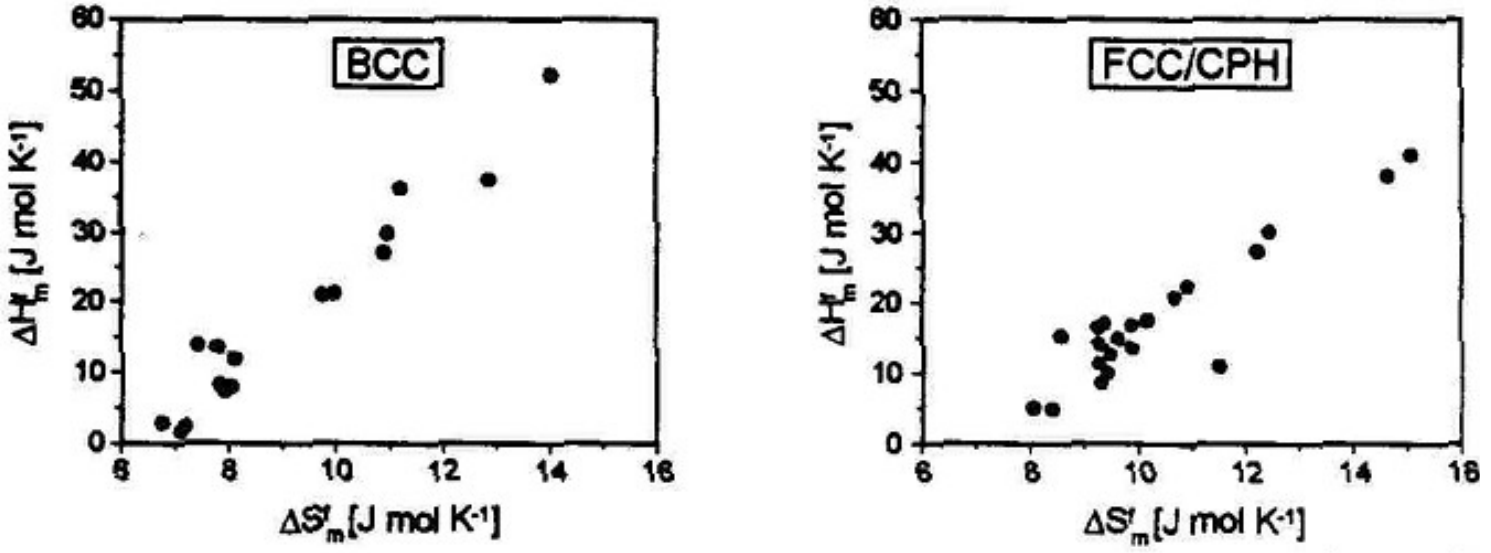
bcc fcc



P.J. Craievich, M. Weinert, J.M. Sanchez, R.E. Watson, 1994

Modèles thermodynamiques - G=f(T)

Estimation de stabilités de réseaux à partir de corrélations



N. Saunders, A.P. Miodownik, A.T. Dinsdale, Calphad, 12 (1988)

Modèles thermodynamiques - G=f(T)

Le jeu de stabilité de réseaux pour les éléments purs dans les structures communes publié par A. Dinsdale, *SGTE data for pure elements*, Calphad, **15** 317-425 (1991) est largement utilisé.

L'utilisation d'un jeu de stabilité de réseaux commun est nécessaire pour pouvoir coupler différentes descriptions simples lors de la description de systèmes d'ordre supérieur.

Constitution de bases de données thermodynamiques

La constitution d'une base de données à partir d'une publication nécessite la connaissance

- des modèles thermodynamiques utilisés

- de leur implémentation dans le logiciel utilisé

Implémentation des paramètres indépendants de la composition

```
SET_LOG Ti-SSUB
description de Ti dans SSUB
GO D
SW ssub
DEF_SY ti
L_SY

GET
GO G
?
L_P_D
TI_S
L_SY F...

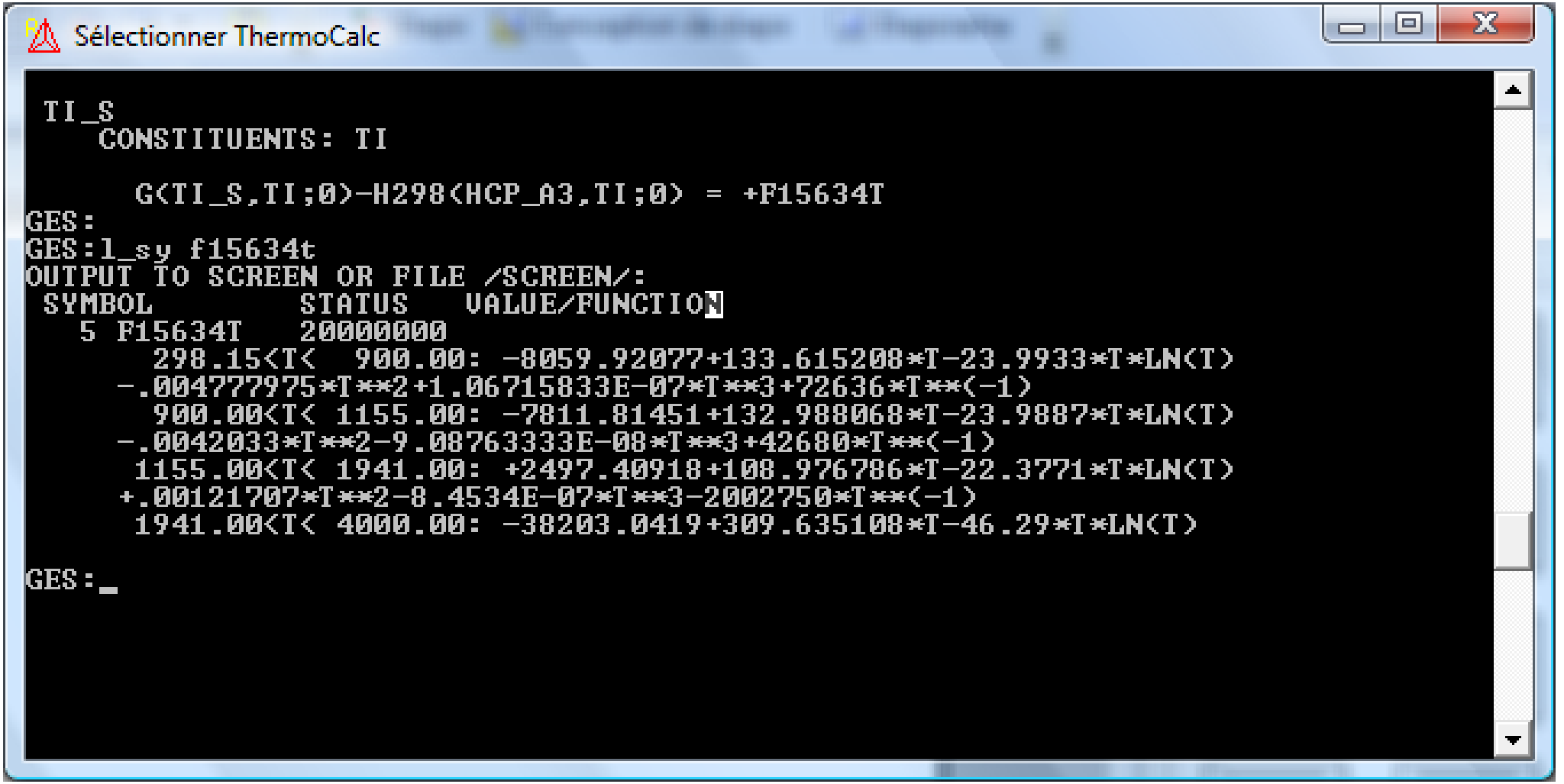
L_P_D TI_L
...
```

```
GO POL
S_A_V 1 T 300 3000,,
C_E
SA Ti-SSUB
STEP

PO
PL,,
S_D_A y gm
PL,,
S_REF ti ti_s

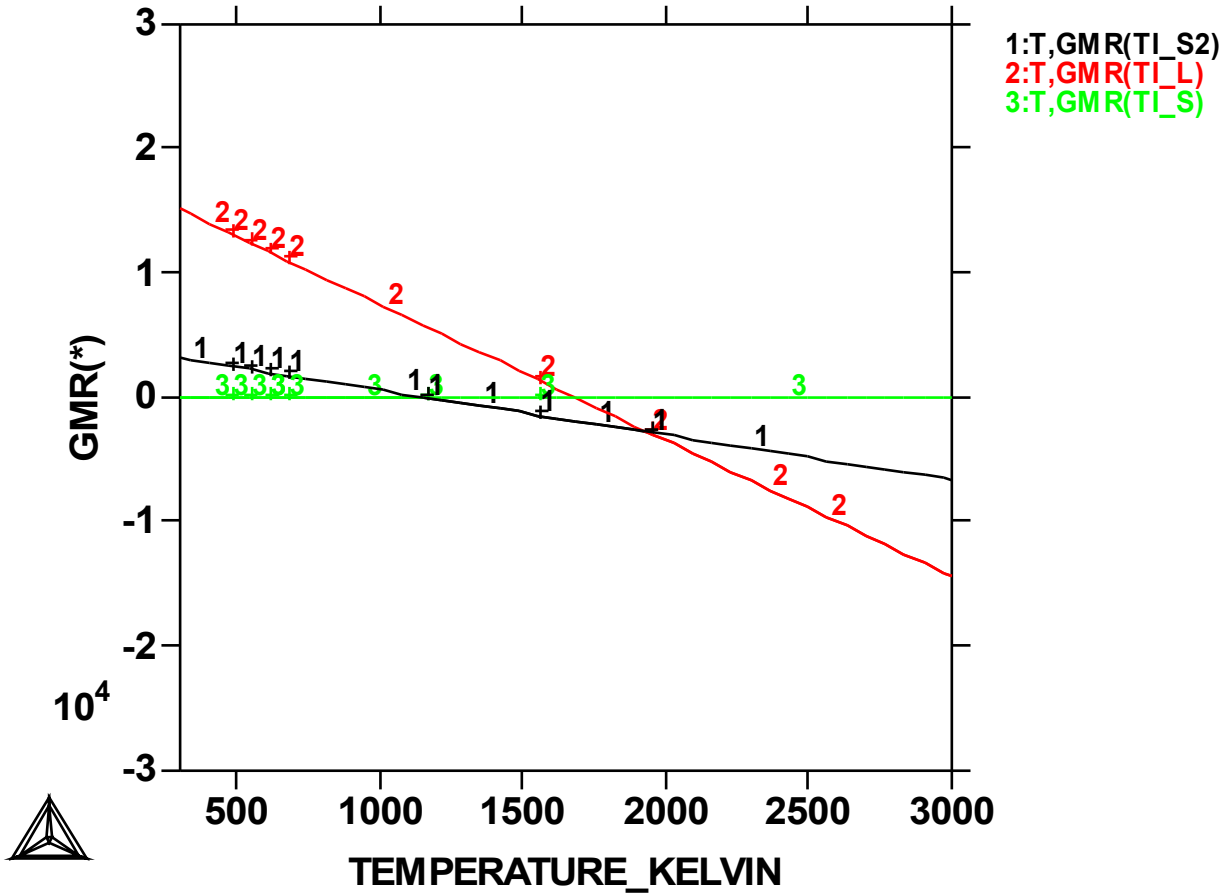

S_D_A y gmr
PL,,
B
REA,,
STEP SEP
PO
S-REF ti ti_s2
S_D_A Y gmr(*)

PL,,
```



$$G_i^{\varphi}(T) - H_i^{SER}(T_0) = a + b\ T + c\ T \ln T + \sum_n d_n\ T^n$$

THERMO-CALC (2008.02.23:14.15) :
DATABASE:SSUB3
P=1E5, N=1



2008-02-23 14:15:11.06 output by user Nath from ASUS-F3SC-NATH

Pour le binaire Fe-Ti

SET_LOG FeTi-SSUB
description de Fe-Ti dans ssub
GO D
SW ssub
DEF_SY fe ti
L_SY

GET
GO G
L_P_D FE_L
L_P_D FE_S
...

La seule solution dans SSUB, c'est la phase **GAS** !

Une petite parenthèse sur la modélisation de la contribution magnétique

Les travaux de Inden [76Ind, 81Ind] ont conduit Hillert et Jarl [78Hil] à définir la contribution magnétique à l'enthalpie libre molaire de la manière suivante:

$$G_{mag} = R\ T\ ln\,(B_0 + 1)\ g(\tau) \qquad (1.3)$$

avec $\tau = T/T_c$, T_c étant la température magnétique critique c'est-à-dire:

. la température de Curie T_C pour les matériaux ferromagnétiques,

. la température de Néel T_N pour les matériaux antiferromagnétiques.

B_0 est le moment magnétique moyen par atome, exprimé en magnéton de Bohr (μ_B).

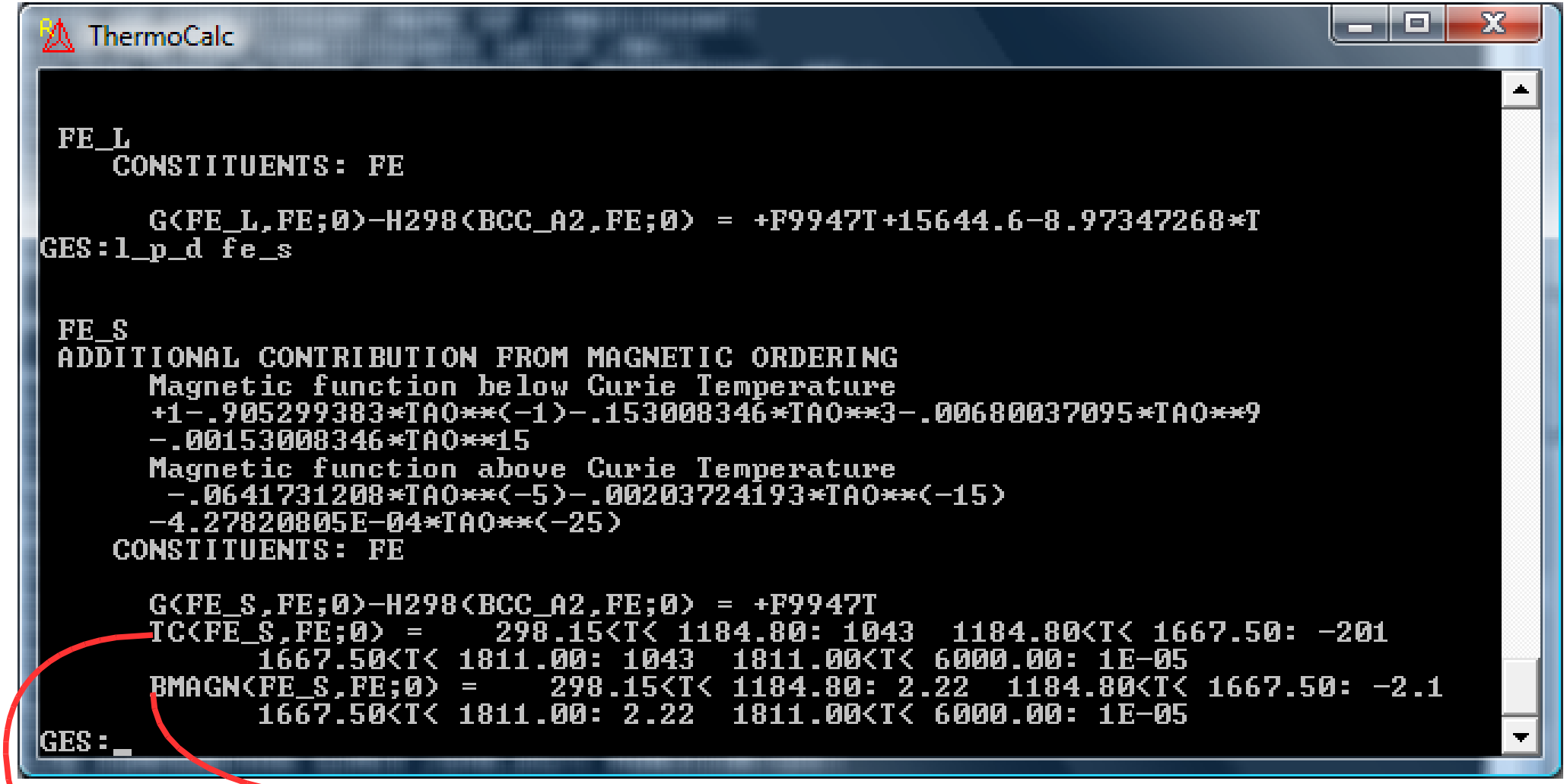
$g(\tau)$ est donné par :

$$g(\tau) = 1 - \left[\frac{79\ \tau^{(-1)}}{140\ p} + \frac{474}{497}\left(\frac{1}{p} - 1\right)\left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right] / \ D \qquad pour\ \tau \leq 1$$

$$g(\tau) = -\left[\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right] / \ D \qquad pour\ \tau > 1$$

où $D = \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975}\left(\frac{1}{p} - 1 \right)$

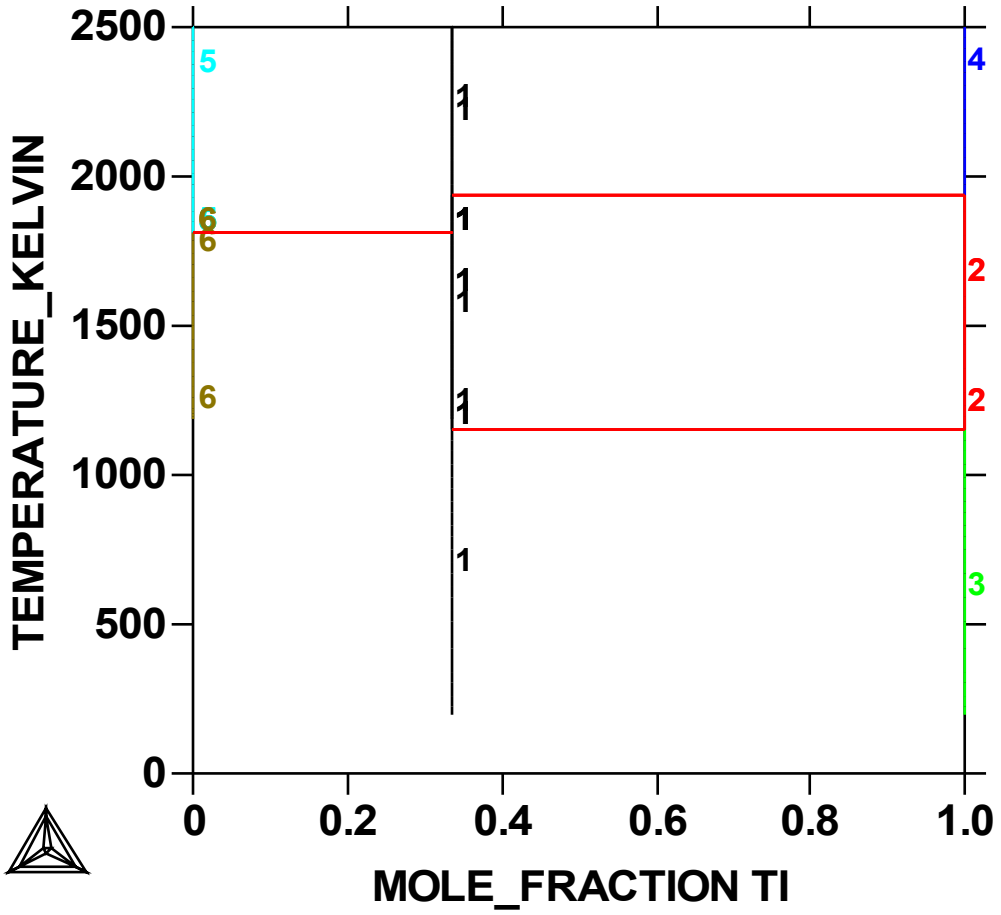
p étant la fraction de l'enthalpie magnétique totale provenant de l'ordre à courte distance. Sa valeur dépend de la structure considérée. Pour la structure cubique centrée (A2), p=0.40 (D=1.5828482) alors que pour les structures compactes, cubique à faces centreés (A1) et hexagonale compacte (A3), p=0.28 (D=2.342456517).

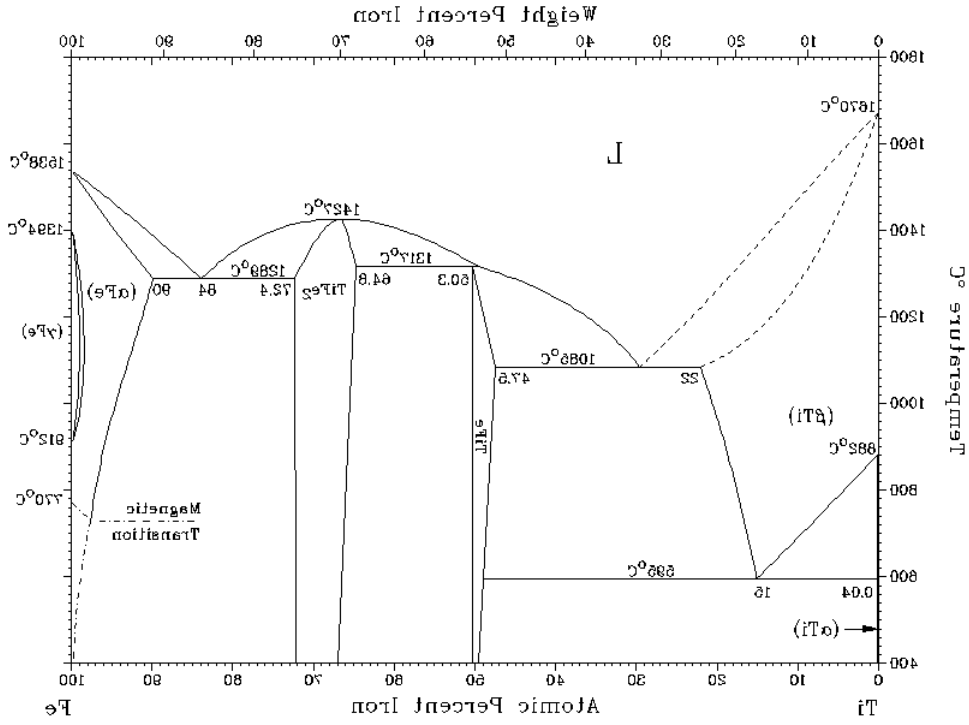


$$G_{mag} = R\ T\ ln\,(B_0 + 1)\ g(\tau)$$

avec $\tau = T/T_c$, T_c étant la température magnétique

GO POL
S_A_V 1 x(Ti) 0 1,,
S_A_V 2 T 300 3000,,
SA FeTi-SSUB
MAP
PO
PL,,
S_LAB F

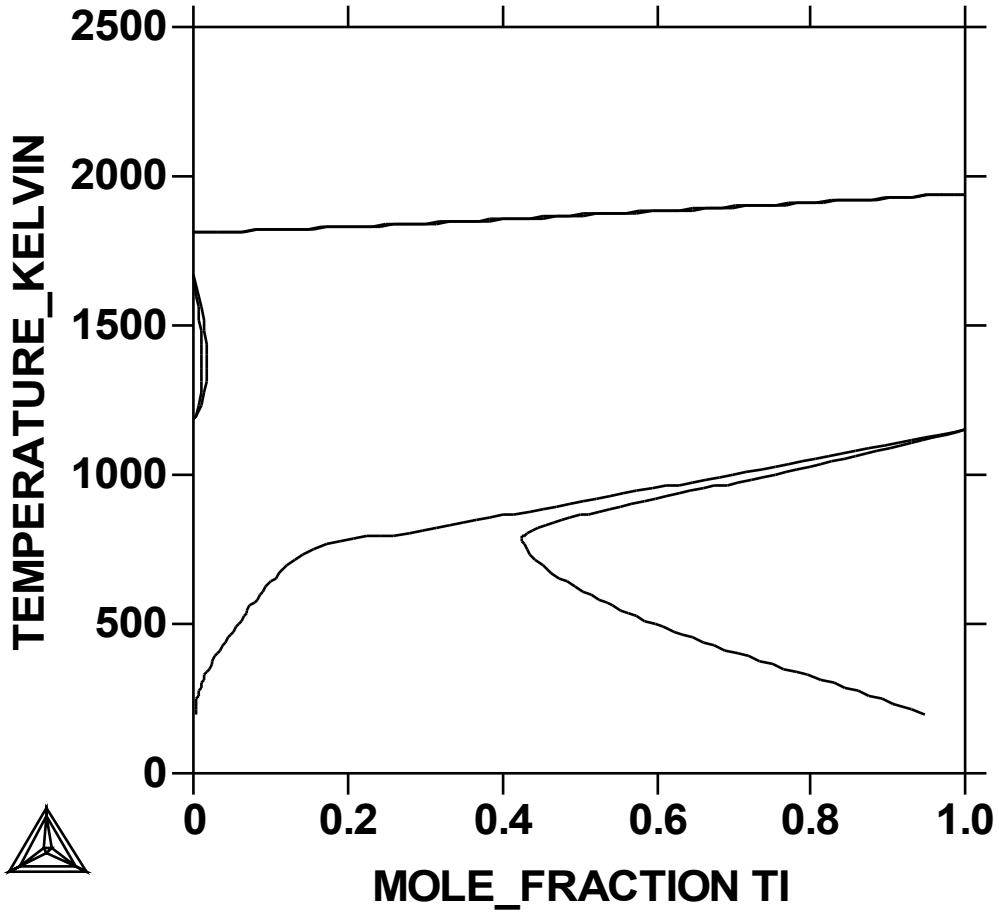


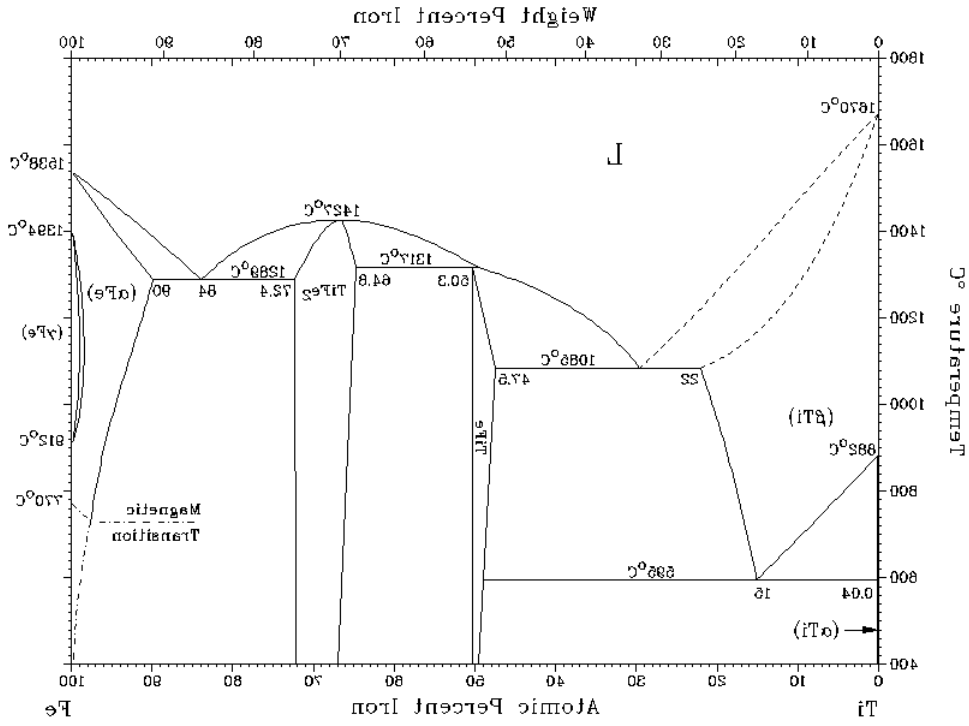


2008-02-23 14:02:11.33 output by user Nath from A

... PURE

```
SET_LOG FeTi-PURE
description de Fe-Ti dans PURE
GO D
SW pure
DEF_SY fe ti
L_SY,,
GET
GO G
L_P_D LIQ
L_P_D BCC
L_SY GHSERFE
...
GO POL
S_A_V 1 x(ti) 0 1,,
S_A_V 2 T 300 3000,,
C-E
L_E,,,,,
SA FeTi-PURE
ADD 2
ADD -1
MAP
PO
PL,,
```





2008-02-23 13:47:26.64 output by user Nath from A

Modèles thermodynamiques - G=f(x)

- Solutions de substitution

$$G^{\varphi}(T) - x_i^{\varphi} H_i^{SER}(T_0) = \sum_i x_i^{\varphi} \left(G_i^{\varphi}(T) - H_i^{SER}(T_0)\right) + R\,T \sum_i x_i^{\varphi} \ln x_i^{\varphi} + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{\nu} x_i^{\varphi} x_j^{\varphi} (x_i^{\varphi} - x_j^{\varphi})^{\nu} L_{i,j}^{\varphi,\nu} + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} x_i^{\varphi}\, x_j^{\varphi}\, x_k^{\varphi}\, L_{i,j,k}^{\varphi}$$

Modèles thermodynamiques - G=f(x)

- Solutions de substitution

référence

$$G^{\varphi}(T) - x_i^{\varphi} H_i^{SER}(T_0) = \sum_i x_i^{\varphi} \left(G_i^{\varphi}(T) - H_i^{SER}(T_0) \right) + R\,T \sum_i x_i^{\varphi} \ln x_i^{\varphi} + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{\nu} x_i^{\varphi} x_j^{\varphi} (x_i^{\varphi} - x_j^{\varphi})^{\nu} L_{i,j}^{\varphi,\nu} + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} x_i^{\varphi} x_j^{\varphi} x_k^{\varphi} L_{i,j,k}^{\varphi}$$

Modèles thermodynamiques - G=f(x)

- Solutions de substitution

$$G^{\varphi}(T) - x_i^{\varphi} H_i^{SER}(T_0) = \sum_i x_i^{\varphi} \left(G_i^{\varphi}(T) - H_i^{SER}(T_0)\right)$$
$$+ R\,T \sum_i x_i^{\varphi} \ln x_i^{\varphi} \quad \text{idéal}$$
$$+ \sum_i \sum_{j>i} \sum_{\nu} x_i^{\varphi} x_j^{\varphi} (x_i^{\varphi} - x_j^{\varphi})^{\nu} L_{i,j}^{\varphi,\nu}$$
$$+ \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} x_i^{\varphi}\ x_j^{\varphi}\ x_k^{\varphi}\ L_{i,j,k}^{\varphi}$$

Modèles thermodynamiques - G=f(x)

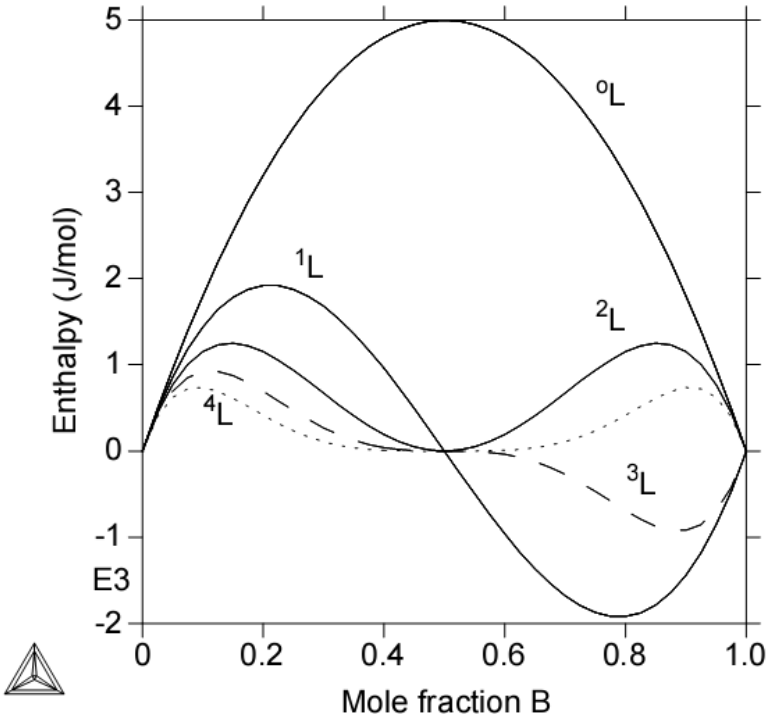
- Solutions de substitution

$$G^{\varphi}(T) - x_i^{\varphi} H_i^{SER}(T_0) = \sum_i x_i^{\varphi} \left(G_i^{\varphi}(T) - H_i^{SER}(T_0)\right) + R\,T \sum_i x_i^{\varphi} \ln x_i^{\varphi} + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{\nu} x_i^{\varphi} x_j^{\varphi} (x_i^{\varphi} - x_j^{\varphi})^{\nu} L_{i,j}^{\varphi,\nu} + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} x_i^{\varphi}\, x_j^{\varphi}\, x_k^{\varphi}\, L_{i,j,k}^{\varphi}$$

excès

Modèles thermodynamiques - G=f(x)

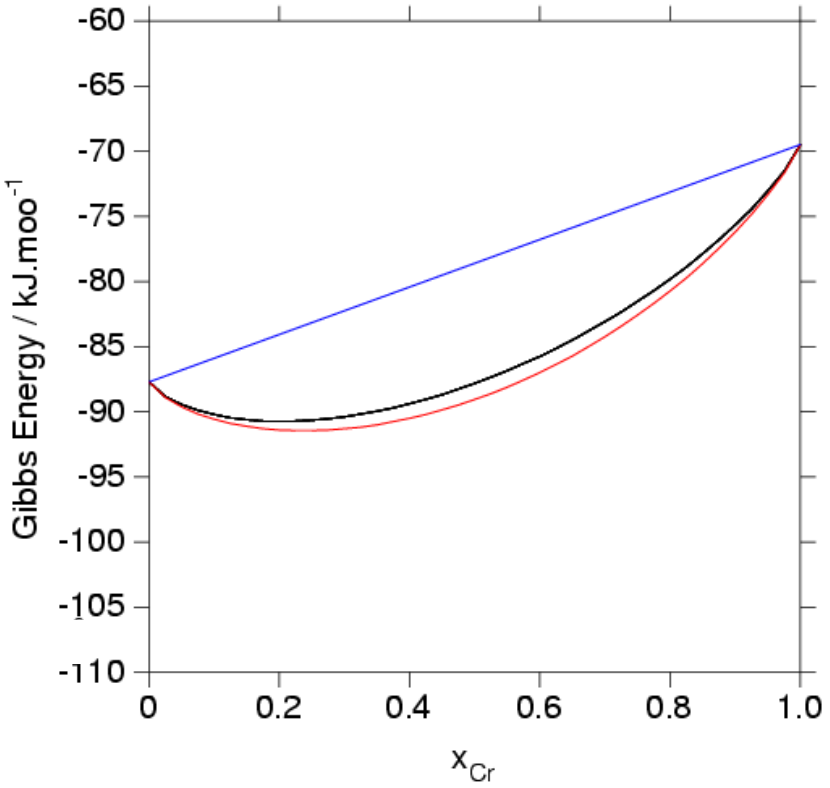
L'expression de l'enthalpie libre d'excès par un polynôme de Redlich-Kister permet de décrire de nombreux cas binaires réels avec une grande flexibilité.



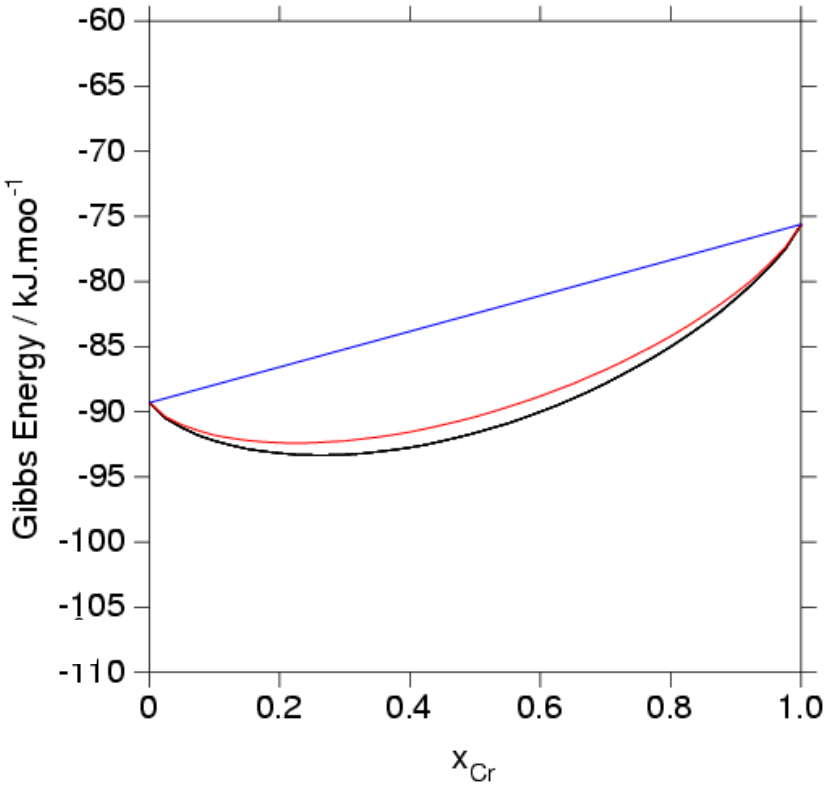
Computational Thermodynamics, Assessing Thermodynamic Data and Creating Multicom-ponent Databases using the Calphad Method, H.L. Lukas, S.G. Fries, B. Sundman http://www.cambridge.org/catalogue/catalogue.asp?isbn=0521868114

Modèles thermodynamiques - G=f(x)

Exemple : Fe-Cr, 1600K, Liquide and bcc



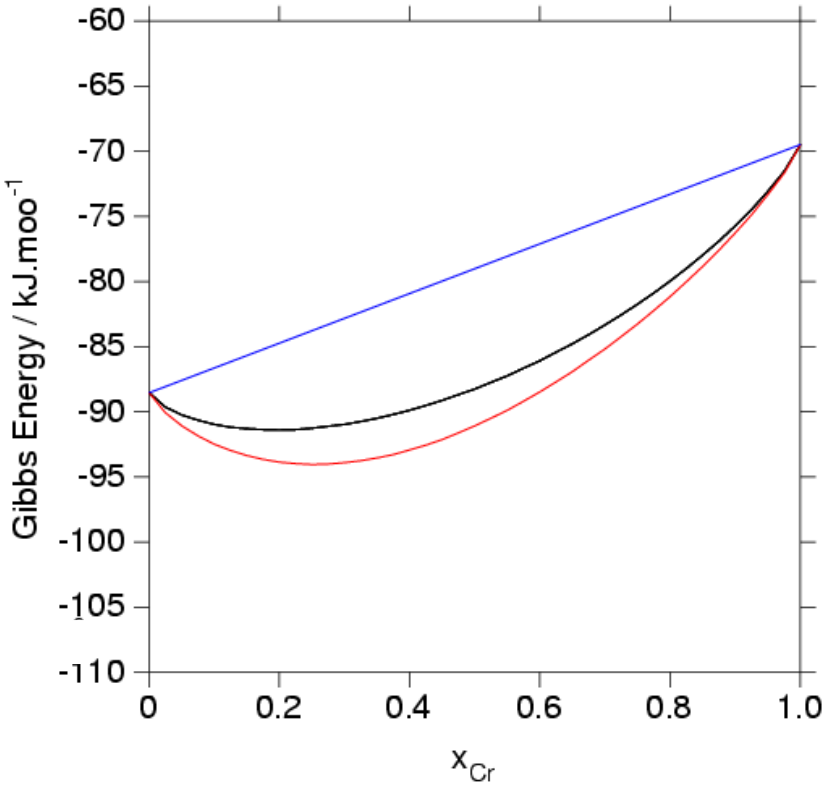
Interaction d'excès stabilisante

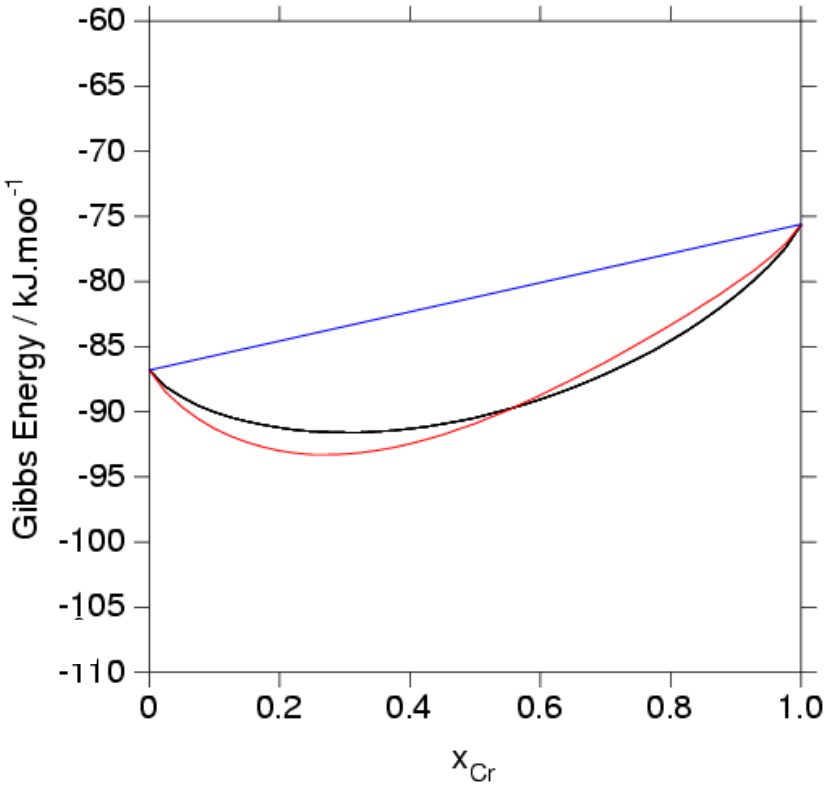


Interaction d'excès déstabilisante

Modèles thermodynamiques - G=f(x)

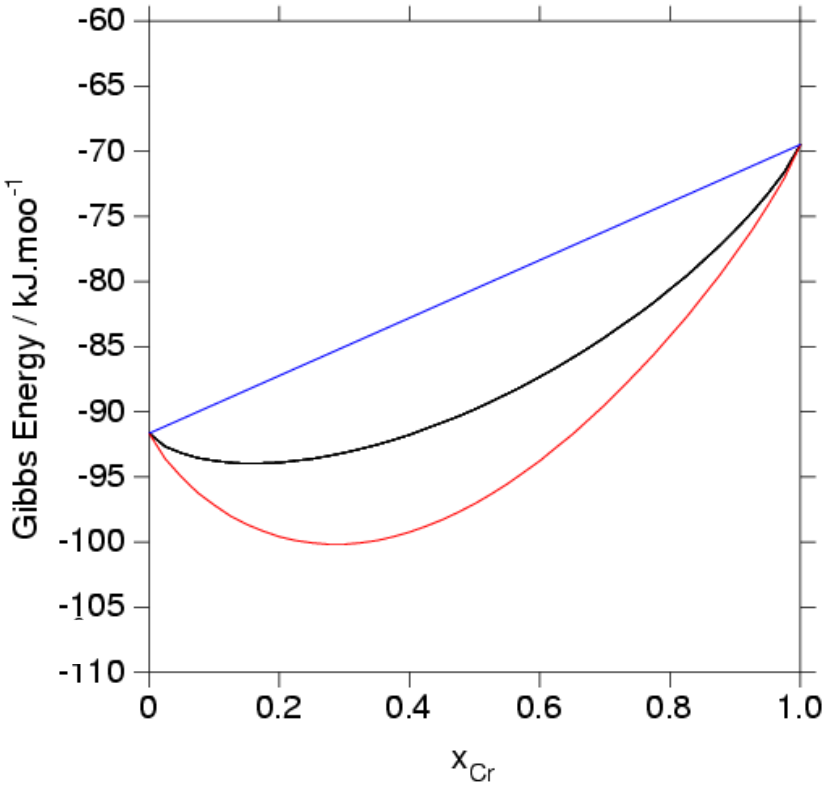
Exemple : Ni-Cr, 1600K, Liquid and bcc

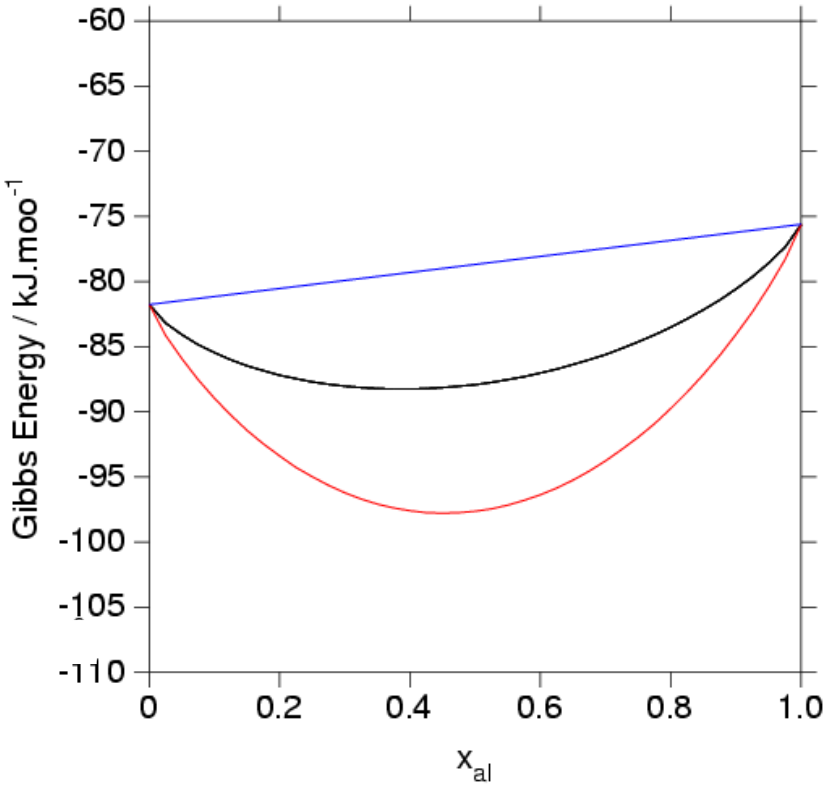




Modèles thermodynamiques - G=f(x)

Exemple : Al-Cr, 1600K, Liquid and bcc





Modèles thermodynamiques - G=f(x)

- Modèle associé

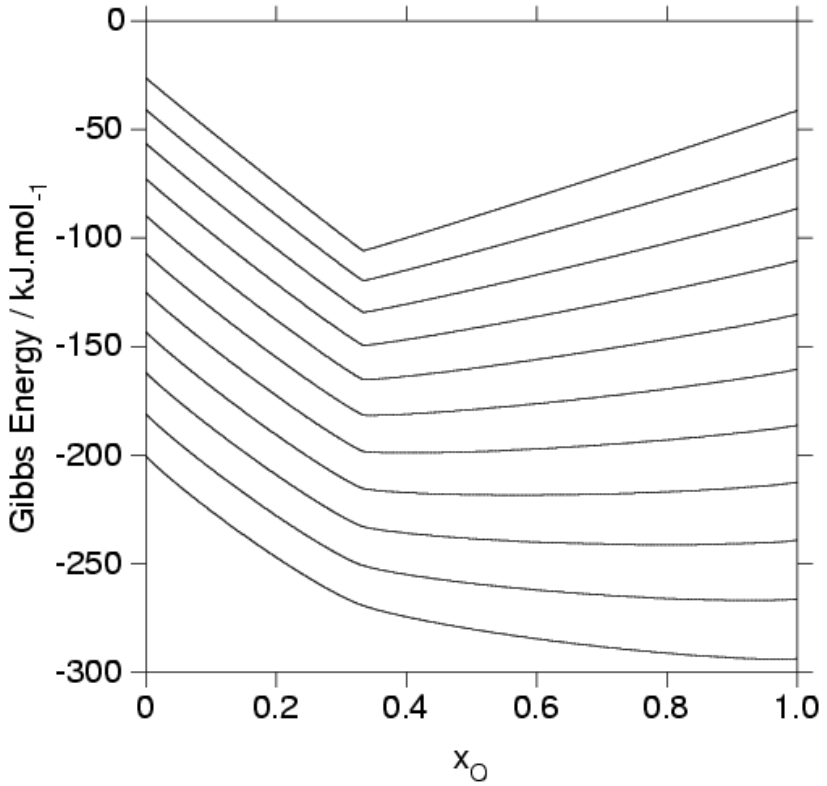
$$G^{\varphi}(T) - x_i^{\varphi} H_i^{SER}(T_0) = \sum_C y_C^{\varphi} \left(G_C^{\varphi}(T) - \sum_i x_i H_i^{SER}(T_0) \right) + R\,T \sum_C y_C^{\varphi} \ln y_C^{\varphi} + \sum_C \sum_{C'>C} \sum_{\nu} y_C^{\varphi} y_{C'}^{\varphi} (y_C^{\varphi} - y_{C'}^{\varphi})^{\nu} L_{C,C'}^{\varphi,\nu}$$

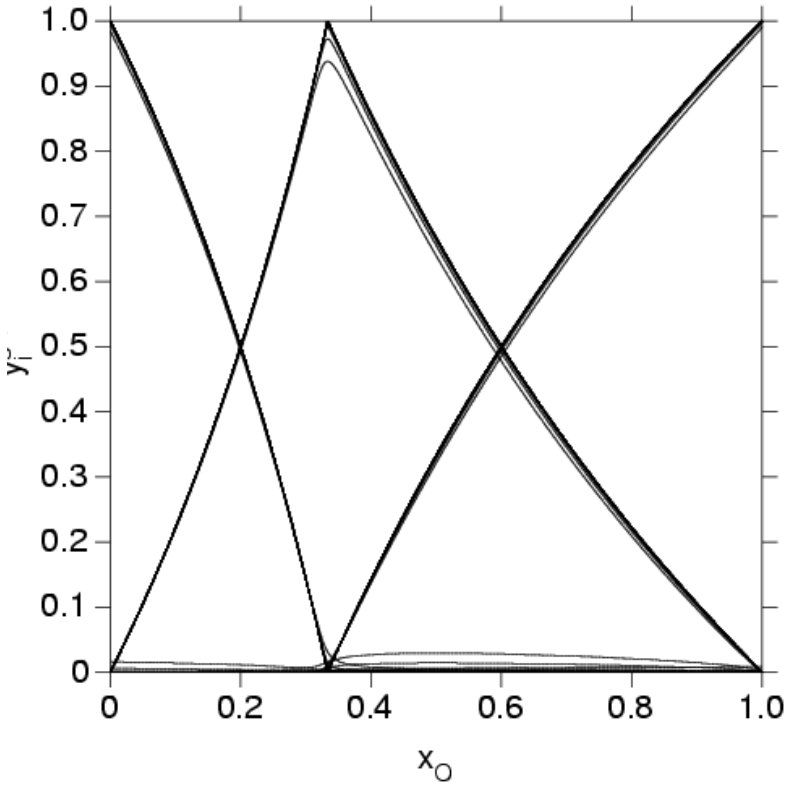
$$\sum_C y_C^{\varphi} = 1 \qquad x_i^{\varphi} = \frac{\sum_C n_i^C y_C^{\varphi}}{\sum_i \sum_C n_i^C y_C^{\varphi}}$$

$$n_H^{H_2O} = 2$$

Modèles thermodynamiques - G=f(x)

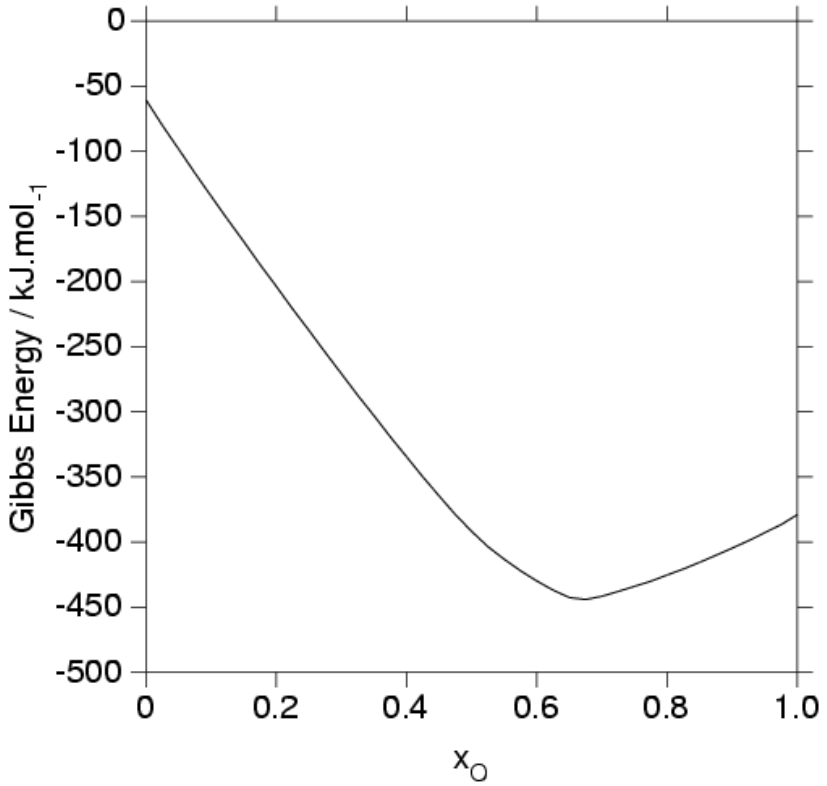
Exemple : H-O, 400-2400K, Gaz

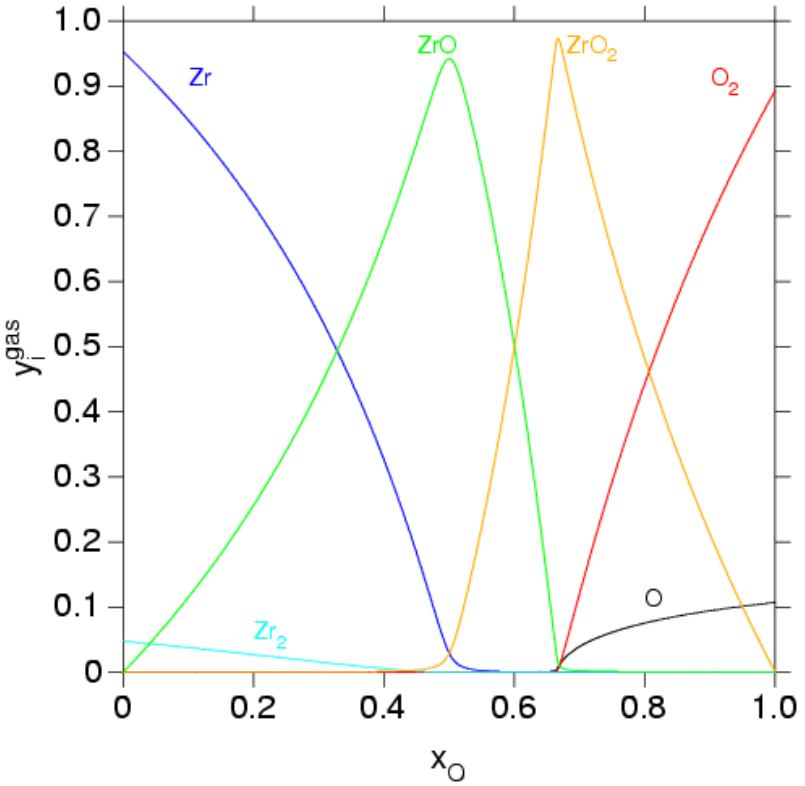




Modèles thermodynamiques - G=f(x)

Exemple : Zr-O, 3000K, Gaz





Modèles thermodynamiques - G=f(x)

- Modèle associé

Il est utilisé

- sous sa forme idéal, pour décrire les mélanges gazeux,
- pour décrire les solutions, en particulier liquides, ayant un certain degré d'ordre à courte distance.

L'associé considéré peut

- avoir une vraie stabilité ou
- être seulement une association fugitive de durée de vie plus ou moins grande
- supposée pour les besoins de la modélisation

Modèles thermodynamiques - G=f(x)

- Modèle en sous-réseaux - Généralités

Basé sur l'existence de sous-réseaux dans les phases crystallines, il utilise les fractions d'occupation des sous-réseaux comme variables de composition dans l'expression de l'enthalpie libre

n_i^s nombre de l'espèce i du sous-réseau s

n^s nombre de site du sous-réseau s $\quad n^s = \sum_i n_i^s$

n_i nombre total de l'espèce i $\quad n_i = \sum_s n_i^s$

$$y_i^s = \frac{n_i^s}{n^s}$$

Modèles thermodynamiques - G=f(x)

- Modèle en sous-réseaux - Généralités

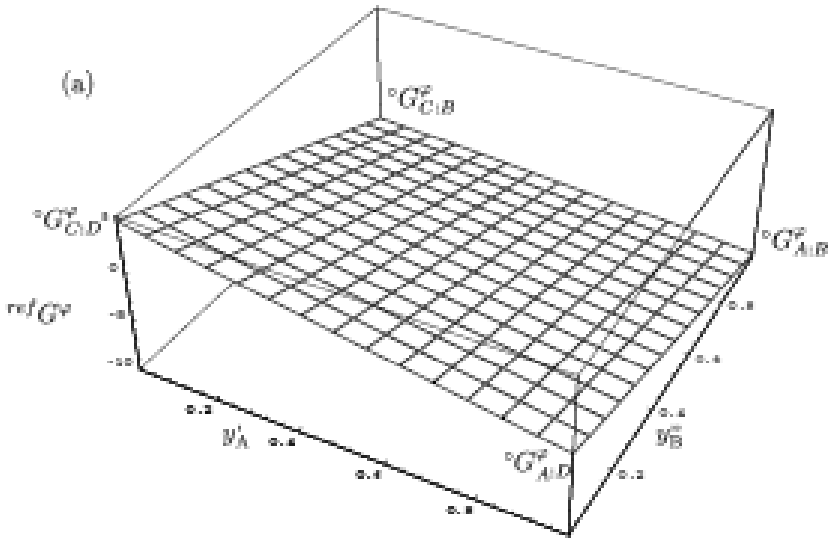
$$(\mathrm{A,C})_a\ (\mathrm{B,D})_b$$

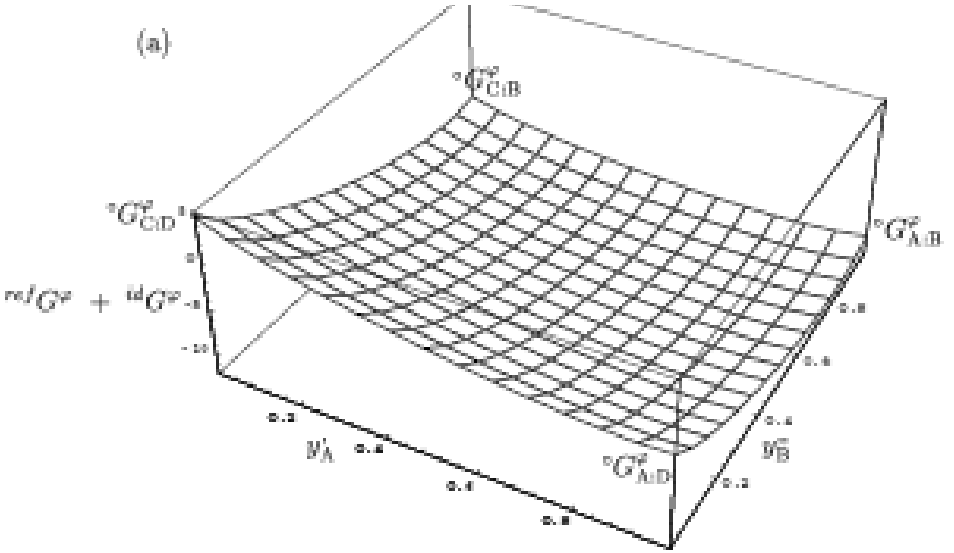
$$\begin{aligned} G_m^{\varphi}(T) \;-\; & \sum_i x_i^{\varphi}\ H_i^{SER}(T_0) \\ = & \sum_i \sum_j y_i^{'}\ y_j^{''} \left(G_{i:j}^{\varphi}(T) - a\ H_i^{SER}(T_0) - b\ H_j^{SER}(T_0) \right) \\ & + R\ T\ \left(a \sum_i y_i^{'} \ln y_i^{'} + b \sum_j y_j^{''} \ln y_j^{''} \right) \\ & + \sum_j y_A^{'}\ y_C^{'}\ y_j^{''}\ L_{A,C:j}^{\varphi} + \sum_i y_i^{'}\ y_B^{''}\ y_D^{''}\ L_{i:B,D}^{\varphi} \\ & + y_A^{'}\ y_C^{'}\ y_B^{''}\ y_D^{''}\ L_{A,C:B,D}^{\varphi} \end{aligned}$$

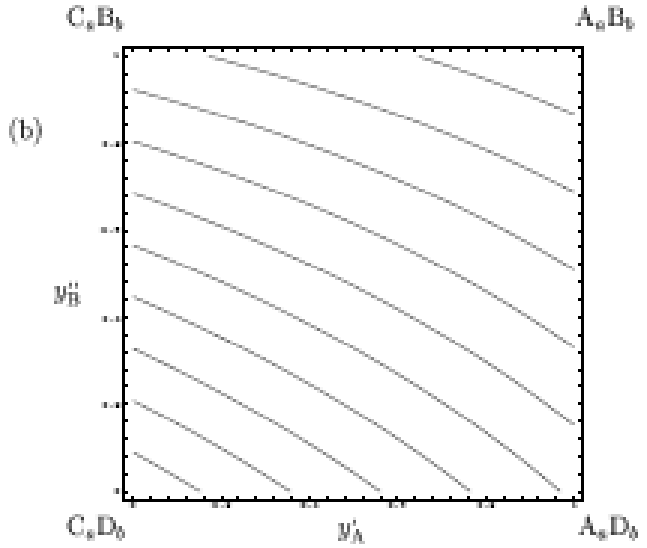
$$\sum_i \sum_j y_i^{'}\ y_j^{''}\ \left(G^{\varphi}_{i:j}(T) - a\ H_i^{SER}(T_0) - b\ H_j^{SER}(T_0)\right)$$

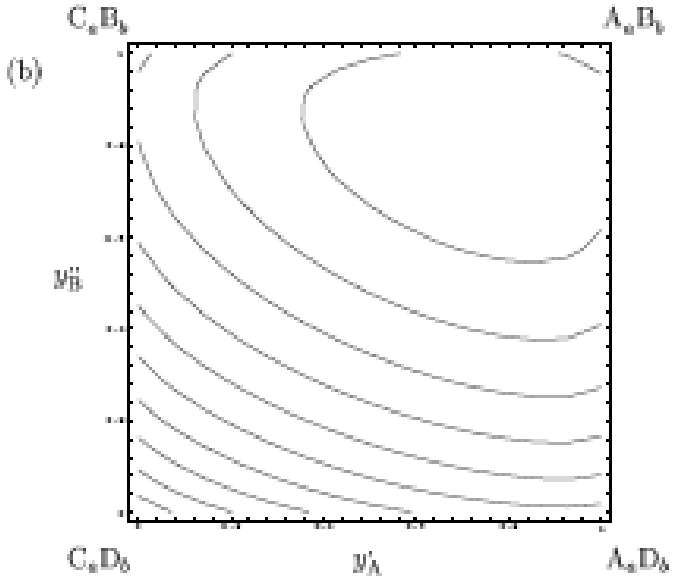
$$\sum_i \sum_j y_i^{'}\ y_j^{''}\ \left(G^{\varphi}_{i:j}(T) - a\ H_i^{SER}(T_0) - b\ H_j^{SER}(T_0)\right)$$

$$+\ R\ T\ \left(a\sum_i y_i^{'} \ln y_i^{'} + b\sum_j y_j^{''} \ln y_j^{''}\right)$$









Modèles thermodynamiques - G=f(x)

- Modèle en sous-réseaux - Généralités

  Solutions de substitution (une seul sous-réseau)
  et composés stoechiométriques (une seule espèce par sous-réseau)
  sont des cas particuliers du modèle en SR.
  De nombreux autres peuvent être traités, dont:

  - $(M)_a(C,\underline{\square})_b$ solution interstitielle
  - $(M)_a(\underline{C},\square)$ composé sous-stoechiometrique
  - $(A)_a(B)_b(B,\underline{\square})_c$ défauts interstitiels
  - $(\underline{A},B)_a(A,\underline{B})_b$ antisites
  - $(\underline{A},\square)_a(A,\underline{B})_b$ triple défaut
  - $(A)_a(A,B)_b(B)_c$ domaine de composition réduite
  - $(Na^+,K^+)(Cl^-,F^-)$ solution ionique réciproque
  - $(Fe^{3+},\underline{Fe}^{2+})_1(\underline{Fe}^{3+},Fe^{2+},\square)_2(O^{2-})_4$ spinelle

Modèles thermodynamiques - G=f(x)

- Solutions intertitielles

$$(\mathrm{M})_a(\square\ ,\mathrm{C})_b$$

$$x_{\mathrm{M}}^{\varphi} = \frac{a\ y'_{\mathrm{M}}}{a + b\ (1 - y''_{\square})} \qquad x_{\mathrm{C}}^{\varphi} = \frac{b\ y''_{\mathrm{C}}}{a + b\ (1 - y''_{\square})}$$

solution interstitielle $y''_{\square} >> y''_{C}$

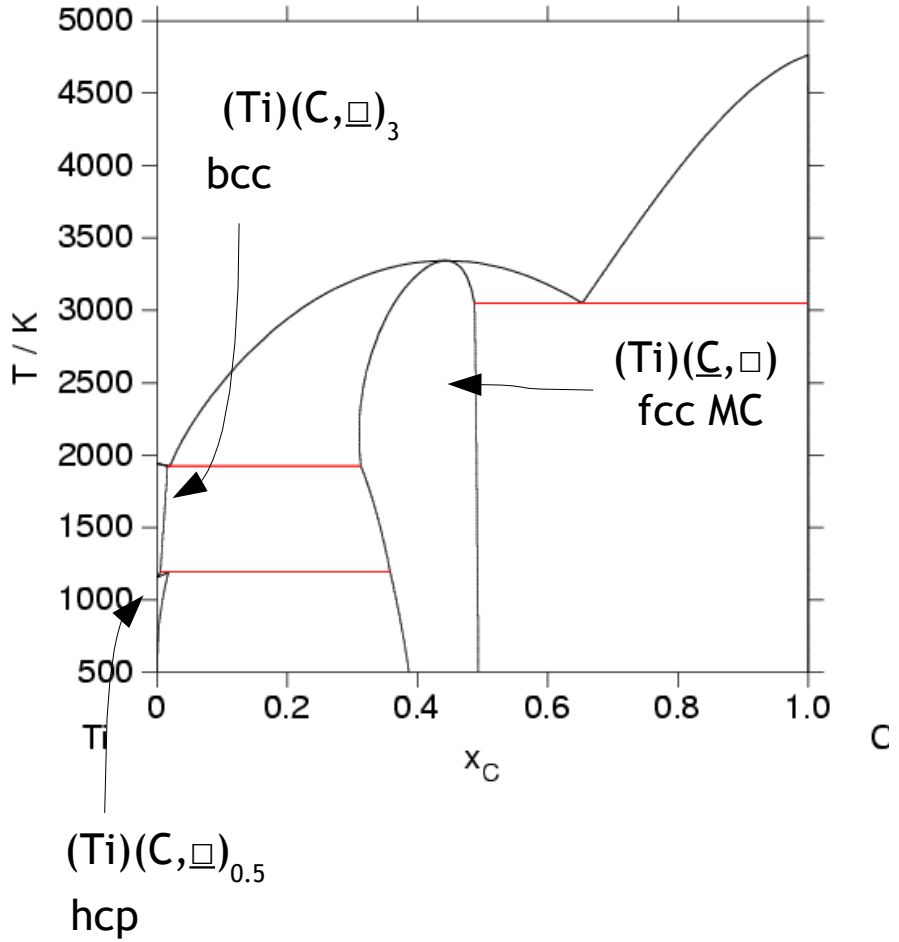
carbure sous-stoechiométrique $y''_{\square} << y''_{C}$

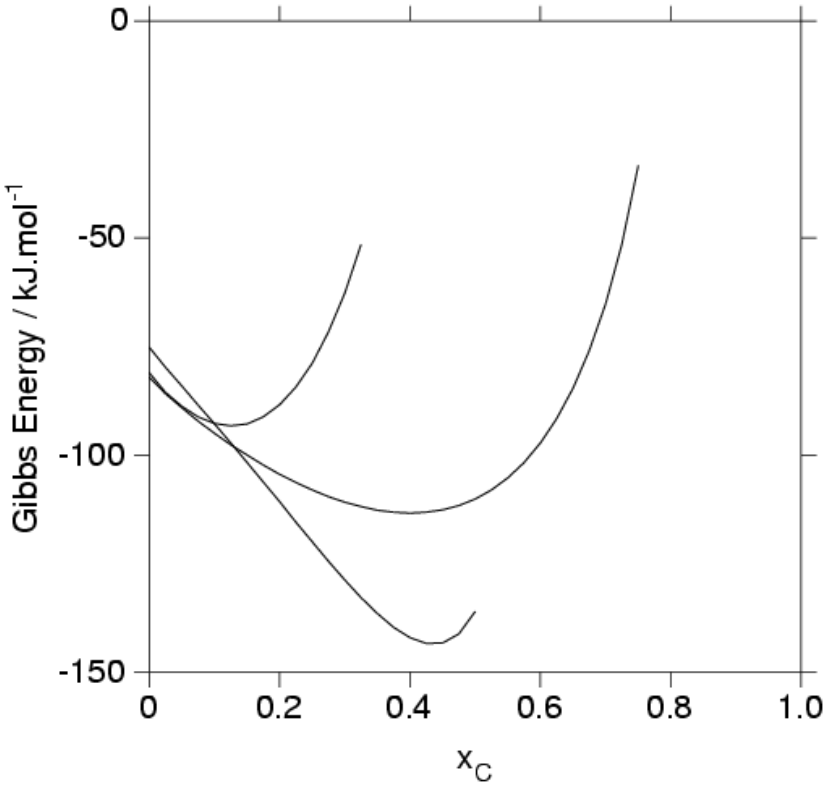
$G^{\varphi}_{\mathrm{M:C}}(T) \Rightarrow$ carbure stoechiométrique

$G^{\varphi}_{\mathrm{M:}\square}(T) \Rightarrow$ M pur

Modèles thermodynamiques - G=f(x)

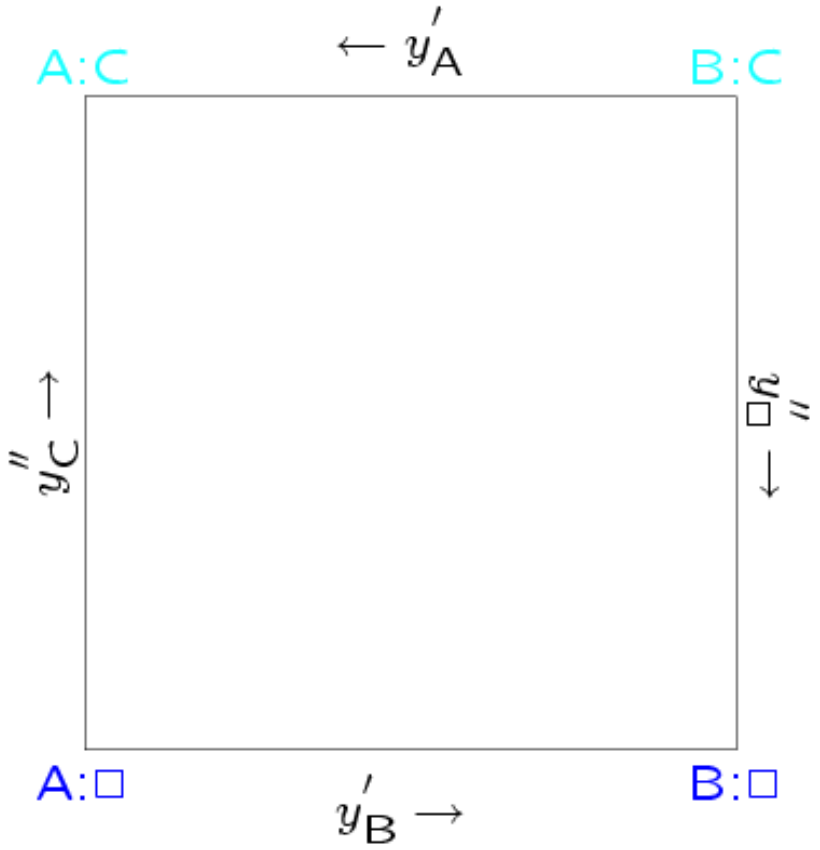
- Solutions interstitielles et composés sous-stoechiométriques

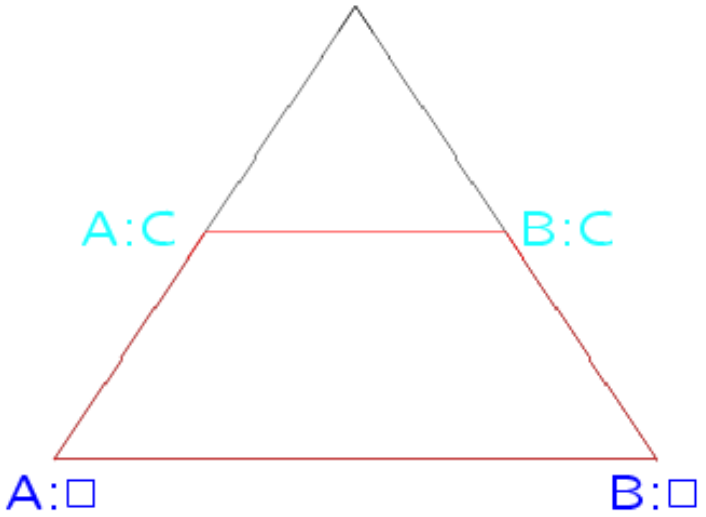




Modèles thermodynamiques - G=f(x)

$(A,B)_a(\square\ ,C)_b$





Modèles thermodynamiques - G=f(x)

- Composé non-stoechiométrique A_aB_b

$$\mathrm{A}_p\ (\mathrm{A,B})_q\ \mathrm{B}_r$$

$$x^{\varphi}_{\mathrm{A}} = \frac{p + q\ y_{\mathrm{A}}}{p+q+r} \qquad x^{\varphi}_{\mathrm{B}} = \frac{q\ y_{\mathrm{B}} + r}{p+q+r}$$

$G^{\varphi}_{\mathrm{A:A:B:}}(T)$ et $G^{\varphi}_{\mathrm{A:B:B}}(T) \Rightarrow$ composés stoechiométriques

Modèles thermodynamiques - G=f(x)

- Composé non-stoechiométrique A_aB_b

$$(A,B)_a(A,B)_b$$

$$x_A^{\varphi} = \frac{a\ y'_A + b\ y''_A}{a+b} \qquad x_B^{\varphi} = \frac{a\ y'_B + b\ y''_B}{a+b}$$

$G^{\varphi}_{A:B}(T) \Rightarrow$ composé stoechiométrique stable

$G^{\varphi}_{B:A}(T) \Rightarrow$ composé stoechiométrique antistructural

$G^{\varphi}_{A:A}(T)$ et $G^{\varphi}_{B:B}(T) \Rightarrow$ éléments purs A et B métastables

Modèles thermodynamiques - G=f(x)

- Mise en ordre

$$(\mathbf{A},\mathrm{B})_a\ (\mathrm{A},\mathbf{B})_b \quad \rightleftharpoons \quad (\mathrm{A},\mathrm{B})_{a+b}$$

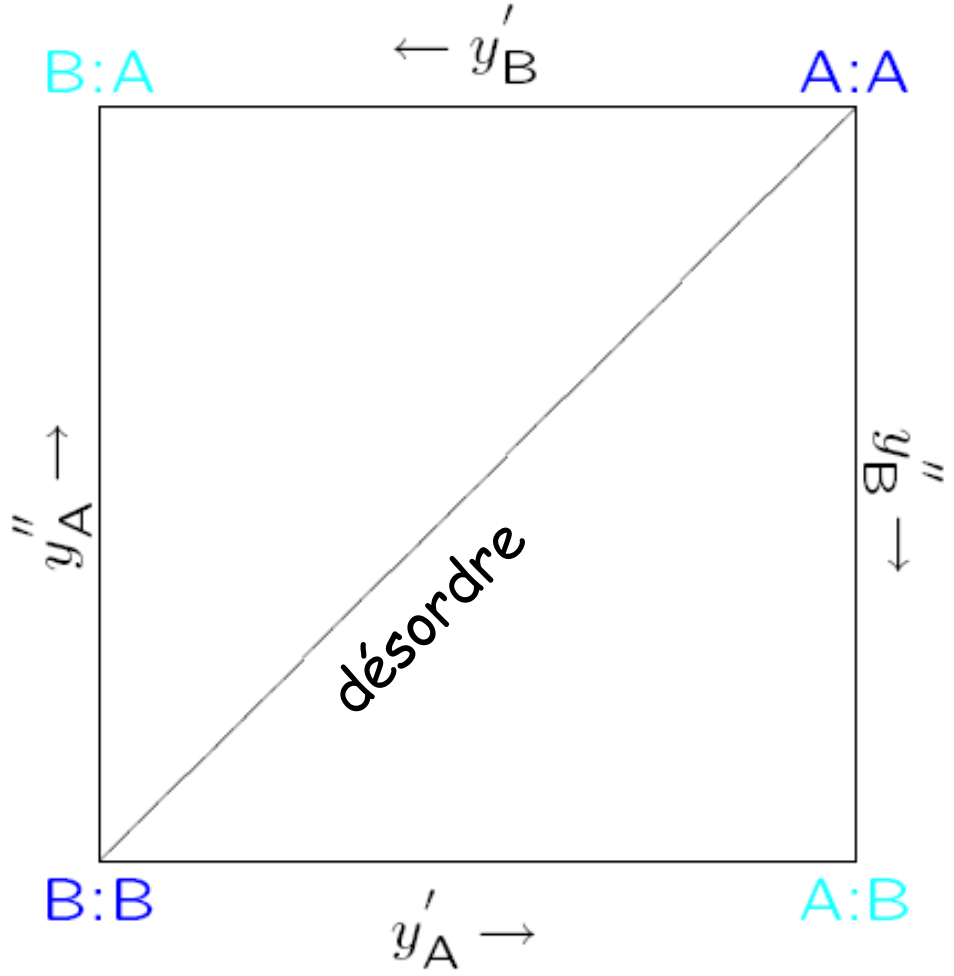
$$x_i^{\varphi} = \frac{a\ y_i^{'} + b\ y_i^{''}}{a+b} \quad \rightleftharpoons \quad x_i^{\varphi} = y_i^{'} = y_i^{''}$$

$G^{\varphi}_{\mathrm{A:B}}(T) \Rightarrow$ composé stoechiométrique stable

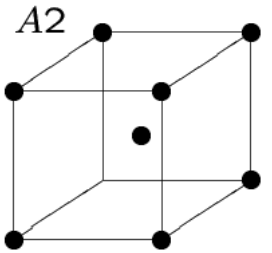
$G^{\varphi}_{\mathrm{B:A}}(T) \Rightarrow$ composé stoechiométrique antistructural

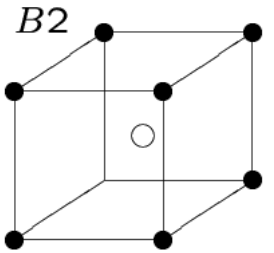
$G^{\varphi}_{\mathrm{A:A}}(T)$ et $G^{\varphi}_{\mathrm{B:B}}(T) \Rightarrow$ éléments purs A et B

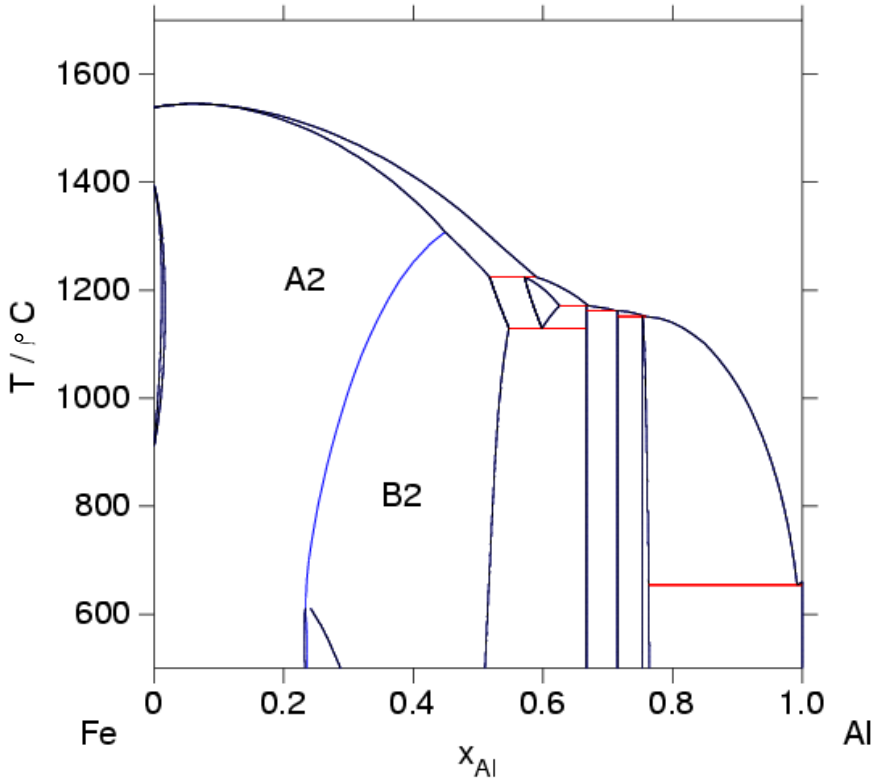
Modèles thermodynamiques - G=f(x)



cc désordre ordre







Constitution d'une base de données à partir d'une publication,

ex. : K.C. Hari Kumar *et al.*, Calphad, 18 (2), 223-234, 1994

TABLE 3: Optimised Values of Model Parameters*
Liquid, (in J/mol of atoms)
${}^0L^{Liquid}_{Fe,Ti} = -67589 + 9.809T$
${}^1L^{Liquid}_{Fe,Ti} = -4731$
BCC (α)
${}^0L^{\alpha}_{Fe,Ti} = -57943 + 14.954T$, (in J/mol of atoms)
${}^1L^{\alpha}_{Fe,Ti} = -6059$, (in J/mol of atoms)
$T_c^{\alpha} = +1043X_{Fe} + 637.790X_{Fe}X_{Ti}$, (in K)
$\beta^{\alpha} = +2.22X_{Fe}$, (in Bohr magneton)
FCC (γ), (in J/mol of atoms)
${}^0L^{\gamma}_{Fe,Ti} = -50304 + 5.487T$
HCP (ε), (in J/mol of atoms)
${}^0L^{\varepsilon}_{Fe,Ti} = +15132 - 8.668T$
FeTi, (in J/mol of FeTi)
${}^0G^{FeTi}_{Fe:Ti} - {}^0G^{HBCC}_{Fe} - {}^0G^{HCP}_{Ti} = -53650 + 7.495T$
Laves Phase (λ), (in J/mol of λ)
${}^0G^{\lambda}_{Fe:Ti:Fe} - 8\,{}^0G^{FCC}_{Fe} - 4\,{}^0G^{BCC}_{Ti} = -429782 + 120.875T$
${}^0G^{\lambda}_{Fe:Fe:Fe} - 8\,{}^0G^{FCC}_{Fe} - 4\,{}^0G^{HBCC}_{Fe} = +69869$
${}^0G^{\lambda}_{va:Ti:Fe} - 6\,{}^0G^{FCC}_{Fe} - 4\,{}^0G^{BCC}_{Ti} = -356573 + 109.065T$
${}^0G^{\lambda}_{va:Fe:Fe} - 6\,{}^0G^{FCC}_{Fe} - 4\,{}^0G^{HBCC}_{Fe} = +60724$

* Optimisation was performed using the computer program BINGSS [77Luk]
SER denotes Stable Element Reference

Constitution d'une base de données à partir d'une publication

```
SET_LOG FeTi-Kum
Fe-Ti Kumar 94
go d
sw pure
def_sy fe ti
l_sy

rej p *
res p liq bcc fcc hcp_A3
get
go g
?
l_p_d liq
l_p_d bcc
l_sy ghserfe

l_p_d hcp
l_sy ghserti

l_d
feti-pure
n
```

```
e_pa
L(LIQ,FE,TI;0)
298.15
-67589+9.809*T;
6000
N

e_pa L(LIQ,FE,TI;1) 298.15
-4731;,, N

e_pa L(BCC_A2,FE,TI:VA;0) 298.15
-57943+14.954*T;,, N
e_pa L(BCC_A2,FE,TI:VA;1) 298.15
-6059;,, N
e-pa TC(BCC_A2,FE,TI:VA;0) 298.15
637.790;,, N

e_pa L(FCC_A1,FE,TI:VA;0) 298.15
-50304+5.487*T;,, N

e_pa L(HCP_A3,FE,TI:VA;0) 298.15
+15132-8.668*T;,, N
```

Constitution d'une base de données à partir d'une publication

```
e_ph
FETI_B2

2
1
1
FE

TI


e-pa G(FETI_B2,FE:TI;0) 298.15
-53650+7.495*T
+GHSERFE+GHSERTI;,, N

e_ph FE2TI_C14

3
2 4 6
FE,VA

FE,TI

FE
```

```
e_sy f GBCCTI  298.15
-1272.064+134.71418*T-25.5768*T*LN(T)...;
        1155.00 Y
+6667.385+105.366379*T-22.3771*T*LN(T)...;
        1941.00 Y
+26483.26-182.426471*T+...;,, N

e_sy f GFCCFE 298.15
-236.7+132.416*T-24.6643*T*LN(T)...;
         1811.00 Y
-27097.3963+300.252559*T-...;,, N

e-pa G(FE2TI_C14,FE:TI:FE;0) 298.15
-429782+120.875*T+8*GFCCFE+4*GBCCTI;,, N

e-pa G(FE2TI_C14,FE:FE:FE;0) 298.15
69869+8*GFCCFE+4*GHSERFE; 6000 N

e-pa G(FE2TI_C14,VA:TI:FE;0) 298.15
-356573+109.065*T+6*GFCCFE+4*GBCCTI;,, N

e-pa G(FE2TI_C14,VA:FE:FE;0) 298.15
60724+6*GFCCFE+4*GHSERFE; 6000 N
```

Edition d'une base de données

l_d TDB-Kum94 N

Editer, sauver sous **FeTi-Kum94.TDB**

```
REF0
ASSESSED_SYSTEMS
FE-TI(;P3 *)
!
```

Tester le module BINARY

```
GO BIN
U FeTi-Kum94
FE TI
```

Préparer les macros

diag.TCM pour calculer le diagramme de phase

loop.TCM pour calculer le diagramme de phase

Hliq.TCM pour calculer l'enthalpie de mélange en phase liquide

aliq.tcm pour calculer les activités en phase liquide à 1873K

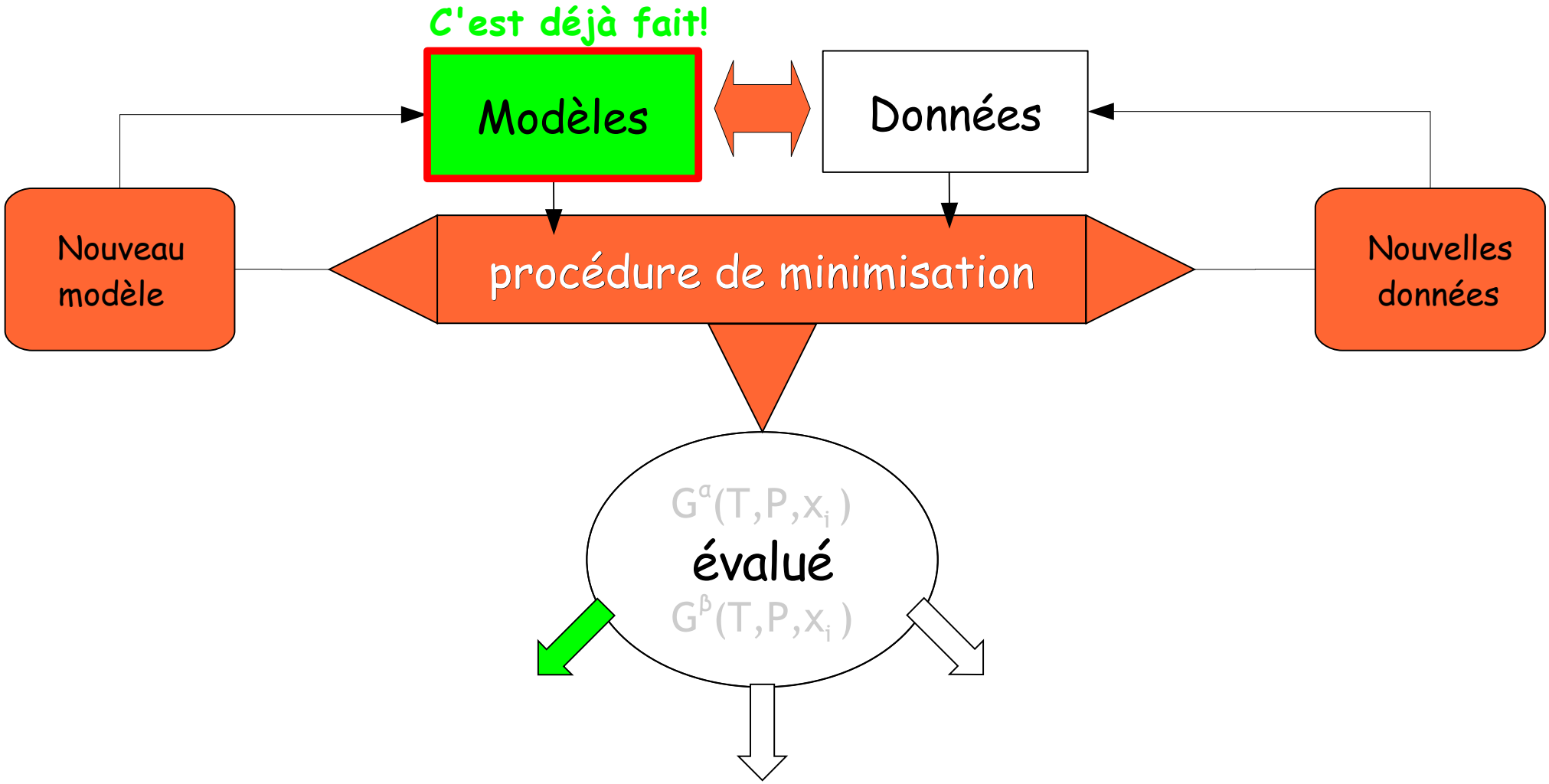
Constitution de bases de données thermodynamiques

La constitution d'une base de données thermodynamiques peut s'entendre comme

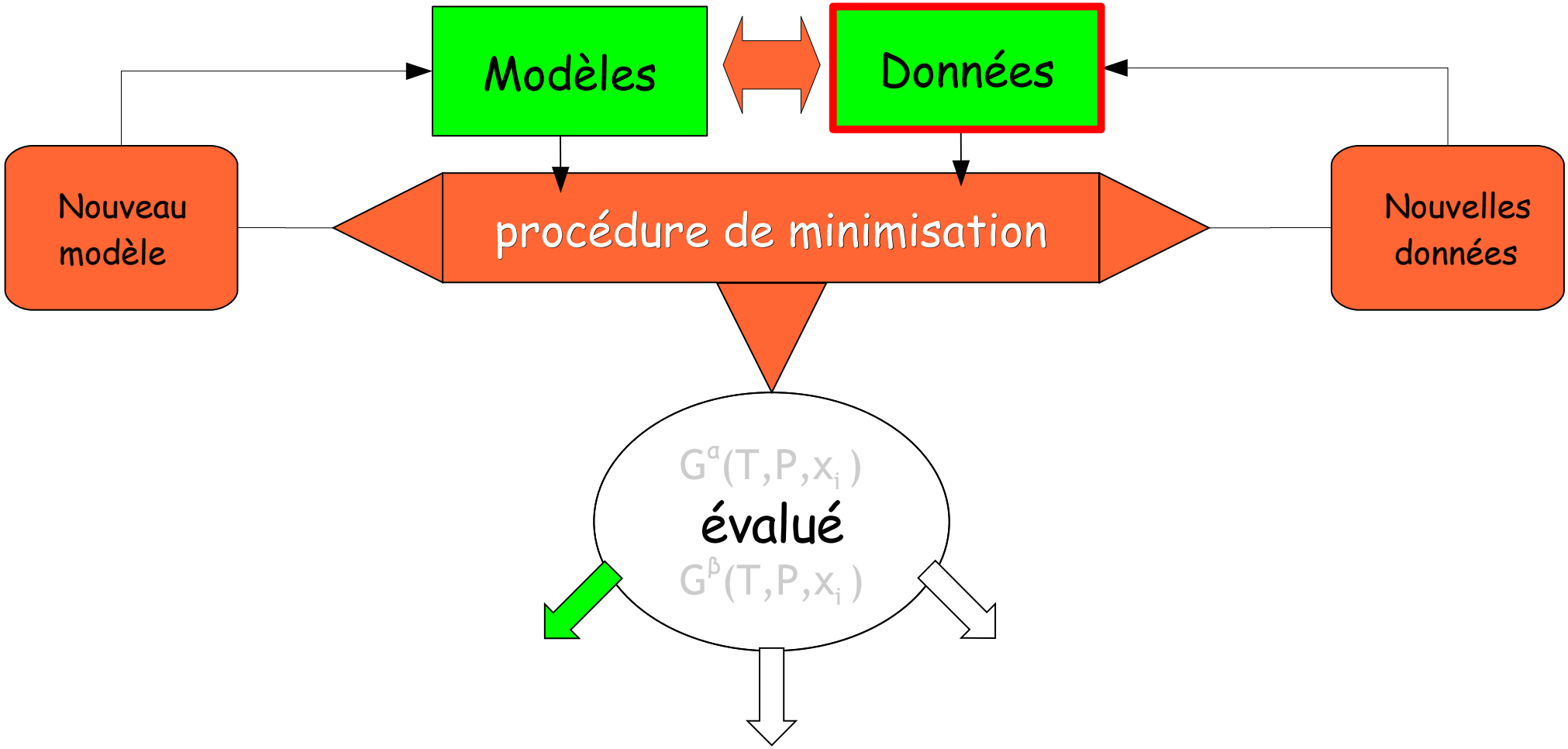
1. la description d'un simple système, par exemple binaire,
    a. à partir d'une publication où le travail d'optimisation est rapporté
    b. une évaluation originale du système
    c. la réoptimisation partielle du système (nouvelles données expérimentales, théoriques, compatibilité avec d'autres systèmes, ...)

2. la description d'un système complexe. La complexité de la tâche alors dépend largement du système considéré mais aussi de la précision visée, de la gamme de composition et de température à décrire.

Evaluation thermodynamique



Evaluation thermodynamique



Evaluation critique des données

Une bibliographie exhaustive des études expérimentales

- d'équilibre de phase,
- des propriétés thermodynamiques,
- de crystallographie

ainsi que des études théoriques

- précédentes descriptions Calphad
- ab initio

est nécessaire.

Elle vise à

- extraire les valeurs qui seront comparées aux valeurs calculées
- définir des modèles.

Les évaluations critiques disponibles

- peuvent faciliter cette tâche,
- ne doivent pas remplacer le recours aux publications originales.

Evaluation critique des données expérimentales

Nature des techniques expérimentales

- diagramme de phases
  - métallographie (qualitatif)
  - RX : nature des phases en présence, limite de domaine monophasé
  - microsonde : composition des phases en présence
  - ATD : liquidus, solidus, solvus, invariants, ...
- propriétés thermodynamiques
  - mesures calorimétriques ($H-H(T_0)$, Cp, ΔH_f, ...),
  - spectrométrie de masse,
  - fem,
  - isopiestique, ...
- crystallographie (RX, neutrons)
  - nature des phases
  - nombre de sites, multiplicité, occupation -> modèle
  - occupation des sites
  - volume molaire

Evaluation critique des données expérimentales

Critères d'évaluation de l'état d'équilibre

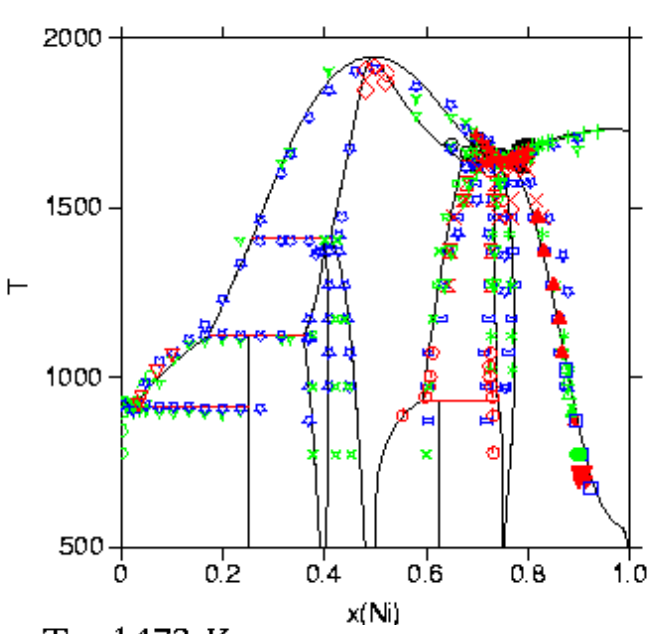
- impuretés (taux et nature) dans les matériaux initiaux
- atmosphère (nature, dynamique?, getter, ampoules scellées, ...)
- histoire thermique (T, durée, méthode de trempe)
- analyse de composition après traitement
- homogénéité micro et macrostructurale (décantation, matériaux pas fondus, dendrites, ...)
- RX ou compositions identiques pour un domaine ternaire triphasé

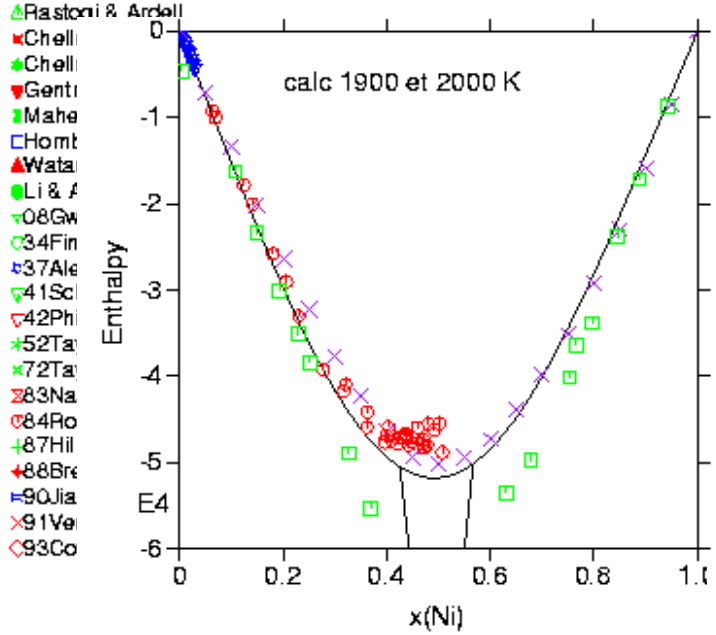
Evaluation critique des données expérimentales

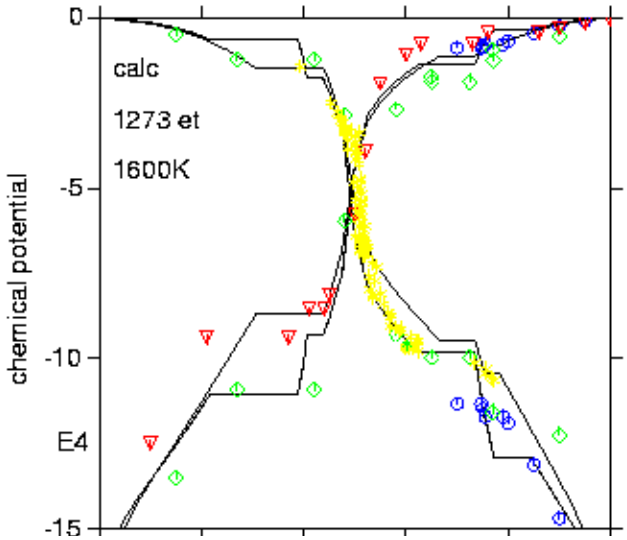
Utiliser les valeurs expérimentales les plus brutes possibles, avant lissages et post-traitements divers (changement de température, d'état de référence, dérivation, intégration...)

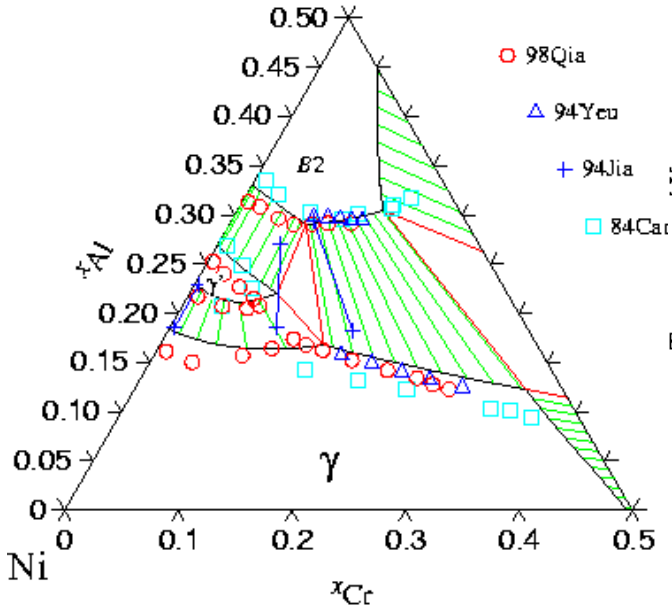
- la pression partielle d'un élément est préférable à l'activité qui en dérive,
- l'enthalpie de mélange ou de dissolution mesurée à chaque étape plutôt que l'enthalpie intégrale calculée,
- le changement total d'enthalpie au cours d'une réaction plutôt que la valeur découplée de l'incrément enthalpique (CpdT),
- l'enthalpie de formation à la température de mesure plutôt que l'enthalpie à température ambiante,
- pas d'enthalpie résultant de mesures de fem, spectrométrie de masse... mais des enthalpies libres ou mieux les fem ou P_i si elles sont données

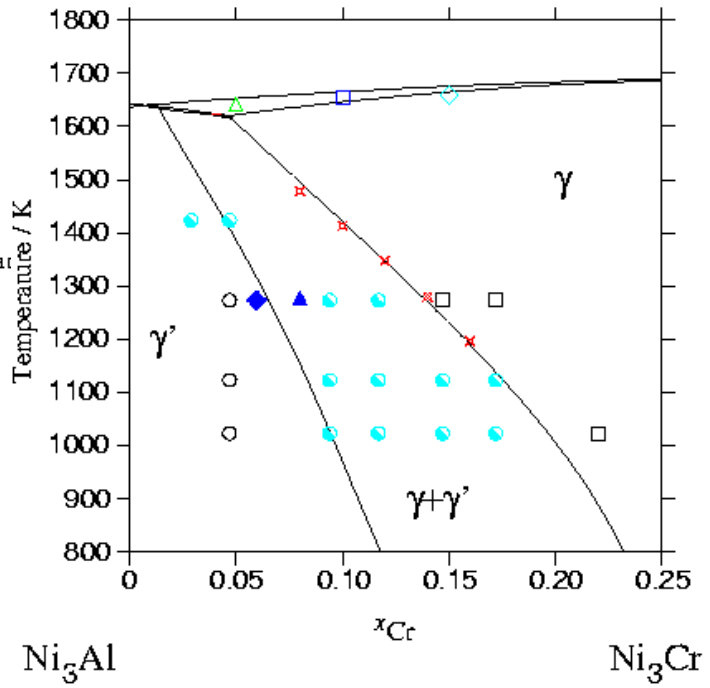
Utilisation de résultats expérimentaux

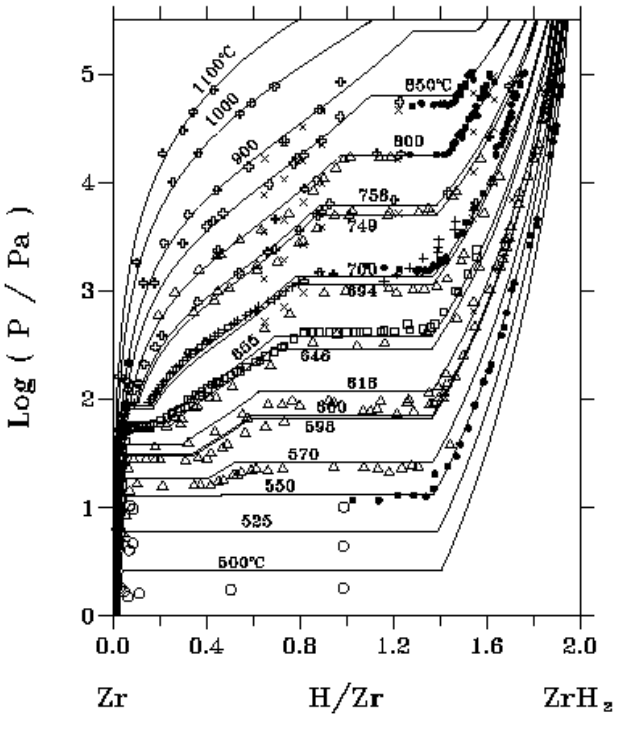












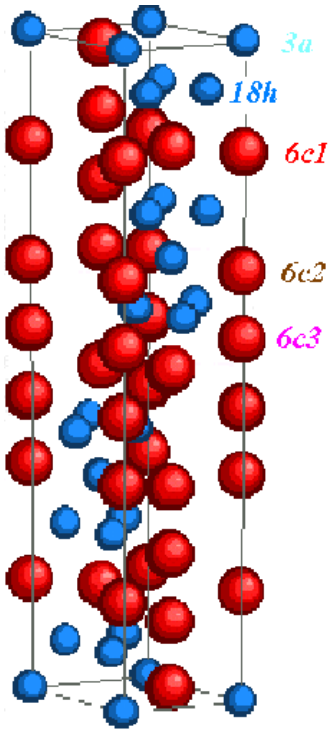
Utilisation de résultats ab initio

D'intérêt en particulier pour les domaines métastables,

- énergie totale
- topologie
- volume, ...

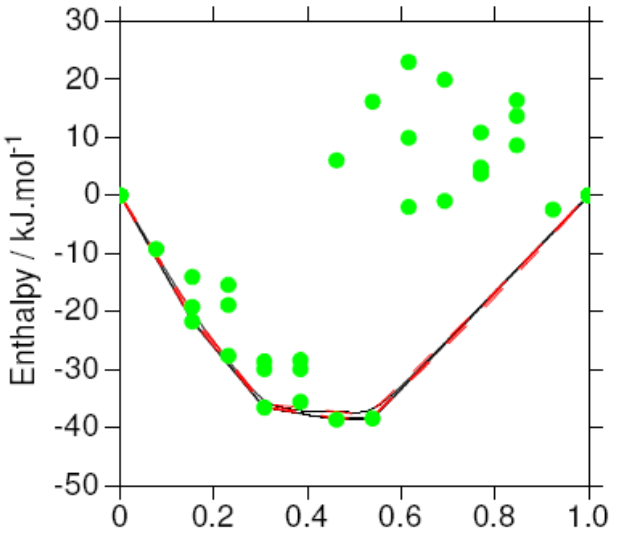
Utilisation de résultats ab initio

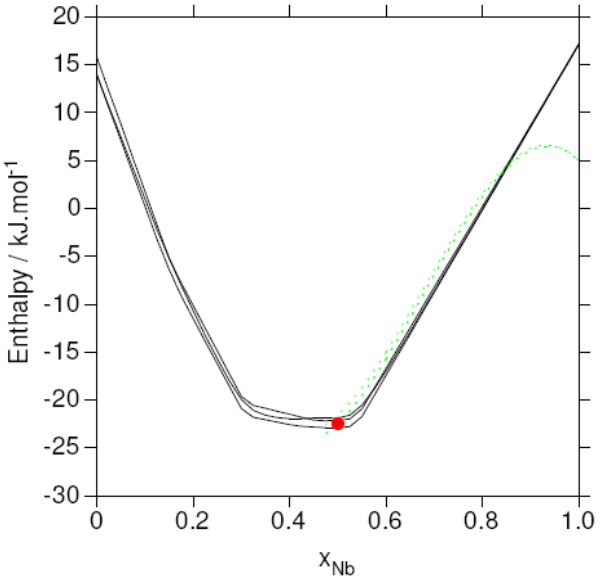
- énergie totale

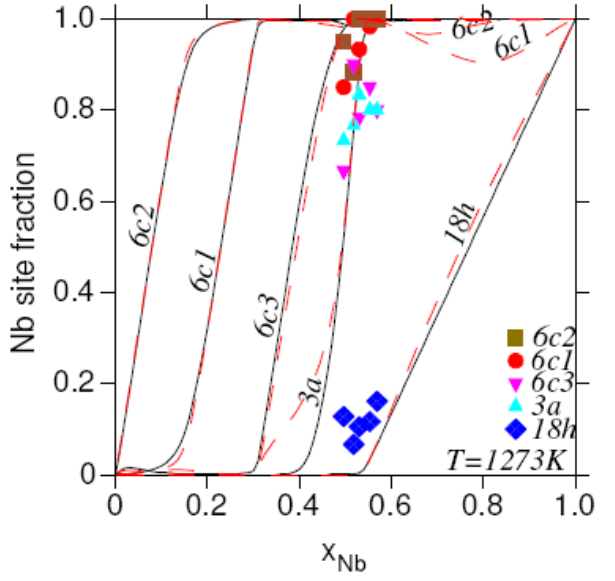


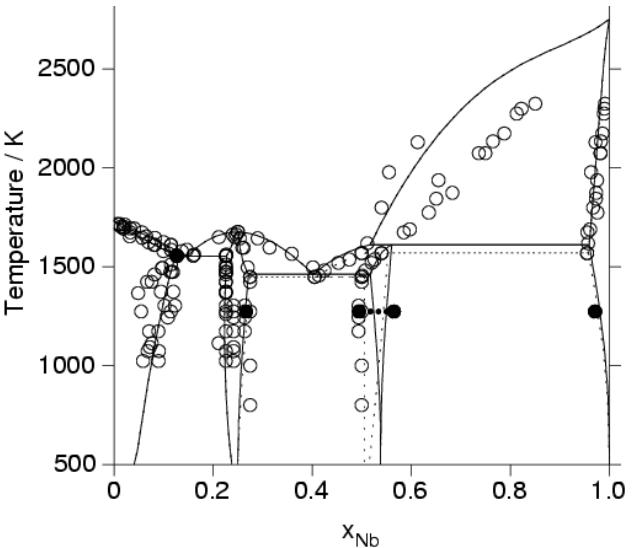
- VASP
- VASP + CVM
- VASP + CEF
- CEF without FP

$(Ni,Nb)_3\ (Ni,Nb)_{18}\ (Ni,Nb)_6\ (Ni,Nb)_6\ (Ni,Nb)_6$





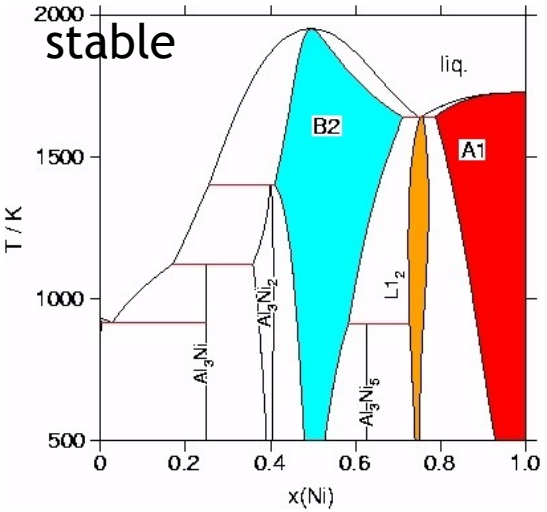


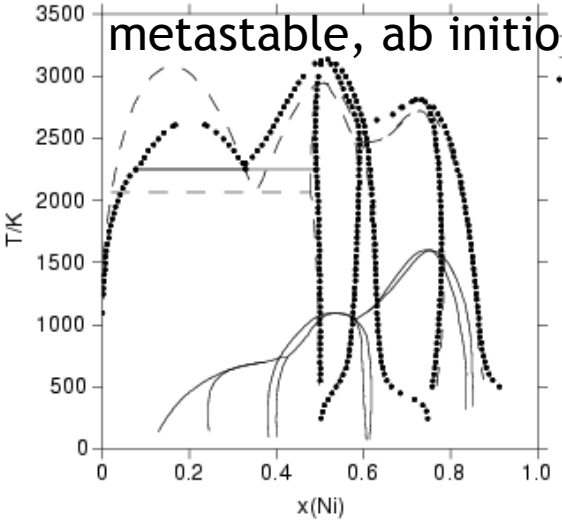


N. Dupin, S. Fries, J.M. Joubert, B. Sundman, M. Sluiter, Y. Kawazoe, A. Pasturel

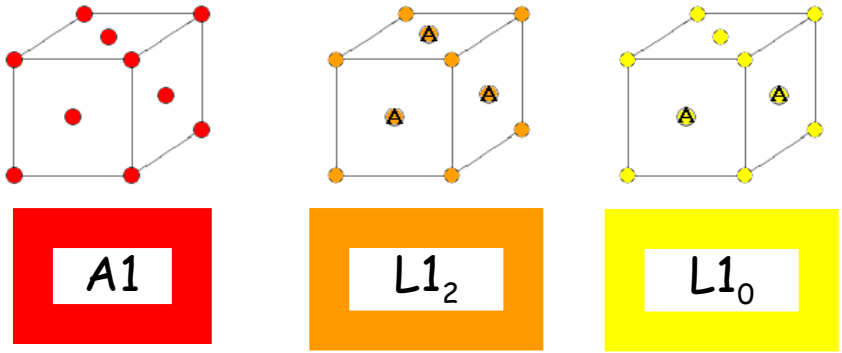
Utilisation de résultats ab initio

- topologie

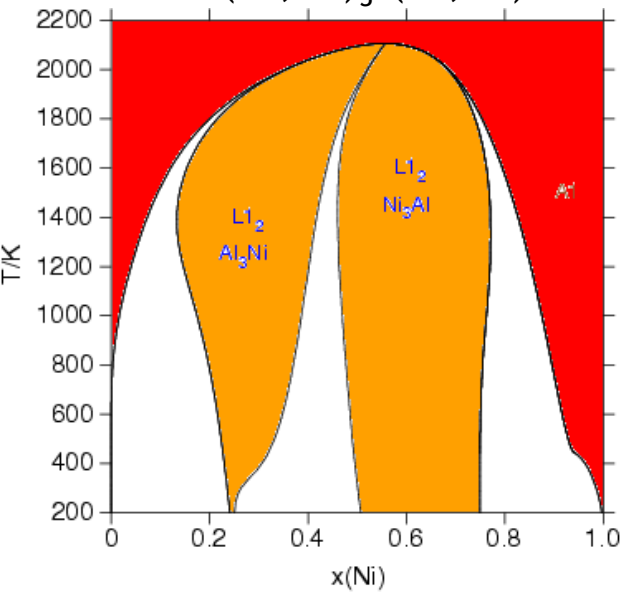




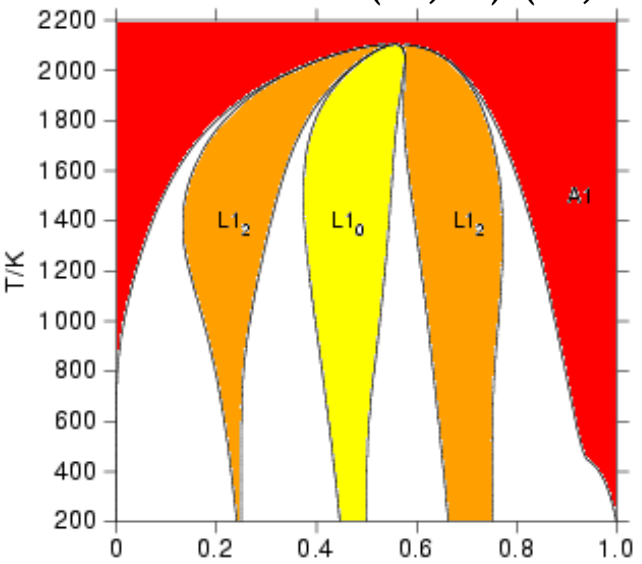
A. E. Carlsson, et J. M. Sanchez, Solid State Commun., **65**, (6), 527-530
C. Colinet, P. Hicter, et A. Pasturel, Phys. Rev. B, **45**, (4), 1571-1580
A. Pasturel, C. Colinet, A. T. Paxton, et M. van Schilfgaarde, J. Phys. Condens. Matter, **4**, (4), 942-959



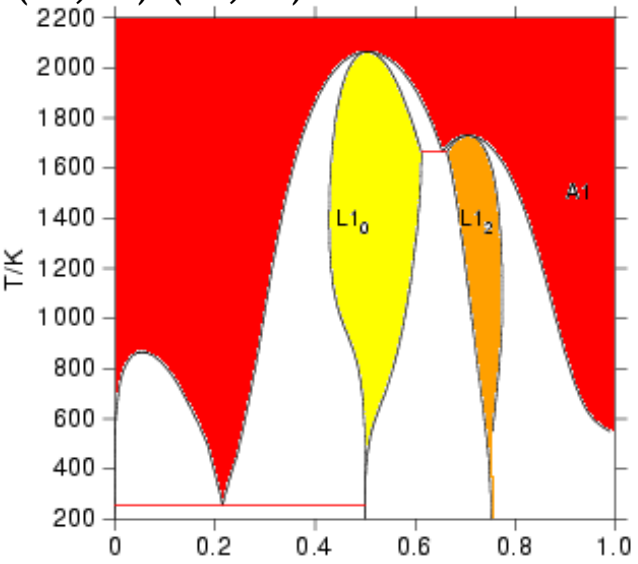
2SR : $(Al,Ni)_3$ (Al,Ni)



4SR : (Al,Ni) (Al,Ni) (Al,Ni) (Al,Ni)



without $L^{x(Ni)}_{Al,Ni:Al,Ni}$



with $L^{x(Ni)}_{Al,Ni:Al,Ni}$

Evaluation critique des données

Conduit

- à la définition de modèles

- à l'édition de fichiers ascii permettant la comparaison des données expérimentales et résultats théoriques avec le calcul sous forme

  . numérique fichiers pop

  . graphique fichiers exp

Evaluation critique des données

Conduit

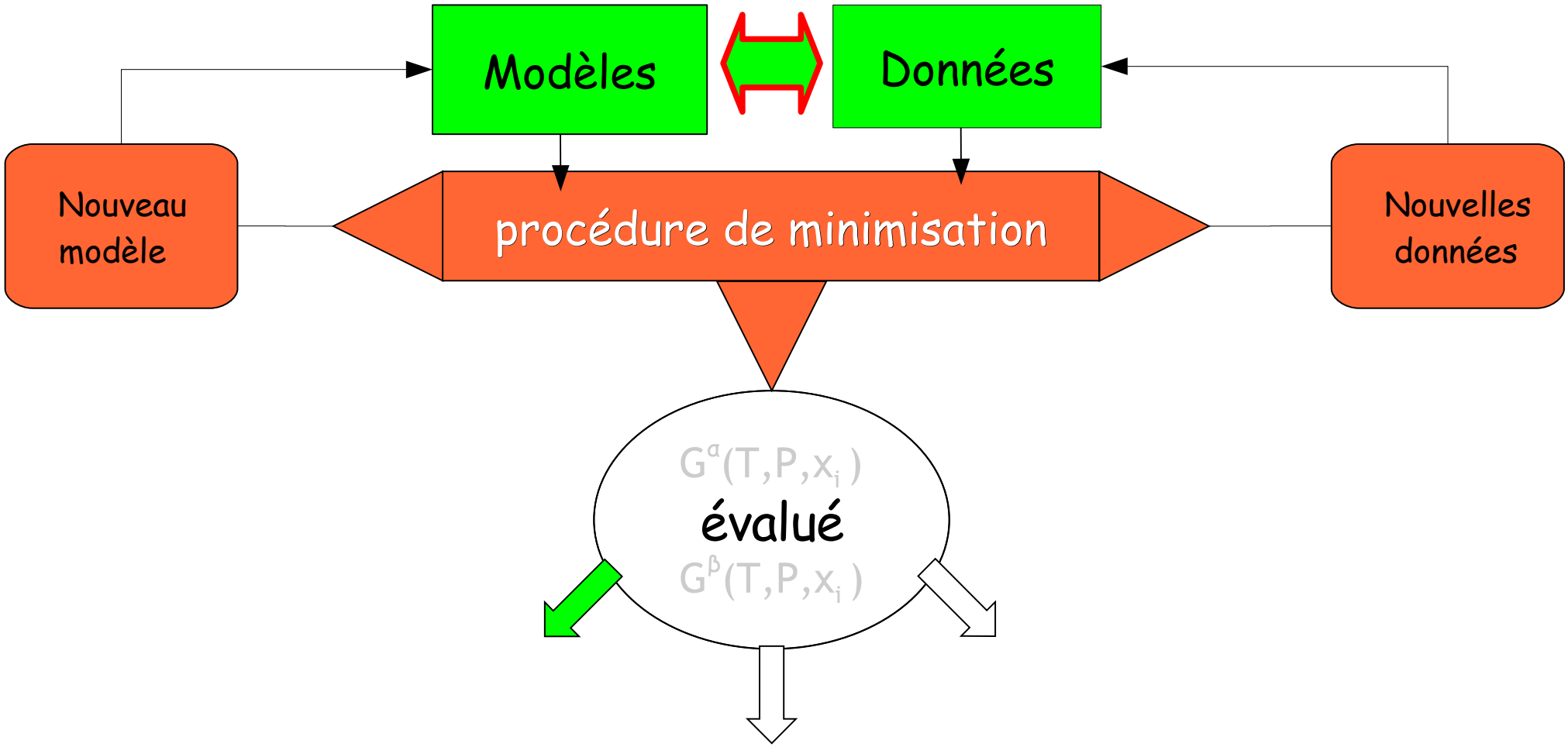
- à la définition de modèles

- à l'édition de fichiers ascii permettant la comparaison des données expérimentales et résultats théoriques avec le calcul sous forme

  . numérique fichiers pop

  . graphique fichiers exp

Evaluation thermodynamique



Evaluation critique des données

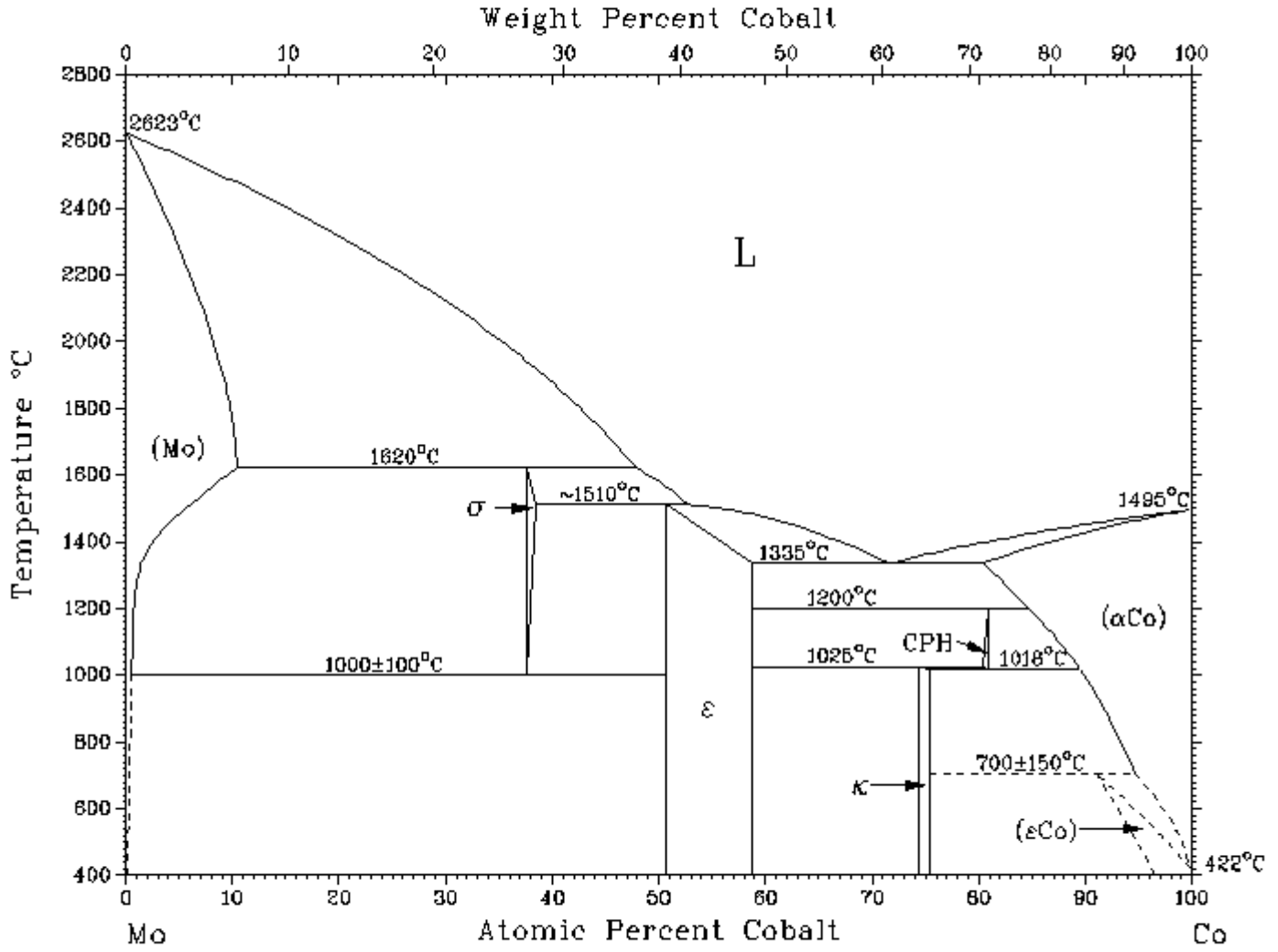
Définition des modèles

- un seul modèle pour la même phase

- à partir de la forme des courbes des propriétés thermo (H en forme de V, forte variation d'activité : ordre à courte distance dans le liquide, à longue distance dans une phase cristalline)

- utiliser la crystallographie pour définir les sous-réseaux, les possibles relations d'ordre entre phases

- utiliser si possible un modèle compatible avec les descriptions précédemment publiées pour la même phase


Weight Percent Cobalt
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
2800
2600
2400
2200
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
Temperature °C
2623°C
L
(Mo)
1620°C
σ
~1510°C
1495°C
1335°C
1200°C
(αCo)
CPH
1025°C
1018°C
1000±100°C
ε
700±150°C
κ
(εCo)
422°C
Mo
Atomic Percent Cobalt
Co

Evaluation critique des données

Conduit

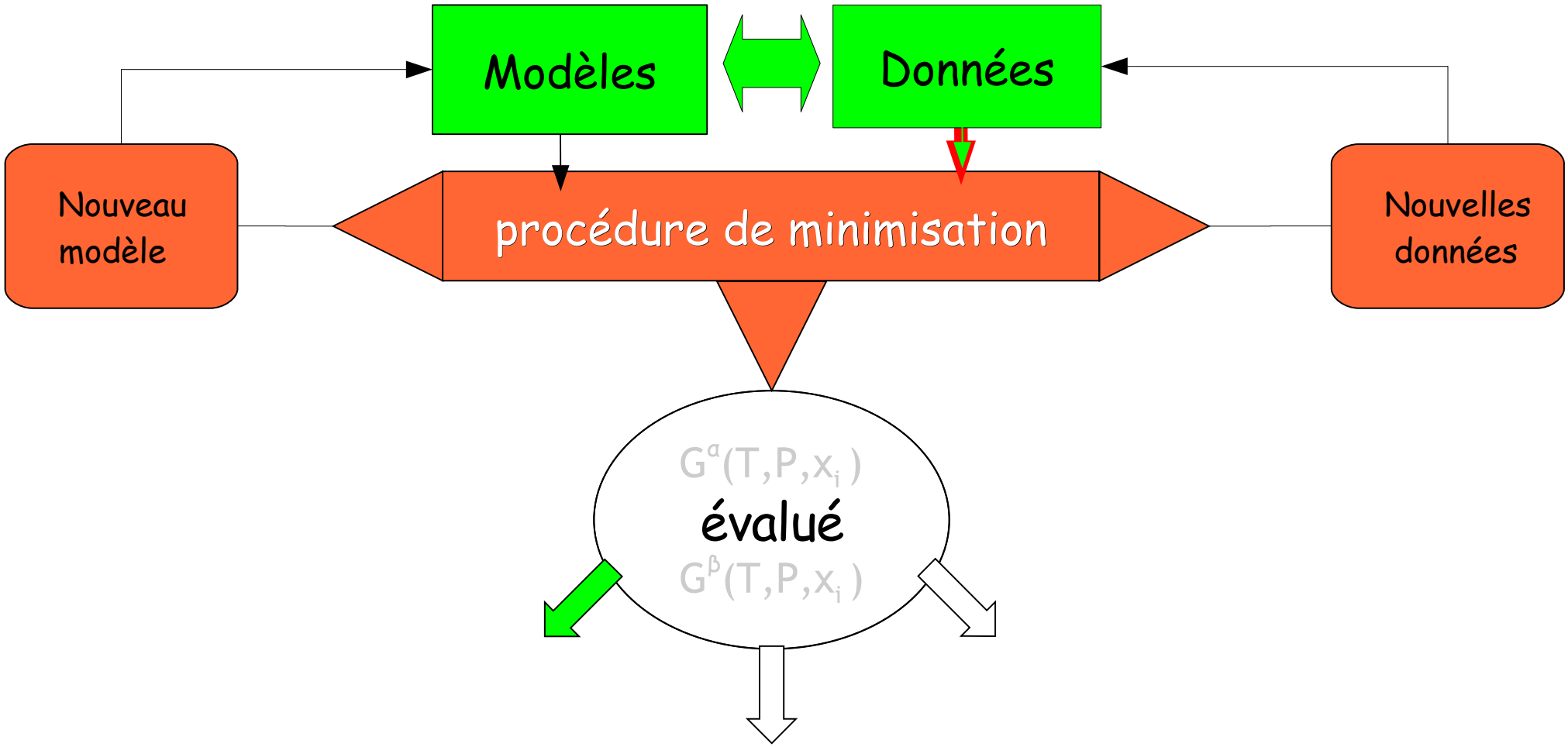
- à la définition de modèles

- à l'édition de fichiers ascii permettant la comparaison des données expérimentales et résultats théoriques avec le calcul sous forme

  . numérique fichiers pop

  . graphique fichiers exp

Evaluation thermodynamique



Evaluation critique des données

Conduit

- à la définition de modèles

- à l'édition de fichiers ascii permettant la comparaison des données expérimentales et résultats théoriques avec le calcul sous forme

. graphique	fichiers exp
. numérique	fichiers pop

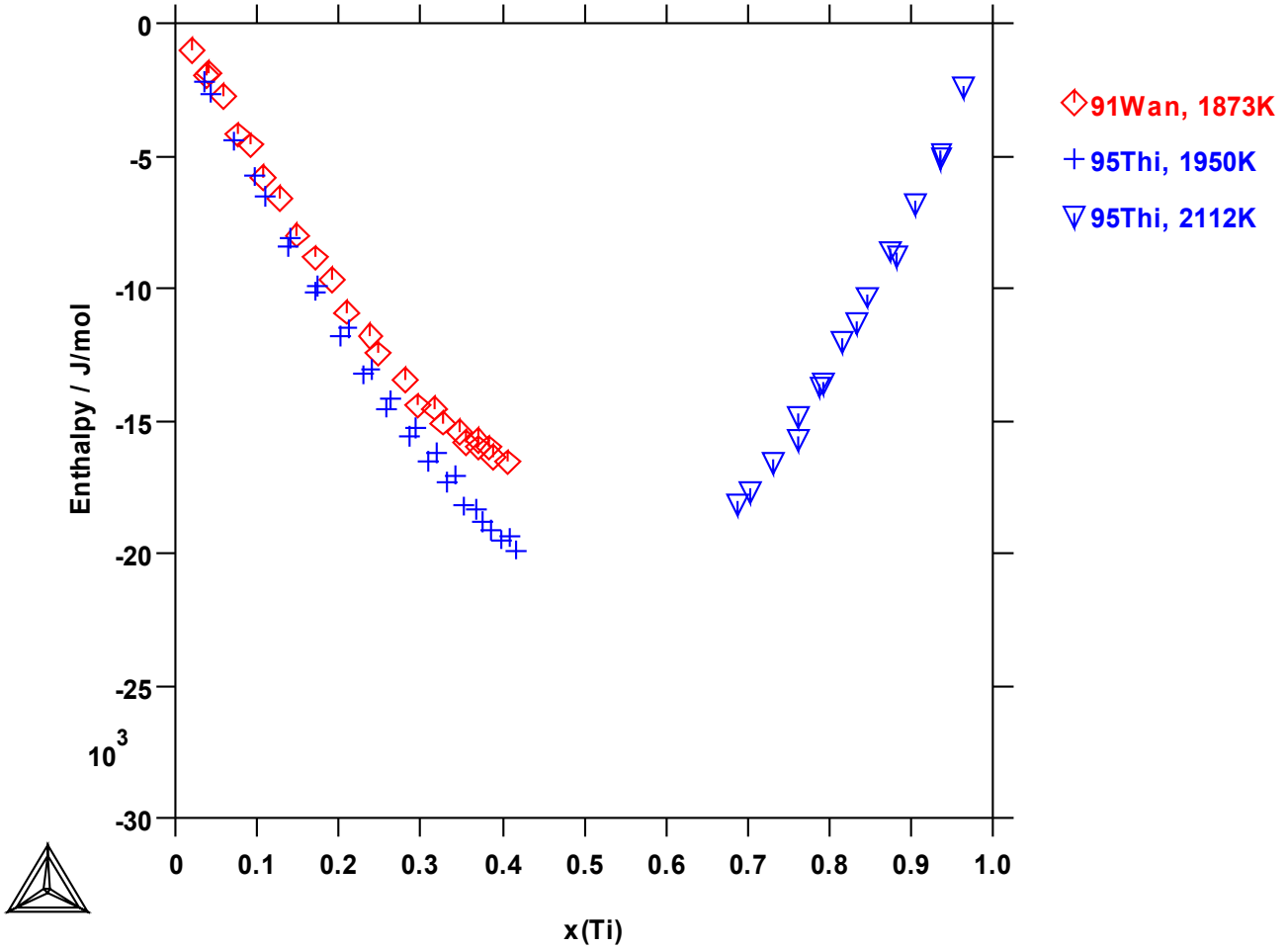
Edition de fichiers exp

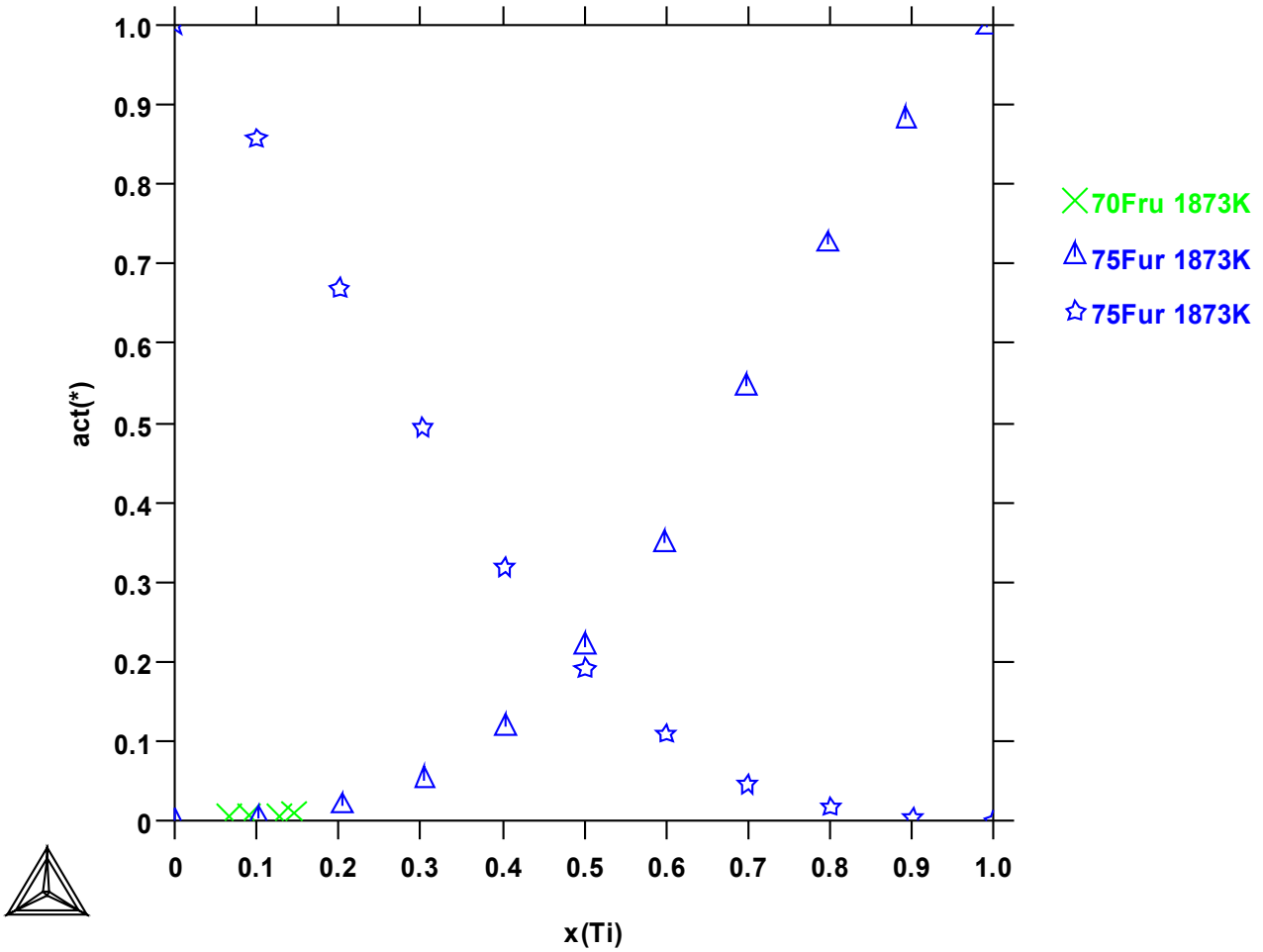
```
PROLOG 1
 XSCALE       0 1
 YSCALE       -30000 0
 XTYPE LINEAR
 YTYPE LINEAR
 XLENGTH       11.5000
 YLENGTH       11.5000
 TITLE  Experimental mixing enthalpy in the liquid Fe-Ti
 XTEXT  x(Ti)
 YTEXT  Enthalpy / J/mol
DATASET 1 mixing enthalpy in the liquid phase
ATTRIBUTE CENTER
CLIP OF
color 2
 1.1 .9  MANS3' 91Wan, 1873K
color 4
 1.1 .83 MANS6' 95Thi, 1950K
 1.1 .76 MANS5' 95Thi, 2112K
CLIP ON
CHAR 0.25
color 4
BLOCK X=C1; Y=C2;       GOC=C3,WAMS;
color 2
 1.9903e-02 -1.0117e+03 S3
```

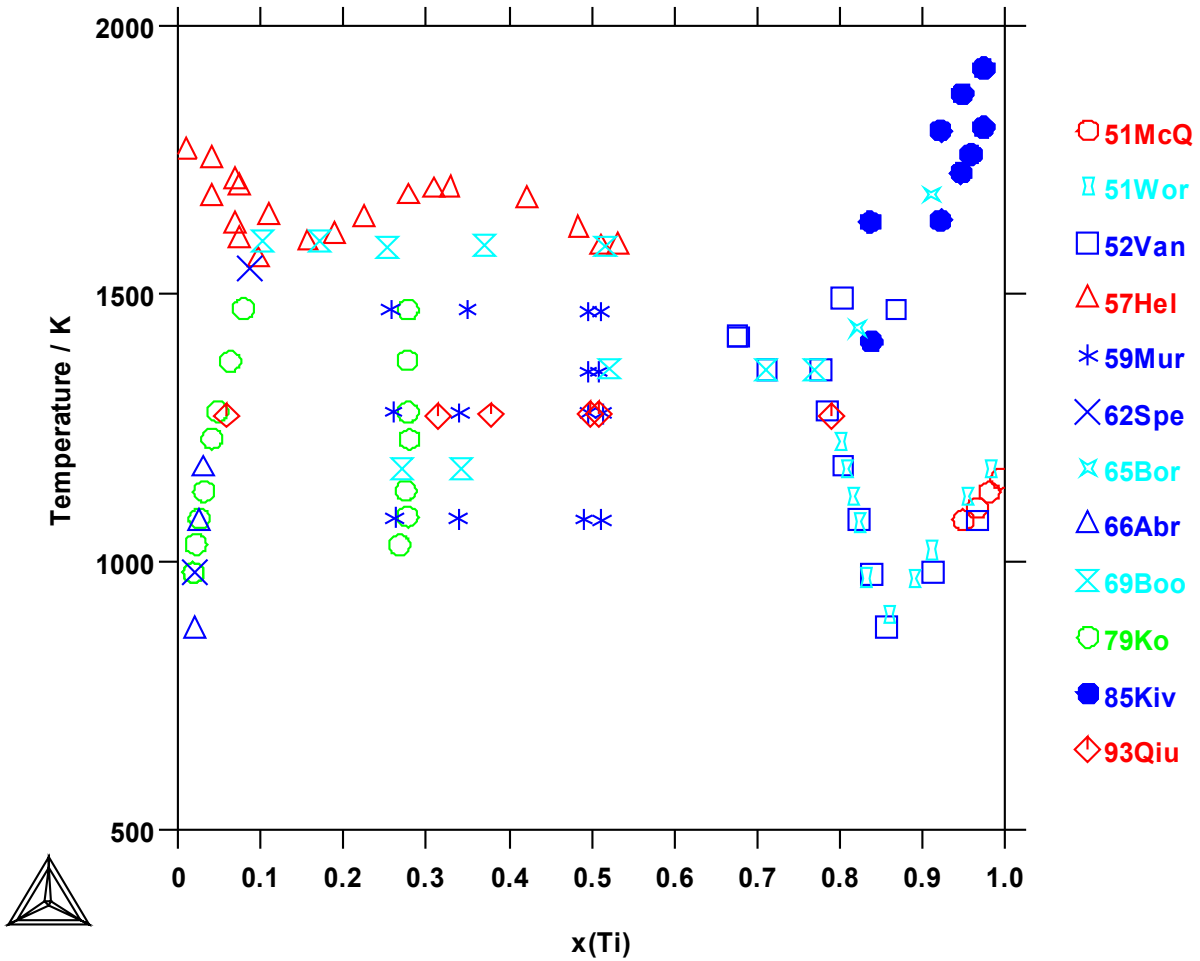
Extrait de DATAPLOT User's Guide & Examples p. 4

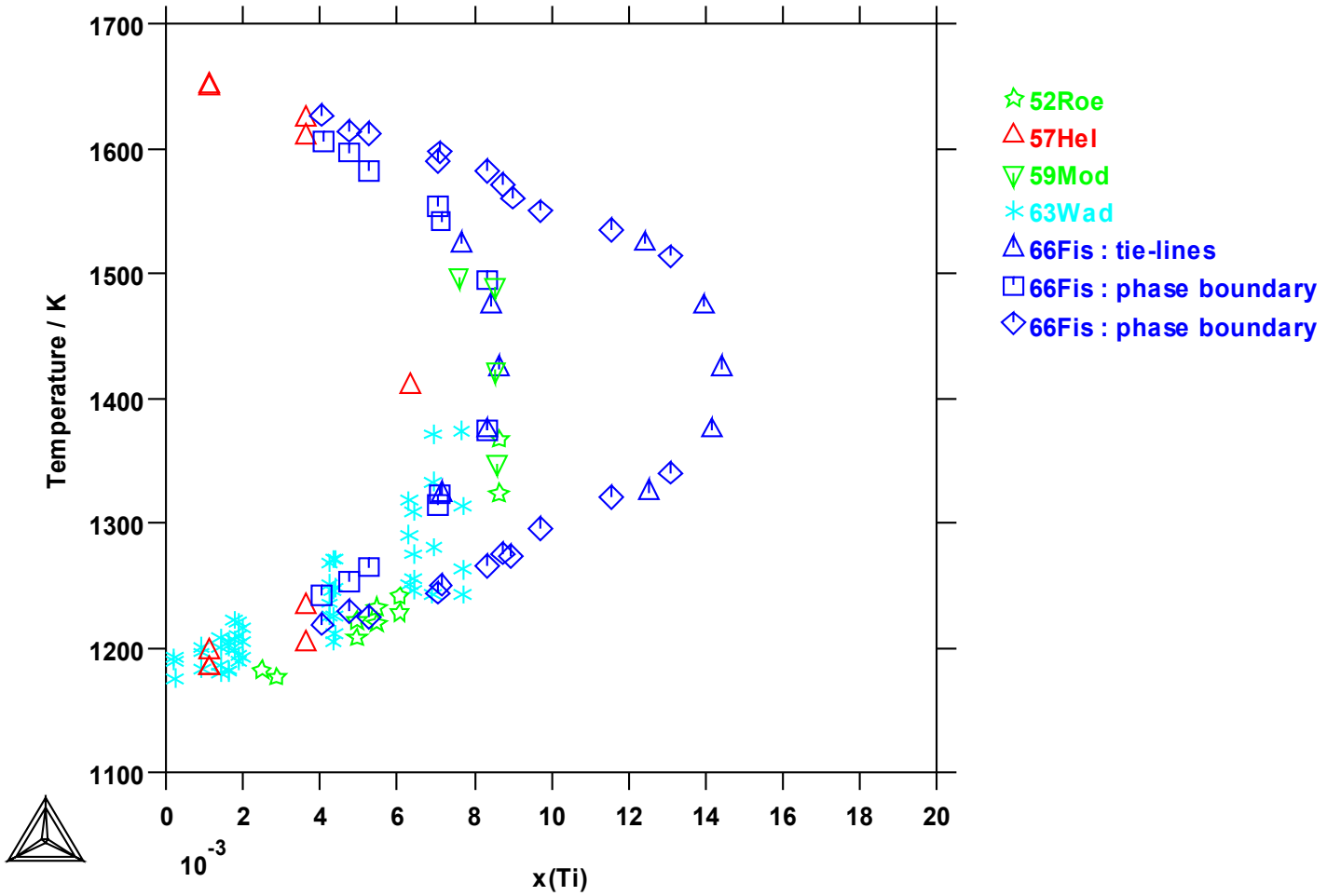
The GOC is a combination of the following characters:

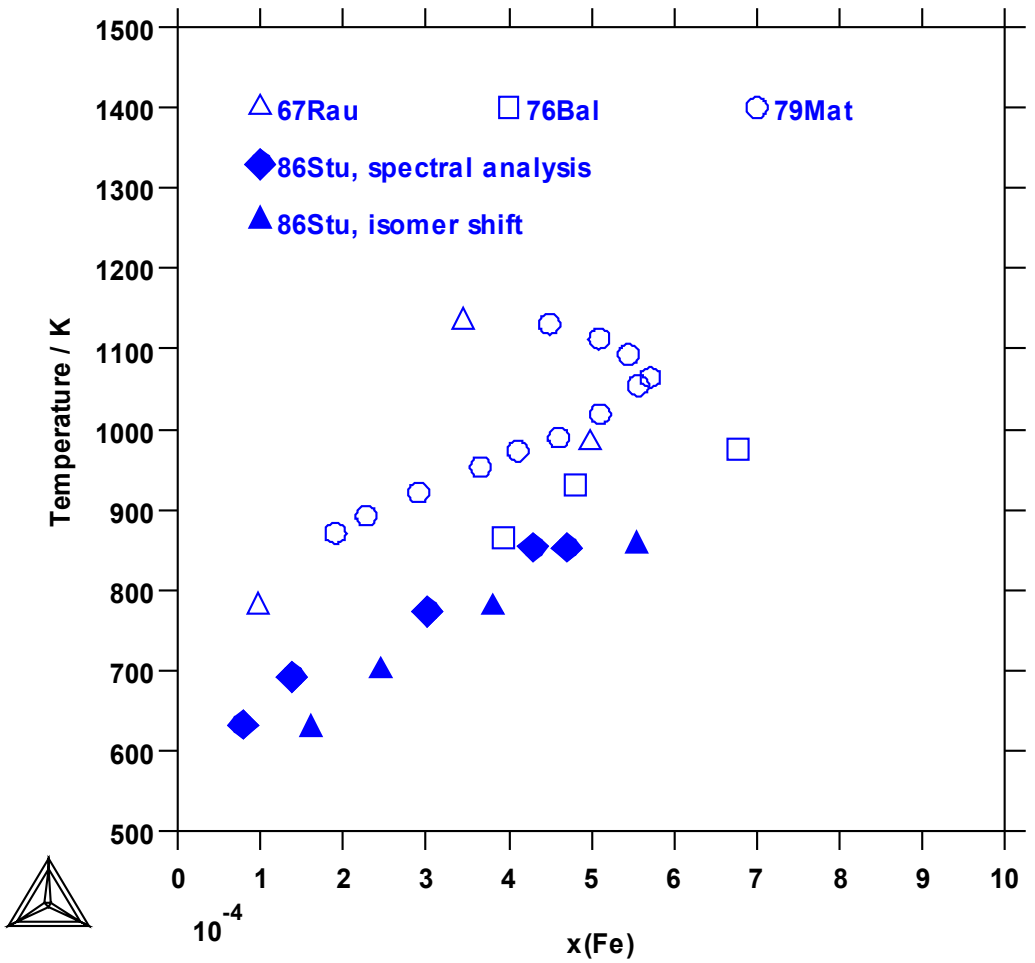
Character	*Meaning*
W, V or N	To use Word, Virtual or Normalized coordinates
A or R	To use Absolute or Relative values
M or D	To perform a Move or Draw operation
B	To apply "soft" splines on the line drawn between the coordinate pairs
S	To plot default symbol
S#	To change default symbol to No # and to plot it
'TEXT	To plot any text "TEXT" at the current position N.B. The ' command should be the last operation in a GOC code.

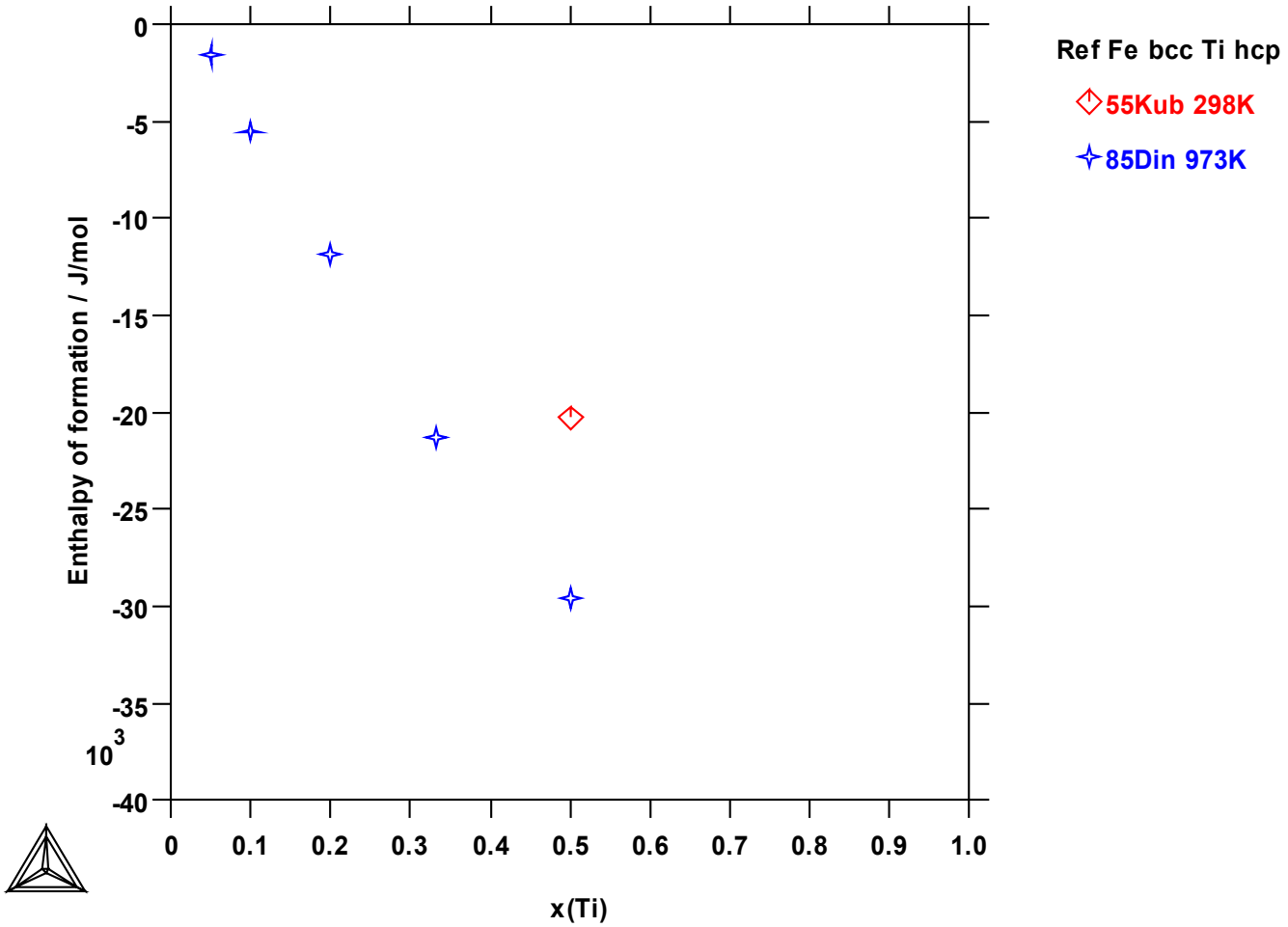

0
-5
-10
-15
-20
-25
-30
10^3
Enthalpy / J/mol
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
x(Ti)
91Wan, 1873K
95Thi, 1950K
95Thi, 2112K

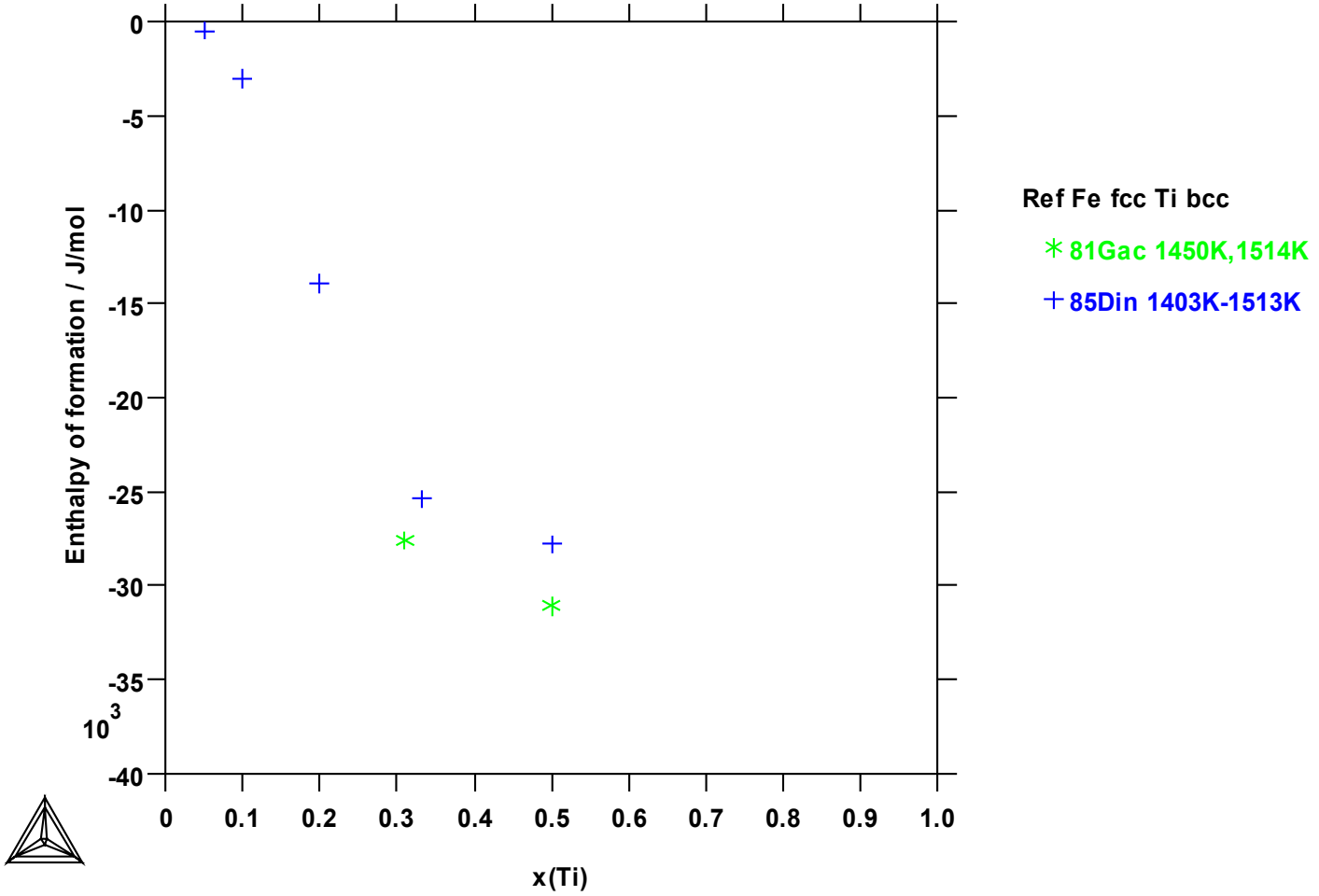

1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
act(*)
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
x(Ti)
70Fru 1873K
75Fur 1873K
75Fur 1873K

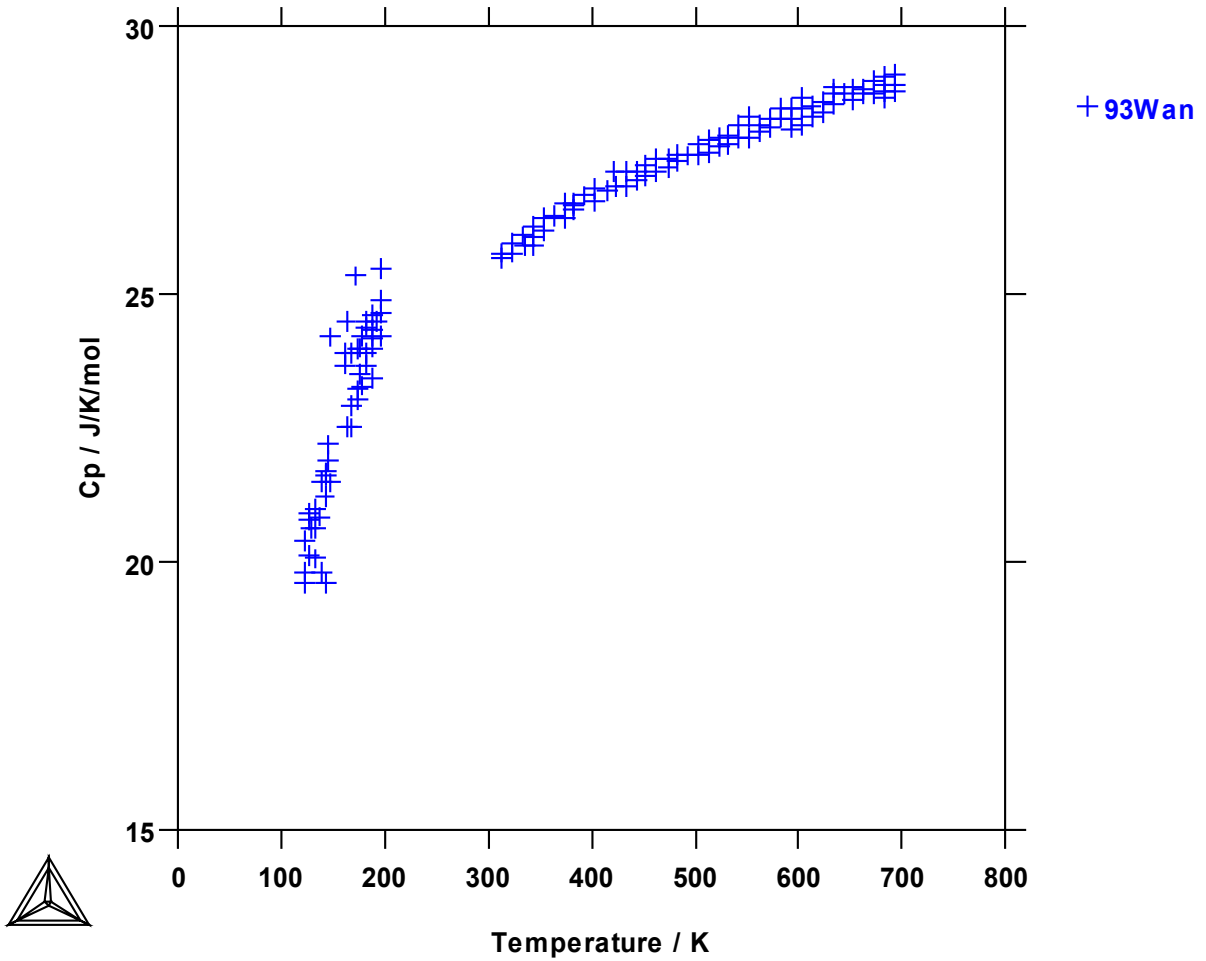

2000
1500
1000
500
Temperature / K
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
x(Ti)
51McQ
51Wor
52Van
57Hel
59Mur
62Spe
65Bor
66Abr
69Boo
79Ko
85Kiv
93Qiu

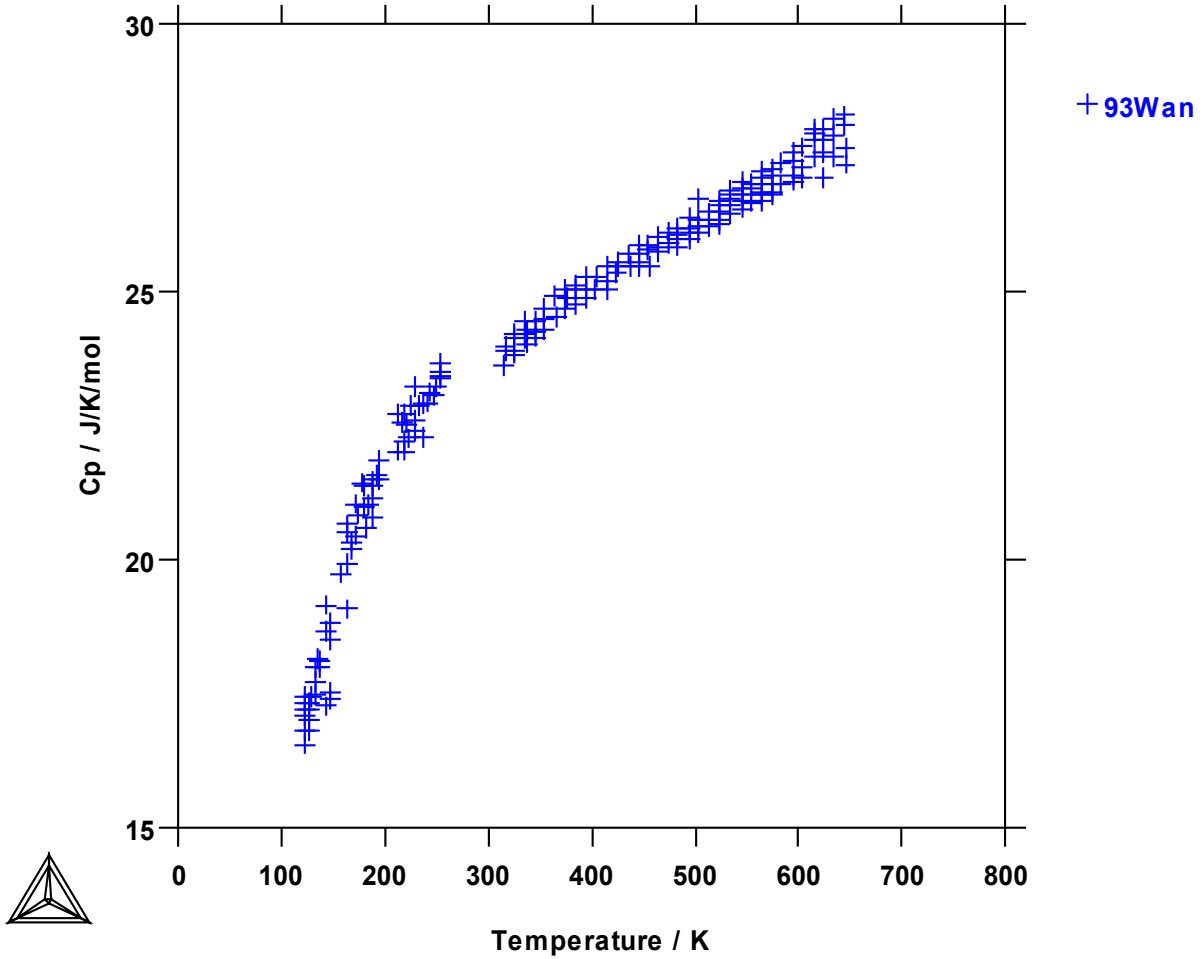

1700
1600
1500
1400
1300
1200
1100
Temperature / K
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
10-3
x(Ti)
52Roe
57Hel
59Mod
63Wad
66Fis : tie-lines
66Fis : phase boundary
66Fis : phase boundary


67Rau
76Bal
79Mat
86Stu, spectral analysis
86Stu, isomer shift
Temperature / K
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
10-4
x(Fe)


0
-5
-10
-15
-20
-25
-30
-35
-40
10^3
Enthalpy of formation / J/mol
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
x(Ti)
Ref Fe bcc Ti hcp
55Kub 298K
85Din 973K


0
-5
-10
-15
-20
-25
-30
-35
-40
10^3
Enthalpy of formation / J/mol
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
x(Ti)
Ref Fe fcc Ti bcc
81Gac 1450K,1514K
85Din 1403K-1513K


30
25
20
15
Cp / J/K/mol
0
100
200
300
400
500
600
700
800
Temperature / K
93Wan


30
25
20
15
0
100
200
300
400
500
600
700
800
Cp / J/K/mol
Temperature / K
93Wan

Extrait de DATAPLOT User's Guide & Examples p. 8

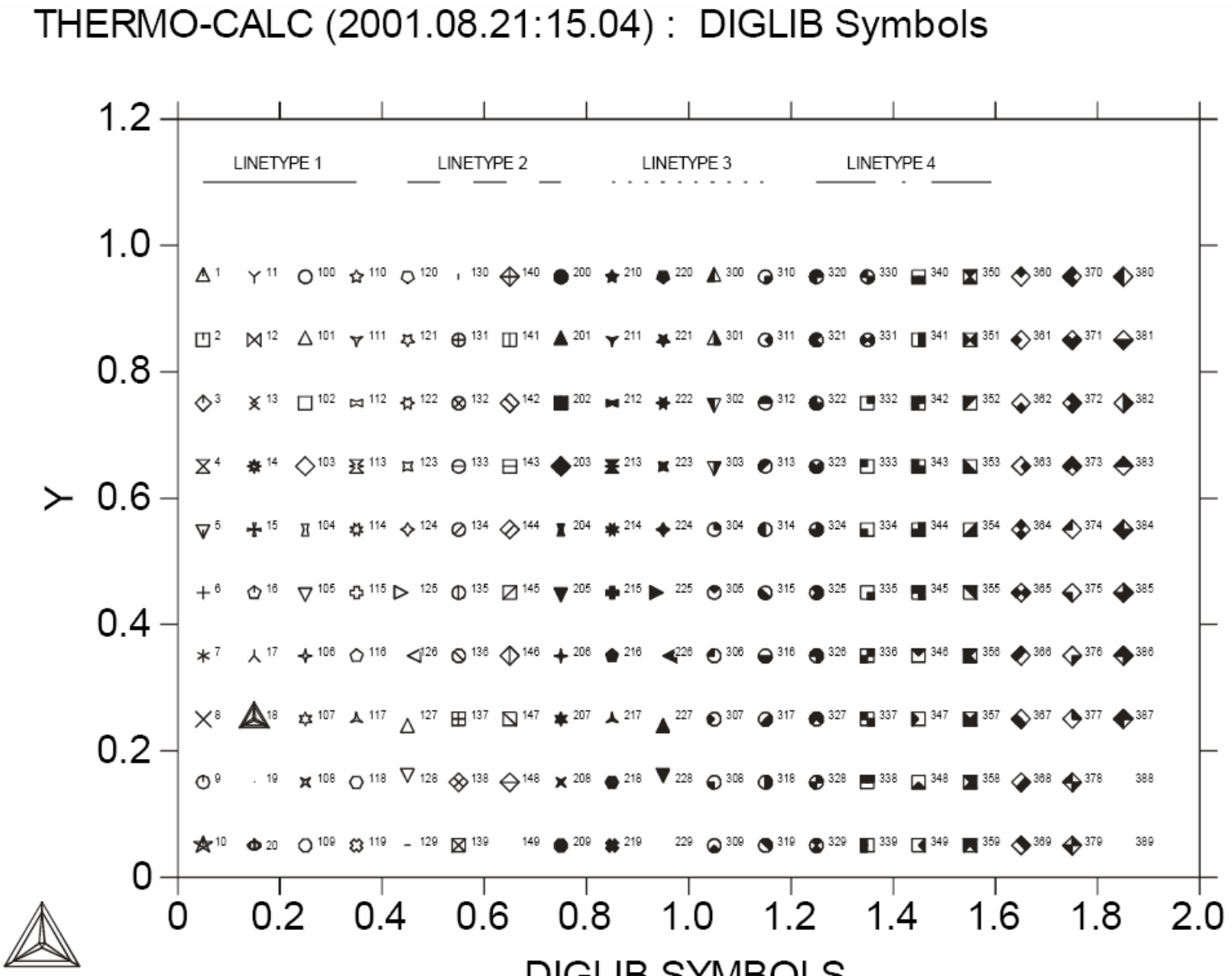


Figure 1c. Examples of All DIGLIB Symbols (in PostScript Format)

Extraits de DATAPLOT User's Guide & Examples p. 18,19

^RO**	Rotate the line ** degree counter-clockwise (−90≤**≤90)	^RO30

!C	Write the specified character (C = any character in UPPER or lower case) in the symbol font (*i.e.,* the font 29).	a!Db → **aΔb** a!db → **aδb**

The following codes need one string argument (that is ended by the sign $ or #) for formatting texts:

Code	***Operation***	***Example*** (Codes → **Result**)
^GR text $	Greek letters and symbols.	^GRA=b$ → A=β
^UP index $	Index up	B^Upa3$ → B^{a3}
^DO index $	Index down	D^DO5f$ → D_{5f}

Code	***Operation***	***Example*** (Codes → **Result**)
^DI index up $ index down $	Double index	B^DIab → B^{a}_{b}

Evaluation critique des données

Conduit

- à la définition de modèles

- à l'édition de fichiers ascii permettant la comparaison des données expérimentales et résultats théoriques avec le calcul sous forme

. graphique	fichiers exp
. numérique	fichiers pop

Extraits de TCCR User's Guide, State variables (p. 82)

MNEMONIC	*MEANING*
T	Temperature (in K)
N(H)	Total number of moles of the hydrogen component
X(FE)	Overall mole fraction of the FE component
W(AL2O3)	Mass fraction of the AL_2O_3 component
X(LIQUID,FE)	Mole fraction of the FE component in LIQUID phase
NP(BCC)	Mole number of the BCC phase
BP(BCC)	Mass (grams) of the BCC phase
MUR(C)	Chemical potential of the C component (wrt its defined reference state)
ACR(C)	Activity of the C component (wrt its defined reference state)
LNACR(C)	Natural logarithm of activity of the C component [lnACRC(C)=MUR(C)/RT]
HM	Total enthalpy per mole of components in the system (in J/mol)
HM(FCC)	Enthalpy per mole of components of the FCC phase (in J/mol)

Edition de fichier pop

Mesure d'enthalpie de mélange en phase liquide

```
CH_ST P LIQ=E 1
S_C    x(Ti)=.02 n=1 t=2000 p=1E5
S_REF FE LIQ,,,,
S_REF TI LIQ,,,,
EXPE HMR=-1000:50
```

Edition de fichier pop

Mesure d'activité en phase liquide

```
CH_ST P LIQ=E 1
S_C    x(Ti)=.02 n=1 t=2000 p=1E5
S_REF FE LIQ,,,,
S_REF TI LIQ,,,,
EXPE ACR(Ti)=6.4E-3:2e-3
```

Edition de fichier pop

Mesure d'enthalpie partielle en phase liquide

$$G = H - TS$$

$$H = G + TS$$

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S$$

$$H = G - T\frac{\partial G}{\partial T}$$

```
CH_ST P LIQ=E 1
S_C    x(Ti)=.01 n=1 t=2000 p=1E5
S_REF TI LIQ,,,,
E_SY V HTI=MUR(TI)-T*MUR(TI).T;
EXPE HTI=-60300:7600
```

– **MUR(TI).T**

= – dérivée du potentiel chimique / T

= entropie partielle

Edition de fichier pop

Mesure de température de liquidus (ATD)

```
CH_ST P LIQ=F 1
CH_ST p BCC_A2=E 1
S_C    x(Ti)=.1 n=1  p=1E5
EXPE T=1735:10
```

Plusieurs phases solides peuvent être introduites si la phase n'a pas été identifiée

CH_ST P BCC_A2, C14=E 1

Edition de fichier pop

Mesure de température de solidus (ATD)

```
CH_ST P LIQ=F 0
CH_ST p BCC_A2=E 1
S_C    x(Ti)=.1 n=1  p=1E5
EXPE T=1675:10
```

Plusieurs phases solides peuvent être introduites si la phase n'a pas été identifiée

CH_ST P BCC_A2, C14=E 1

Edition de fichier pop

Mesure de composition de liquidus (maintien isotherme, prélévement du liquide)

```
CH_ST P LIQ,BCC_A2=E 1
S_C    x(Ti)=.05 n=1 T=1720 p=1E5
EXPE x(liq,Ti)=0.105:0.001
```

Plusieurs phases solides peuvent être introduites si la phase n'a pas été identifiée

CH_ST P LIQ,BCC_A2,C14=E 1

Edition de fichier pop

Mesure de composition du solidus (maintien isotherme, trempe, mesure de la composition des dendrites)

```
CH_ST P LIQ,BCC_A2=E 1
S_C    x(Ti)=.05 n=1 T=1720 p=1E5
EXPE x(BCC_A2,Ti)=0.075:0.002
```

La phase formée est le plus souvent identifiée. On peut même faire un test s'il y a compétition avec une autre phase

```
CH_ST  P FCC_A1=D
EXPE DGM(FCC_A1)<-1e-5:1e-7
```

Utilisable dans de nombreux cas pour rendre compte de résultats qualitatifs.

Edition de fichier pop

Mesure de composition du solidus (trempe au liquidus, mesure de la composition du coeur des dendrites)

```
CH_ST P LIQ=F 1
CH_ST P BCC_A2=E 1
S_C    x(Ti)=.05 n=1 p=1E5
EXPE x(BCC_A2,Ti)=0.073:0.005
```

Attention la première phase formée peut ne pas être la phase la plus stable au liquidus pour cette composition.

Edition de fichier pop

Mesure de conodes en phase solide

```
CH_ST P BCC_A2,C14=E 1
S_C    x(Ti)=.15 t=1200 n=1 p=1E5
EXPE x(BCC_A2,Ti)=0.023:0.002
EXPE x(C14,Ti)=0.331:0.001
```

Edition de fichier pop

Mesure de conodes en phase solide dans un ternaire

```
CH_ST P BCC_A2,C14=E 1
S_C   x(Ti)=.15 x(al)=.02 t=1200 n=1 p=1E5
EXPE x(BCC_A2,Ti)=0.023:0.002
EXPE x(C14,Ti)=0.331:0.001
EXPE x(BCC_A2,Al)=0.035:0.005
EXPE x(C14,Al)=0.007:0.003
EXPE x(BCC_A2,Fe)=0.972:0.003
EXPE x(C14,Fe)=0.662:0.002
```

Si les mesures rapportées sont mesurées sur des couples de diffusion, la composition globale n'est pas connue. D'autres approches doivent être mises en oeuvre.

Edition de fichier pop

Mesure de conodes sur couple de diffusion ternaire

On peut prendre comme composition globale la moyenne sur deux éléments entre les deux phases

```
CH_ST P BCC_A2,C14=E 1
S_C   x(Ti)=.177 x(al)=.021 t=1200 n=1 p=1E5
EXPE x(BCC_A2,Ti)=0.023:0.002
EXPE x(C14,Ti)=0.331:0.001
EXPE x(BCC_A2,Al)=0.035:0.005
EXPE x(C14,Al)=0.007:0.003
EXPE x(BCC_A2,Fe)=0.972:0.003
EXPE x(C14,Fe)=0.662:0.002
```

Edition de fichier pop

Mesure de conodes sur couple de diffusion ternaire

On peut prendre comme condition une des compositions mesurées et imposer la présence des deux phases

```
CH_ST P BCC_A2,C14=F 1
S_C   x(BCC_A2,Ti)=.023 t=1200  p=1E5
EXPE x(BCC_A2,Ti)=0.023:0.002
EXPE x(C14,Ti)=0.331:0.001
EXPE x(BCC_A2,Al)=0.035:0.005
EXPE x(C14,Al)=0.007:0.003
EXPE x(BCC_A2,Fe)=0.972:0.003
EXPE x(C14,Fe)=0.662:0.002
```

Beaucoup moins robuste que la solution précédente. Si la composition donnée dans les conditions n'est pas en équilibre avec l'autre phase, l'équilibre ne sera pas calculé.

Edition de fichier pop

Mesure de limite de domaine monophasé (RX, résistivité, ...)
dans un binaire

```
CH_ST P BCC_A2=F 1
CH_ST P C14=E 1
S_C    t=1200 n=1 p=1E5
EXPE x(BCC_A2,Ti)=0.023:0.002
```

Attention, la phase bcc peut "sauter" de l'autre côté de la C14. Il vaut mieux ajouter

S_S_V Y(BCC_A2,TI)=0.023
S_S_V Y(BCC_A2,FE)=0.977

Edition de fichier pop

Limite de phase approximative (métallographie, RX)

```
CH_ST P BCC_A2,C14=E 1
S_C    t=1100  x(Ti)=.02 n=1 p=1E5
EXPE dgm(C14)<-1e-5:1e-7
```

La présence d'une phase est parfois difficile à trouver lorsqu'elle est présente en très faible quantité.
On peut plutôt tester celle-ci par
EXPE NP(C14)<.01:.001

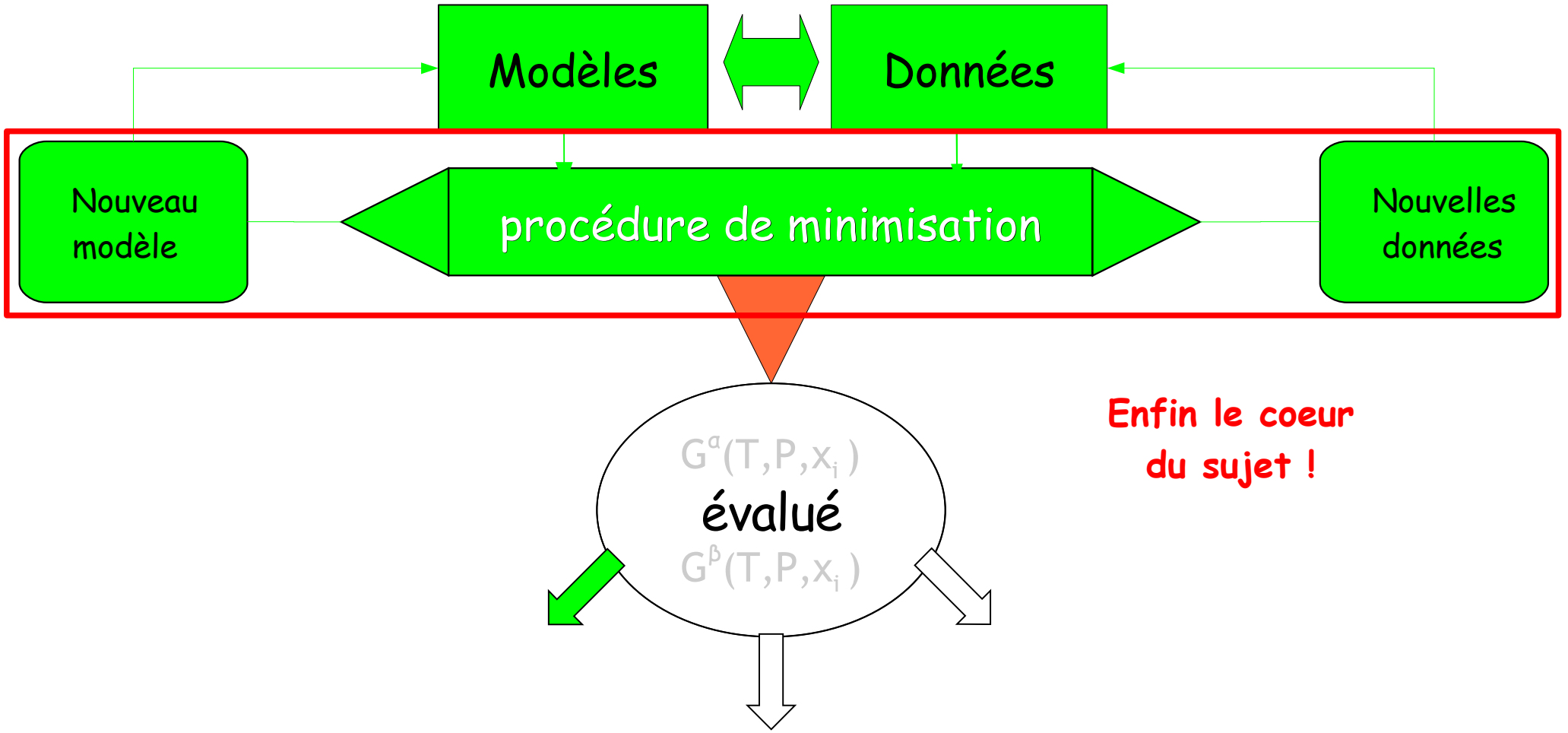
Edition de fichier pop

Mesure d'enthalpie de fusion

```
C-N-E 1,1
CH_ST P LIQ=F 0
CH_ST P C14=E 1
S_C    x(Ti)=.33 n=1 p=1E5
E-SY V HSOL=HM;

C-N-E 2,1
CH_ST P LIQ=F 1
CH_ST P C14=E 1
S_C    x(Ti)=.33 n=1 p=1E5
E-SY V DHFUS=HM-HSOL;
EXPE DHFUS= 20000:2000
```

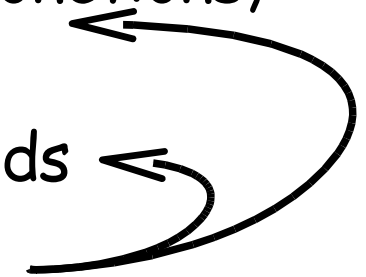
Evaluation thermodynamique



Enfin le coeur du sujet !

PARROT

- Entrer la description initiale (éléments, phases, fonctions, paramètres, valeurs initiales des variables)
- Calculer les équilibres, définir incertitudes et poids
- Optimiser
- Comparaison exhaustive avec les données expérimentales
- Vérification des équilibres métastables
- Arrondir



Les commandes de PARROT

```
PARROT:?
 AMEND_PARAMETER              LIST_ALL_VARIABLES          REINITIATE
 BACK                         LIST_CONDITIONS             RESCALE_VARIABLES
 COMPILE_EXPERIMENTS          LIST_PARAMETER              SAVE_PARROT_WORKSPACES
 CONTINUE_OPTIMIZATION        LIST_PHASE_DATA             SET_ALTERNATE_MODE
 CREATE_NEW_STORE_FILE        LIST_RESULT                 SET_FIX_VARIABLE
 EDIT_EXPERIMENTS             LIST_STORE_FILE             SET_INTERACTIVE
 ENTER_PARAMETER              LIST_SYMBOL_IN_GES          SET_OPTIMIZING_CONDITI
 EXIT                         MACRO_FILE_OPEN             SET_OPTIMIZING_VARIABL
 GOTO_MODULE                  OPTIMIZE_VARIABLES          SET_OUTPUT_LEVELS
 HELP                         READ_PARROT_WORKSPACES      SET_SCALED_VARIABLE
 INFORMATION                  RECOVER_VARIABLES           SET_STORE_FILE
```

En vert, les commandes générales, communes à plusieurs modules.

En bleu, les commandes communes avec le module GES.

En rouge, les commandes importantes propre à PARROT.

Les commandes de ED_EXP

```
ED_EXP:?
 BACK                        IMPORT                      SET_ALTERNATE_CONDITI
 CHANGE_STATUS               INFORMATION                 SET_CONDITION
 COMMENT                     LABEL_DATA                  SET_MINIMIZATION_OPTI
 COMPUTE_ALL_EQUILIBRIA      LIST_ALL_EQUILIBRIA         SET_NUMERICAL_LIMITS
 COMPUTE_EQUILIBRIUM         LIST_CONDITIONS             SET_REFERENCE_STATE
 CREATE_NEW_EQUILIBRIUM      LIST_EQUILIBRIUM            SET_START_CONSTITUTIO
 DEFINE_COMPONENTS           LIST_STATUS                 SET_START_VALUE
 DELETE_SYMBOL               LIST_SYMBOLS                SET_WEIGHT
 ENTER_SYMBOL                MAKE_POP_FILE               SHOW_VALUE
 EVALUATE_FUNCTIONS          READ_WORKSPACES             SPECIAL_OPTIONS
 EXPERIMENT                  REINITIATE_MODULE           STORE_ALL_WEIGHTS
 EXPORT                      RESTORE_ALL_WEIGHTS         TABLE_HEAD
 FLUSH_BUFFER                SAVE_WORKSPACES             TRANSFER_START_VALUES
 GRAPHICS_PLOT               SELECT_EQUILIBRIUM
 HELP                        SET_ALL_START_VALUES
```

En vert, les commandes générales, communes à plusieurs modules.

En bleu, les commandes communes avec le module POLY3.

En rouge, les commandes importantes propre à ED_EXP.

Exemple Fe-Ti

Plusieurs étapes

- la phase liquide seule
  c_n_s_f, s_o_v, c_e, e_e, op, l_a_v, l_r, res
  c_n_e, expe, label, se_w

- solutions solides et composés stoechiométriques

- C14 non-stoechiométrique

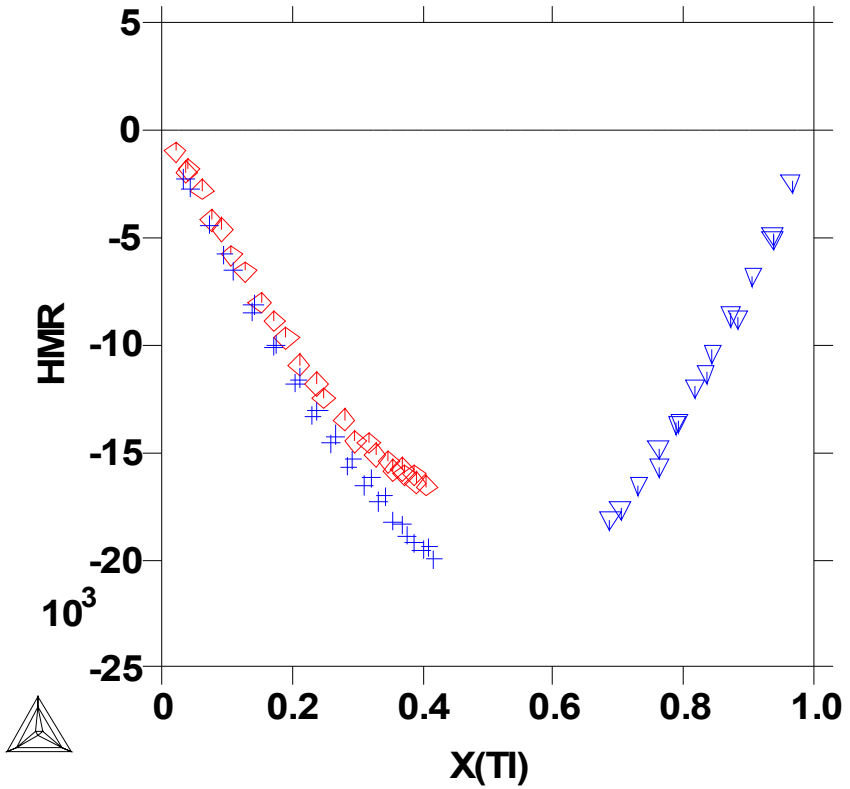
- B2 phase ordonnée de A2

Entrer la description initiale

```
set_log FeTi-liq-run

go d
sw U FeTi-PURE
def_sy fe ti
get

go pa
?
c_n_s_f feti-0
mac hliq
b
b
e_pa l(liq,fe,ti;0) 298.15
V1; ,, N
s_o_v 1 -88000
mac hliq
b
b
e-e
?
```



Pourquoi -88000 ?

$$G^{(ex)} = x(Ti)\,x(Fe)\,L(LIQ, FE, TI; 0)$$

$$At\ x(Ti) = 1/2,$$
$$G^{(ex)} = 1/4\ L(LIQ, FE, TI; 0)$$

$$\Rightarrow L(LIQ, FE, TI; 0) \approx 4(-22000)$$

Premiers pas dans ed_exp

```
c_n_e
1
1
l_st,,
ch_st p liq=e 1
s_c n=1 p=1E5 t=2000 x(ti)=.2

c_e
l_e,,,,
s_ref fe liq,,,,,,
s_ref ti liq,,,,,
expe hmr=-15000:500
c_e
l_e,,,,
make feti-liq-0
b
```

Plus pratique, fichier POP

```
C_N_E 1,1
CH_ST P LIQUID=E 1
S-C N=1 P=1E5 t=2000
S-C X(TI)=.2
S_REF FE LIQ,,,,,
S_REF TI LIQ,,,,,
EXPE HMR=-15000:500
```

permettant l'utilisation de tables

```
TABLE_HEAD 1
C_N_E @@,1
CH_ST P LIQUID=E 1
S-C N=1 P=1E5 t=2000
S-C X(TI)=@1
S_REF FE LIQ,,,,,
S_REF TI LIQ,,,,,
EXPE HMR=@2:5%
TABLE_VAL
$ x(Ti)  HMR
  .2    -15000
        ...
TABLE_END
```

Premier fichier POP

feti-liq.pop

à partir des fichiers

hliq.exp

aliq.exp

```
C_N_E 1,1
CH_ST P LIQUID=E 1
S-C N=1 P=1E5 t=2000
S-C X(TI)=.2
S_REF FE LIQ,,,,,
S_REF TI LIQ,,,,,
EXPE HMR=-15000:500
```

Calculer les équilibres

```
c_e feti-liq,,,,,,
e_e
rea 1
sel 1
c_a
sa
b
```

```
TABLE_HEAD 1
C_N_E @@,1
CH_ST P LIQUID=E 1
S-C N=1 P=1E5 t=2000
S-C X(TI)=@1
S_REF FE LIQ,,,,,
S_REF TI LIQ,,,,,
EXPE HMR=@2:5%
TABLE_VAL
$ x(Ti)  HMR
  .2    -15000
        ...
TABLE_END
```

Ajouter des commentaires

COMMENT 68Aum...

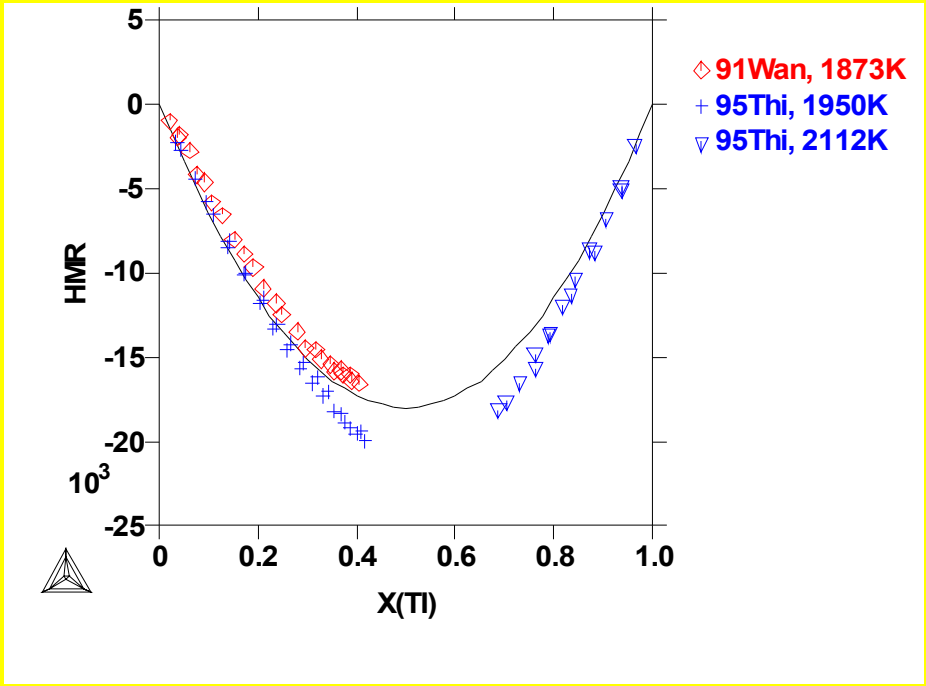
$ blabla

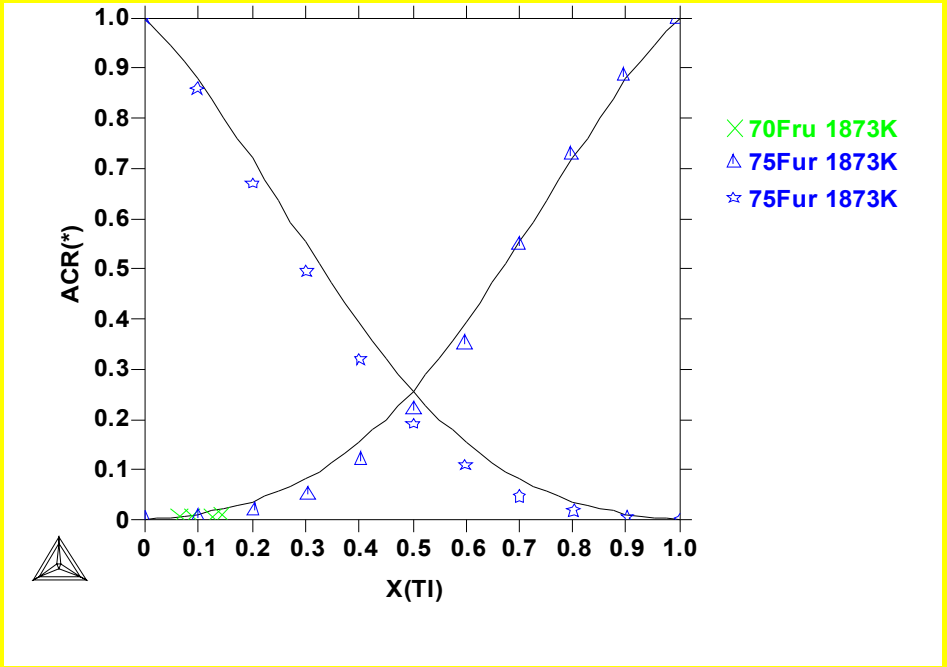
Terminer par

SAVE

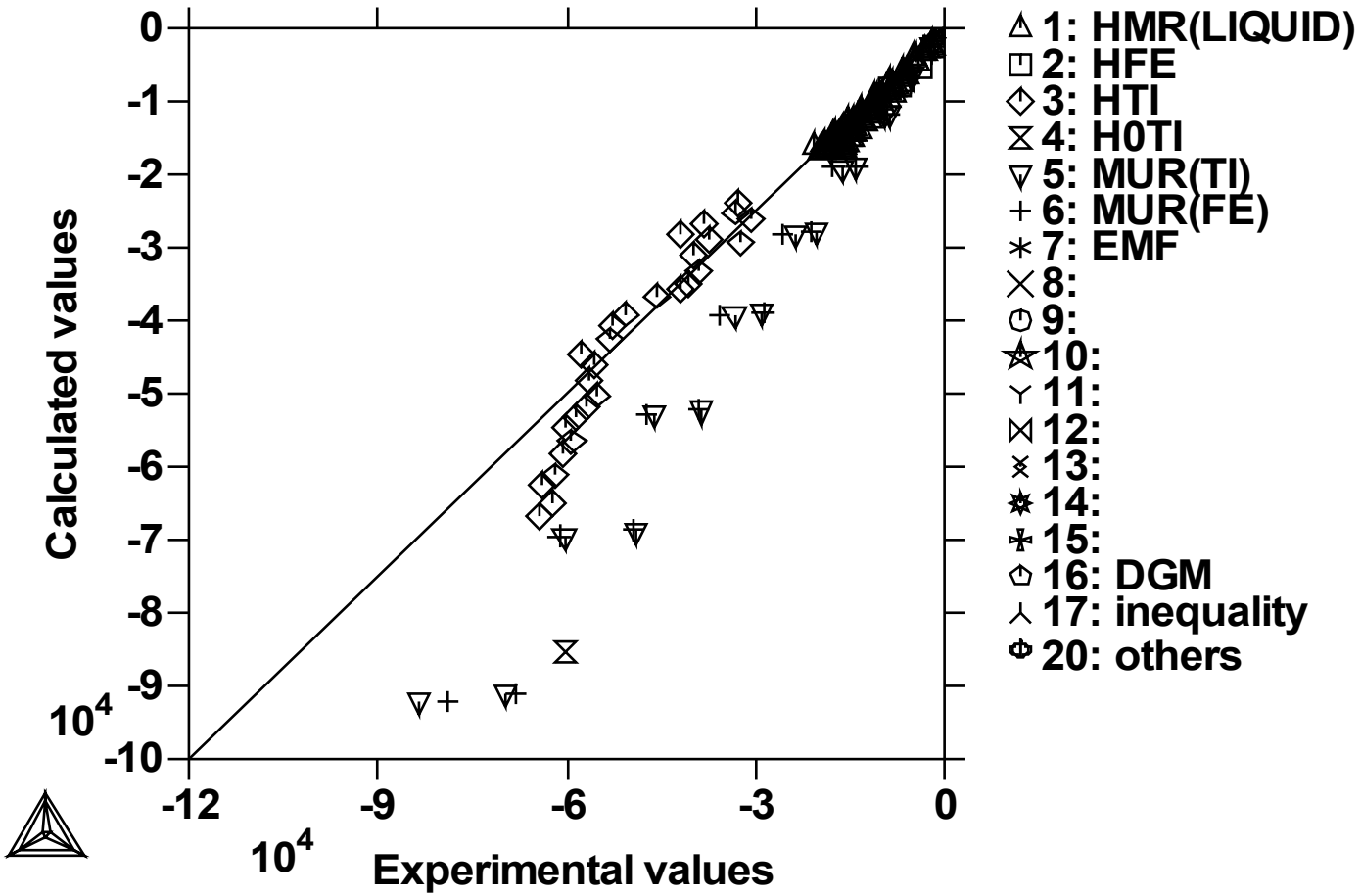
Première optimisation

```
c_e feti-liq,,,,,,
e_e
rea 1
sel 1
c_a
sa
b
op 0
l_r,,,,,
l_a_v,,,,
op 100
l_a_v,,,,
res
op 100
l_a_v,,,,
ma Hliq
b
b
ma aliq
b
b
l_r G feti-liq
```





THERMO-CALC (2008.03.05:20.05) : From PARROT optimization



2008-03-05 20:05:07.75 output by user Nath from ASUS-F3SC-NATH

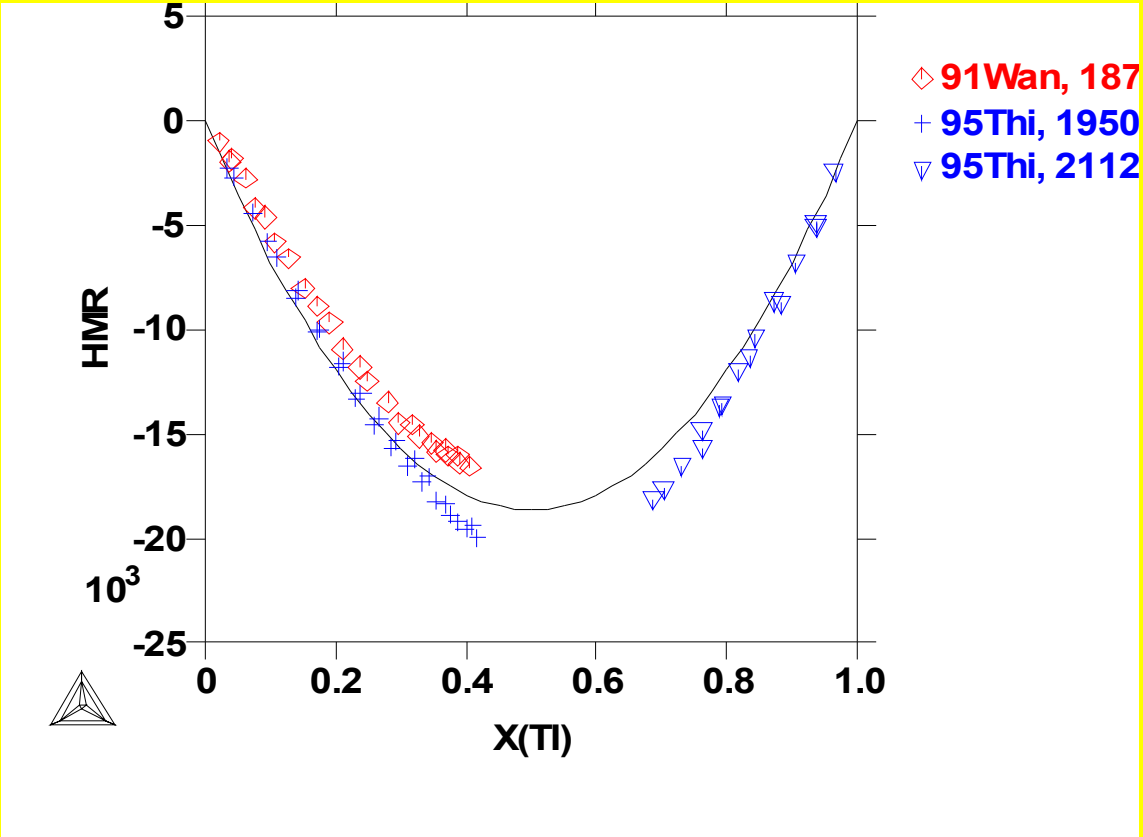
Modification des poids

Editer feti_liq.pop -> feti_liq_label.pop

```
TABLE_HEAD 1
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 1
SET_CONDITION
T=1960:5,P=P0,X(LIQUID,TI)=@1
SET_REFERENCE_STATE FE LIQUID,,,,
SET_REFERENCE_STATE TI LIQUID,,,,
EXPERIMENT HMR(LIQUID)=@2:10%
LABEL ABAT
TABLE_VALUES
$ XTi          Hm(J/mol)
$ [84Bat], Digitized, 1:24 values
$ X(Ti)   HMR(LIQ)
$0.02     -2799
```

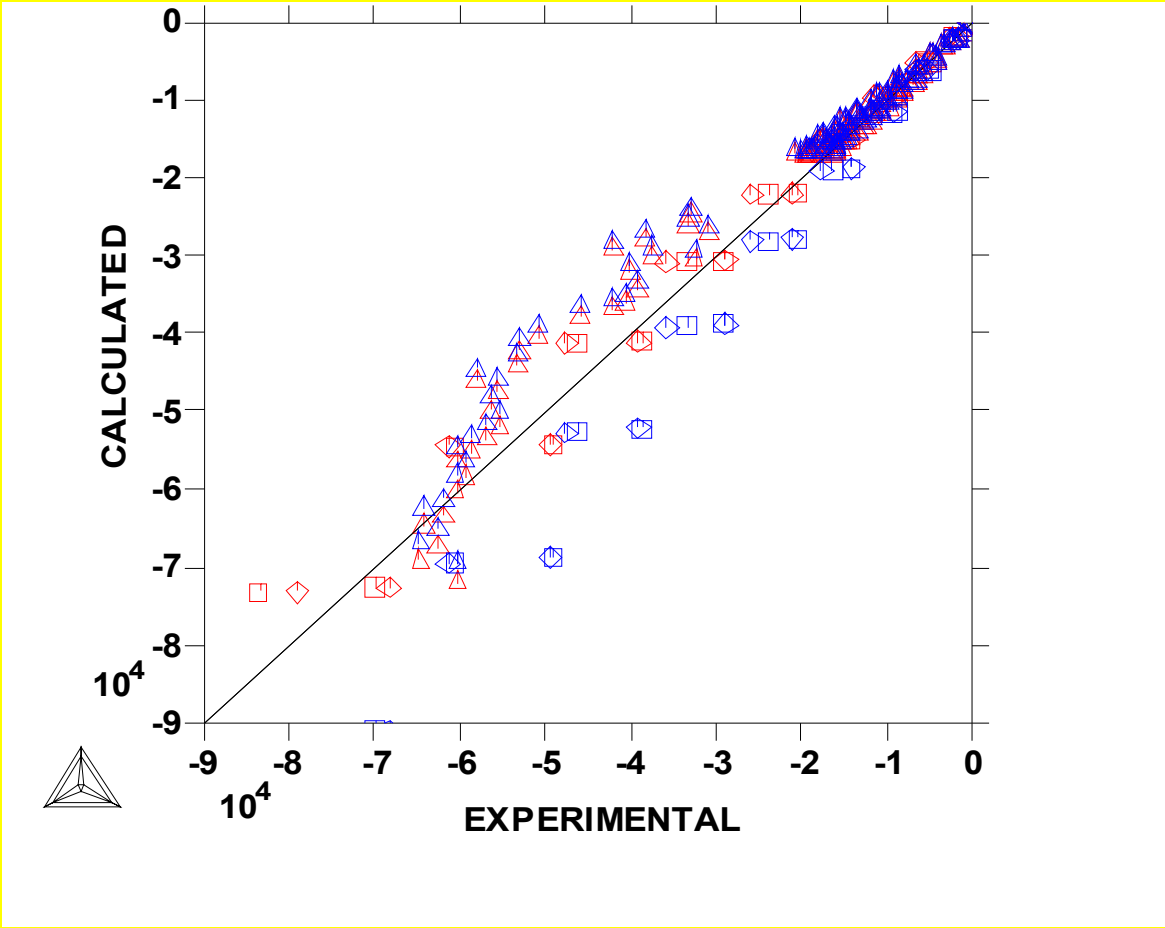
Deuxième optimisation

...
e_e
read 1
sel 1
se_w 2 ATHI
...



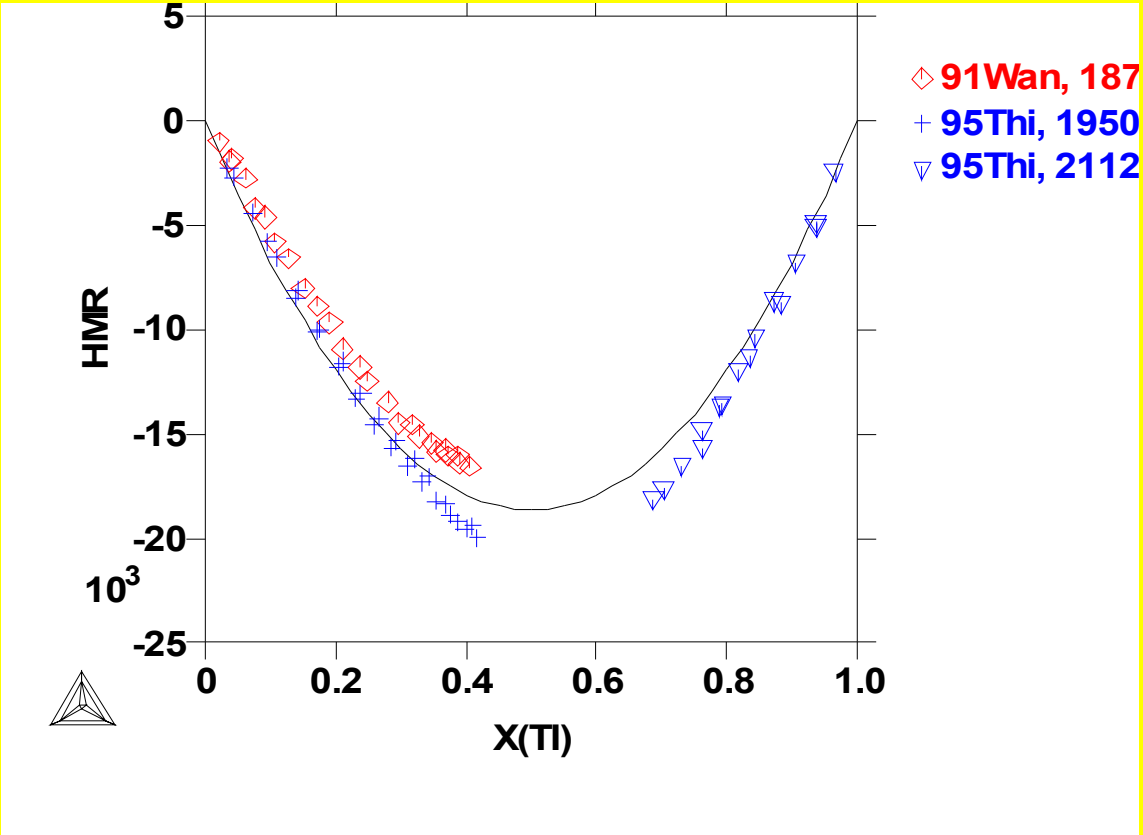
Comparaison

...
L_R G feti-liq-label
go pol
po
app y feti-liq feti-liq-label
1
1
1
1
...



Troisième optimisation

...
e_pa l(liq,fe,ti;0) 298.15
V1+V2*T; ,, N
s_o_v 1 -88000
s_o_v 2 0
e-e
...



Exemple Fe-Ti

Plusieurs étapes

- la phase liquide seule

  c_n_s_f, s_o_v, c_e, e_e, op, l_a_v, l_r, res
  c_n_e, expe, label, se_w

- solutions solides et composés stoechiométriques

- C14 non-stoechiométrique

- B2 phase ordonnée de A2

Introduction des modèles

Noms imposés pour les phases intermédiaires

- C14_FE2TI
- B2_FETI

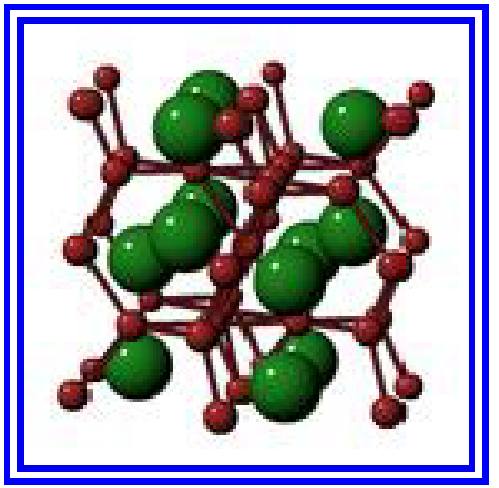


Crystallographie

Prototype $MgZn_2$ ***StrukturBericht*** C14 ***Pearson*** hP12 ***Groupe d'espace*** $P6_3/$

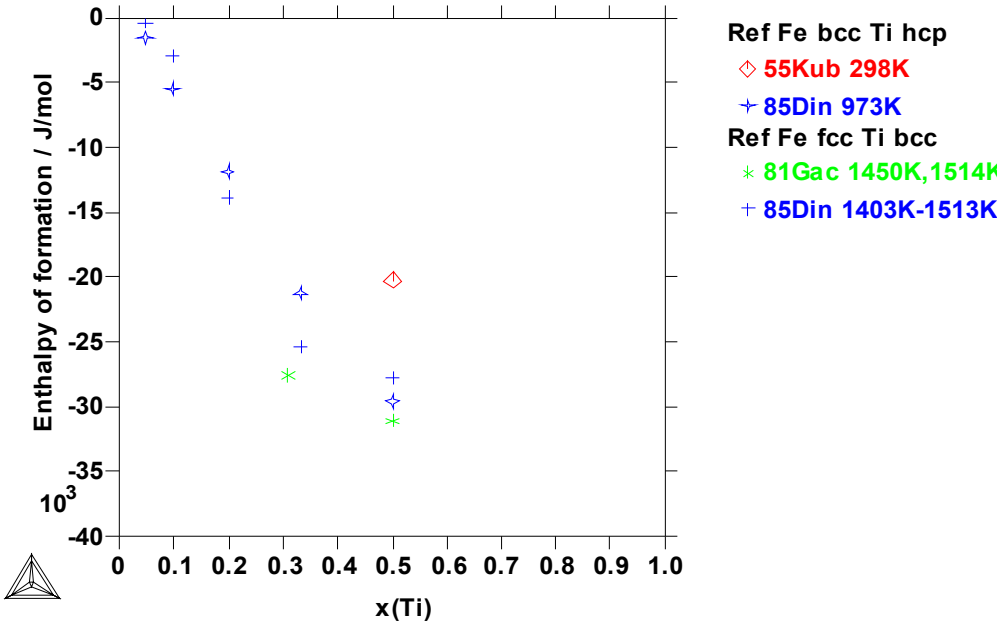
Caractéristiques des différents sites pour le prototype

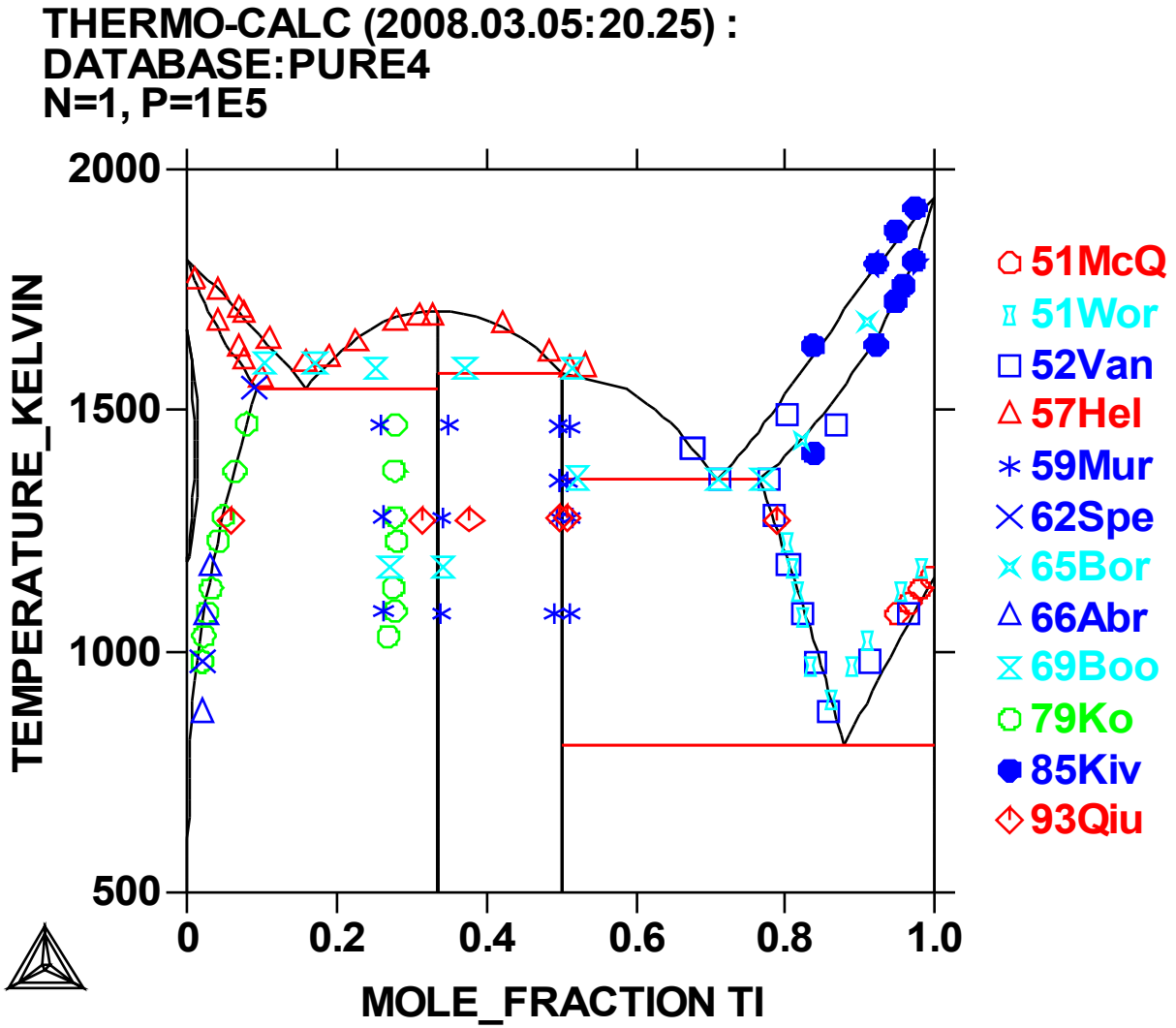
CN	Occupation	Multiplicité	Wickoff	Symétrie
12	Zn	6	h	mm2
16	Mg	4	f	3m.
12	Zn	2	a	-3m.



e-pa G(C14,FE:TI;0)
298.15
V41+V42*T+2*GHSERFE+GHSERTI

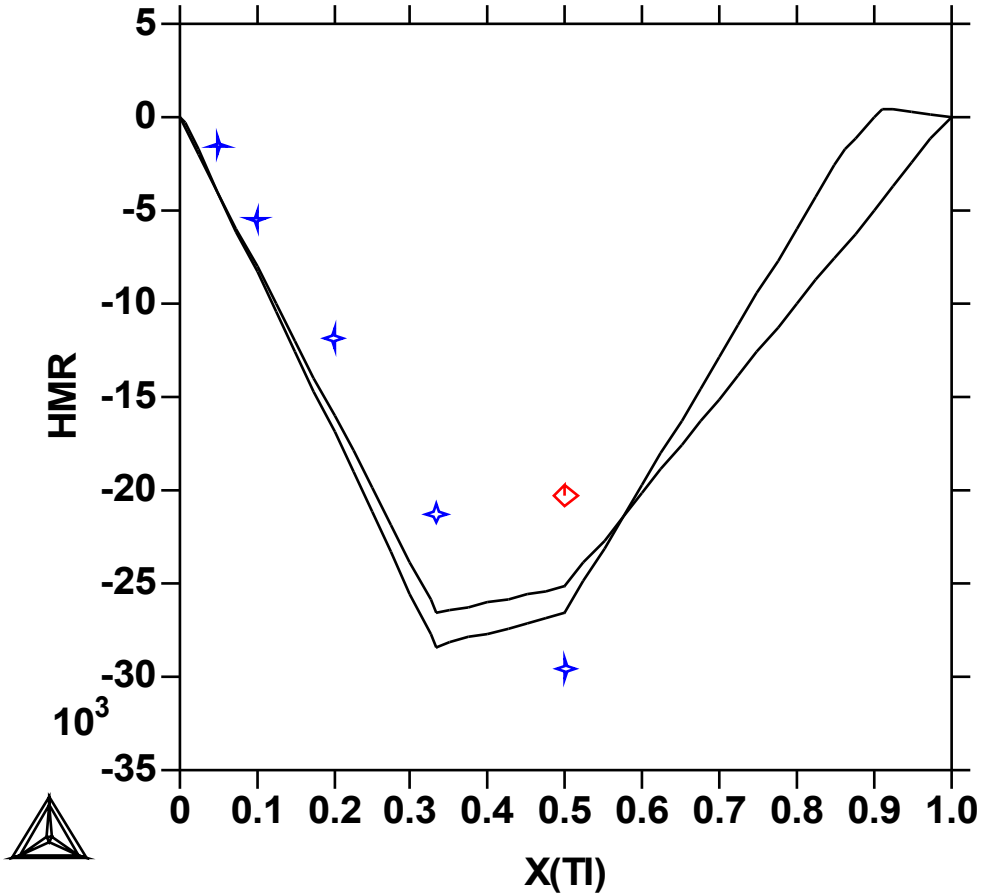
s_o_v 41 -75000





2008-03-05 20:25:15.53 output by user Nath from ASUS-F3SC-NATH

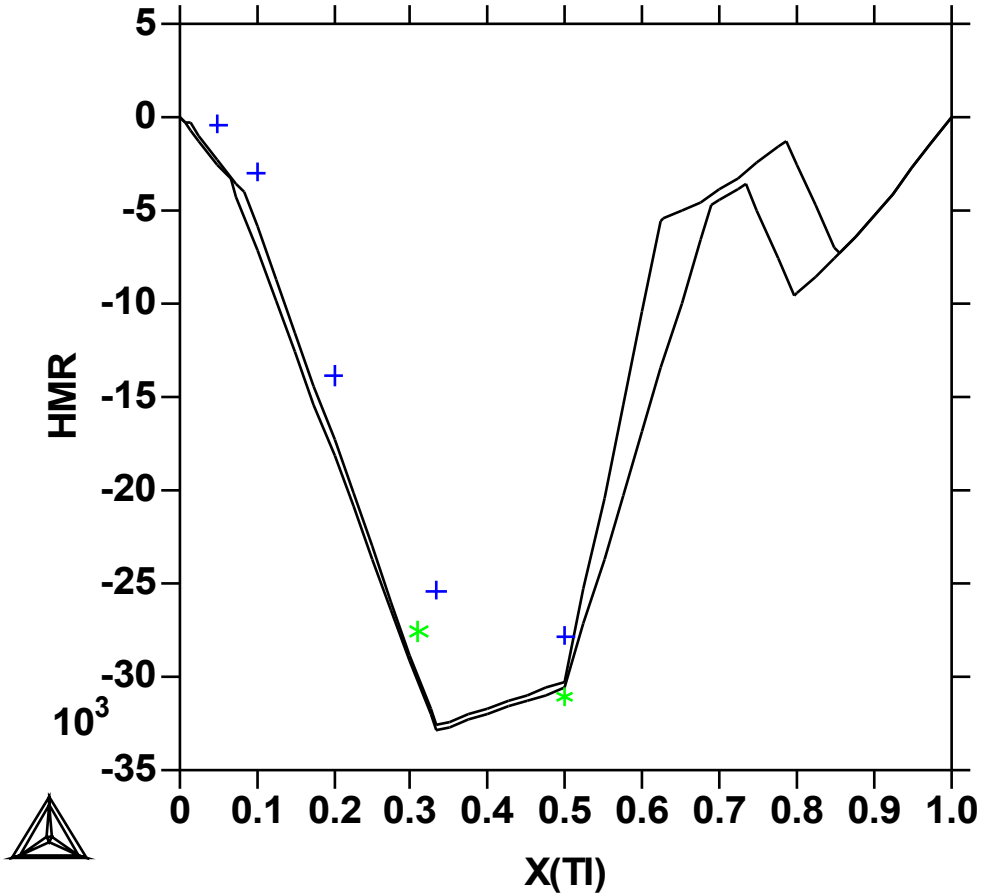
THERMO-CALC (2008.03.05:20.27) :
DATABASE:PURE4
T=298.15, N=1, P=1E5;



Ref Fe bcc Ti hcp
55Kub 298K
85Din 973K

2008-03-05 20:27:15.53 output by user Nath from ASUS-F3SC-NATH

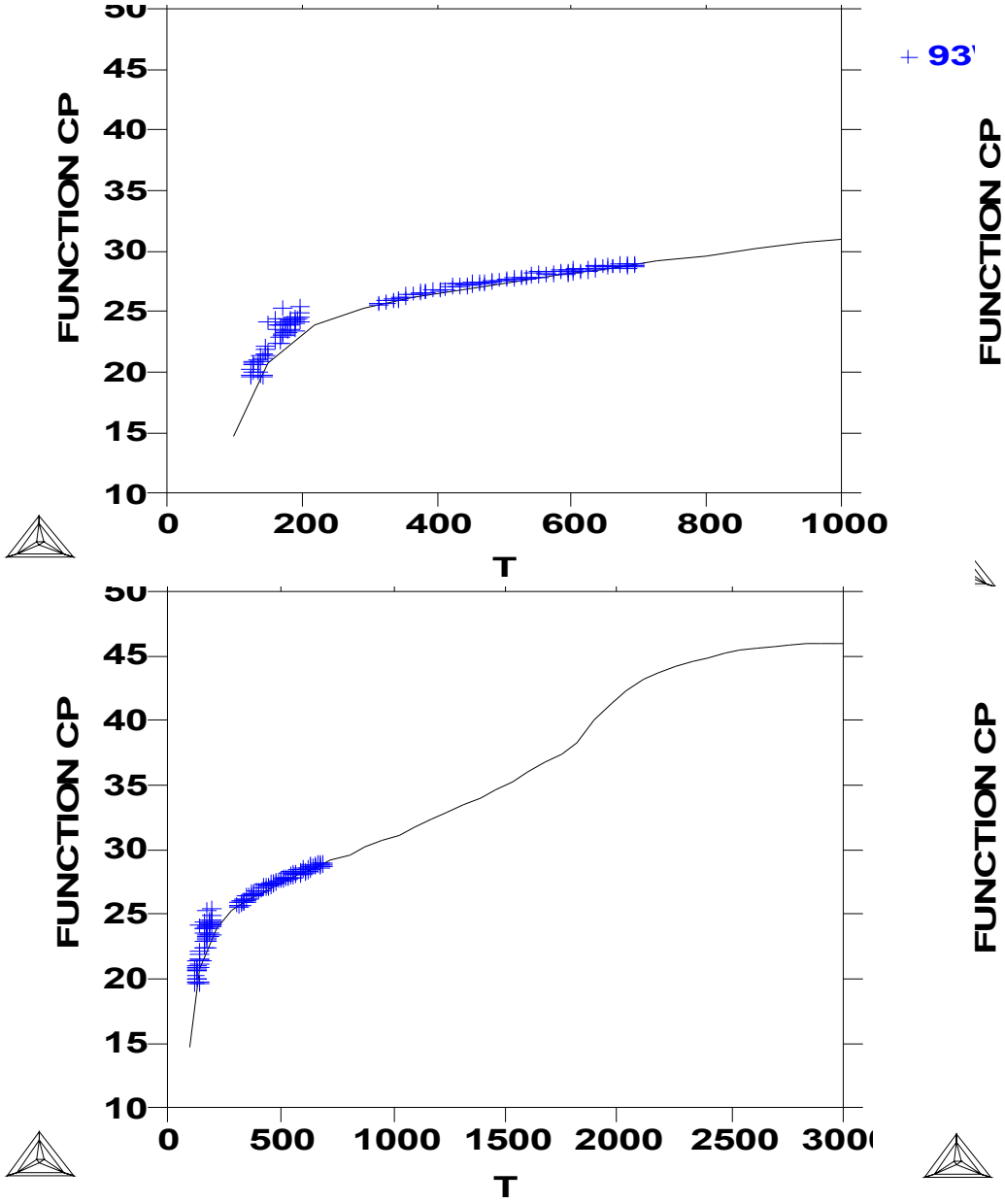
THERMO-CALC (2008.03.05:20.27) :
DATABASE:PURE4
T=1400, N=1, P=1E5;



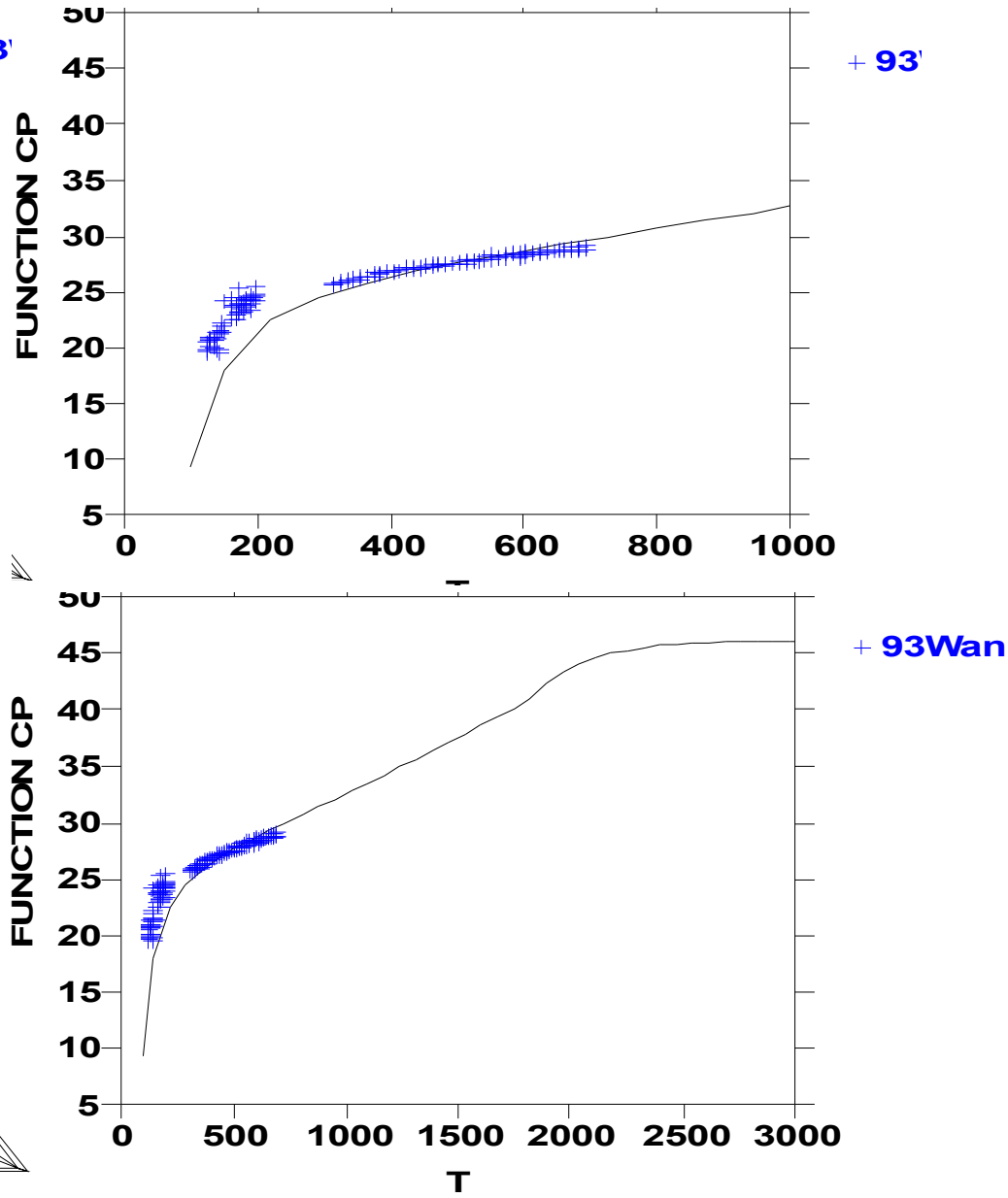
Ref Fe fcc Ti bcc
* 81Gac 1450K,1514K
+ 85Din 1403K-1513K

2008-03-05 20:27:36.59 output by user Nath from ASUS-F3SC-NATH

Kopp-Neumann with Fe fcc Ti bcc



Kopp-Neumann with SER

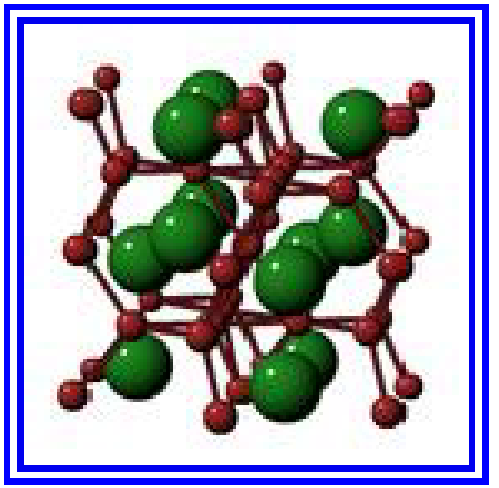


Crystallographie

Prototype $MgZn_2$ ***StrukturBericht*** C14 ***Pearson*** hP12 ***Groupe d'espace*** $P6_3/$

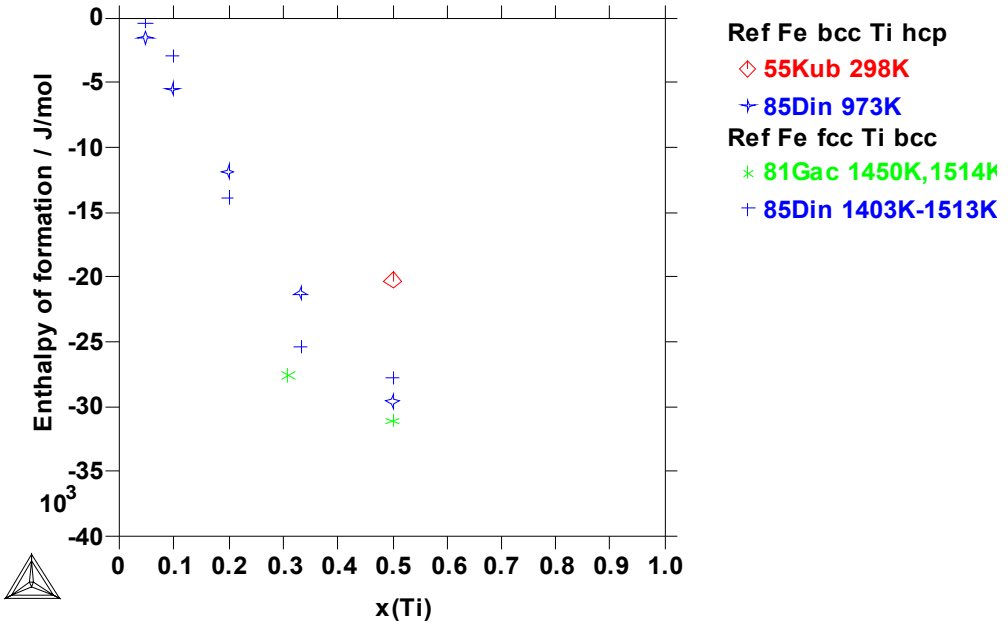
Caractéristiques des différents sites pour le prototype

CN	Occupation	Multiplicité	Wickoff	Symétrie
12	Zn	6	h	mm2
16	Mg	4	f	3m.
12	Zn	2	a	-3m.



e-pa G(C14,FE:TI;0)
298.15
V41+V42*T+2*GFCCFE+GBCCTI

s_o_v 41 -90000

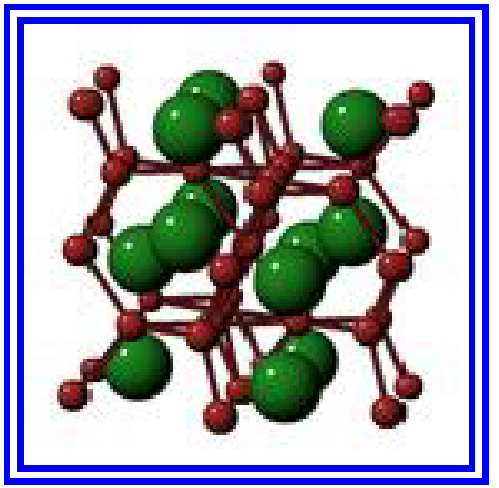


Crystallographie

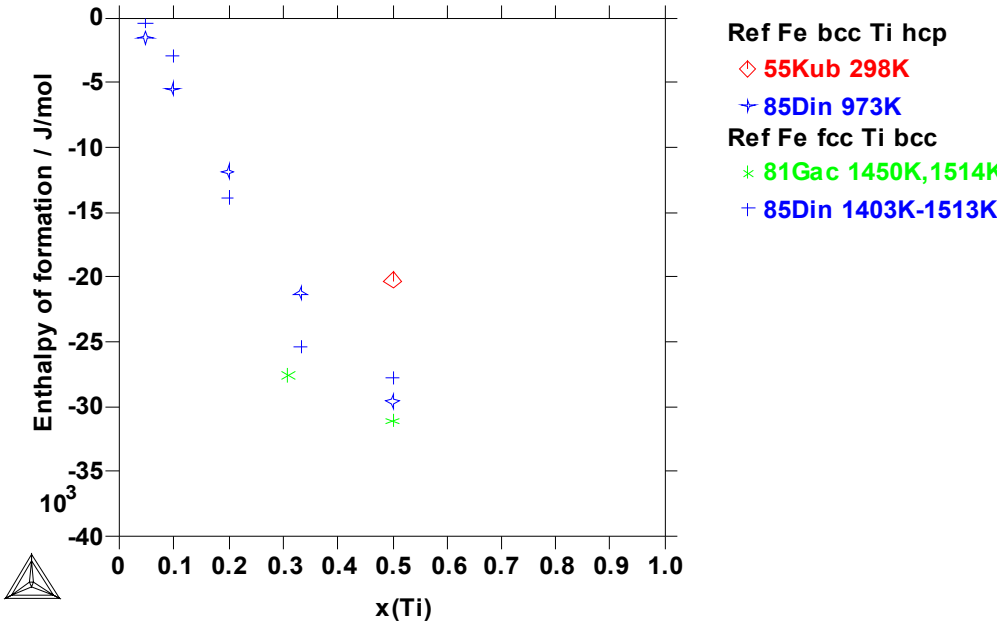
Prototype $MgZn_2$ ***StrukturBericht*** C14 ***Pearson*** hP12 ***Groupe d'espace*** $P6_3/$

Caractéristiques des différents sites pour le prototype

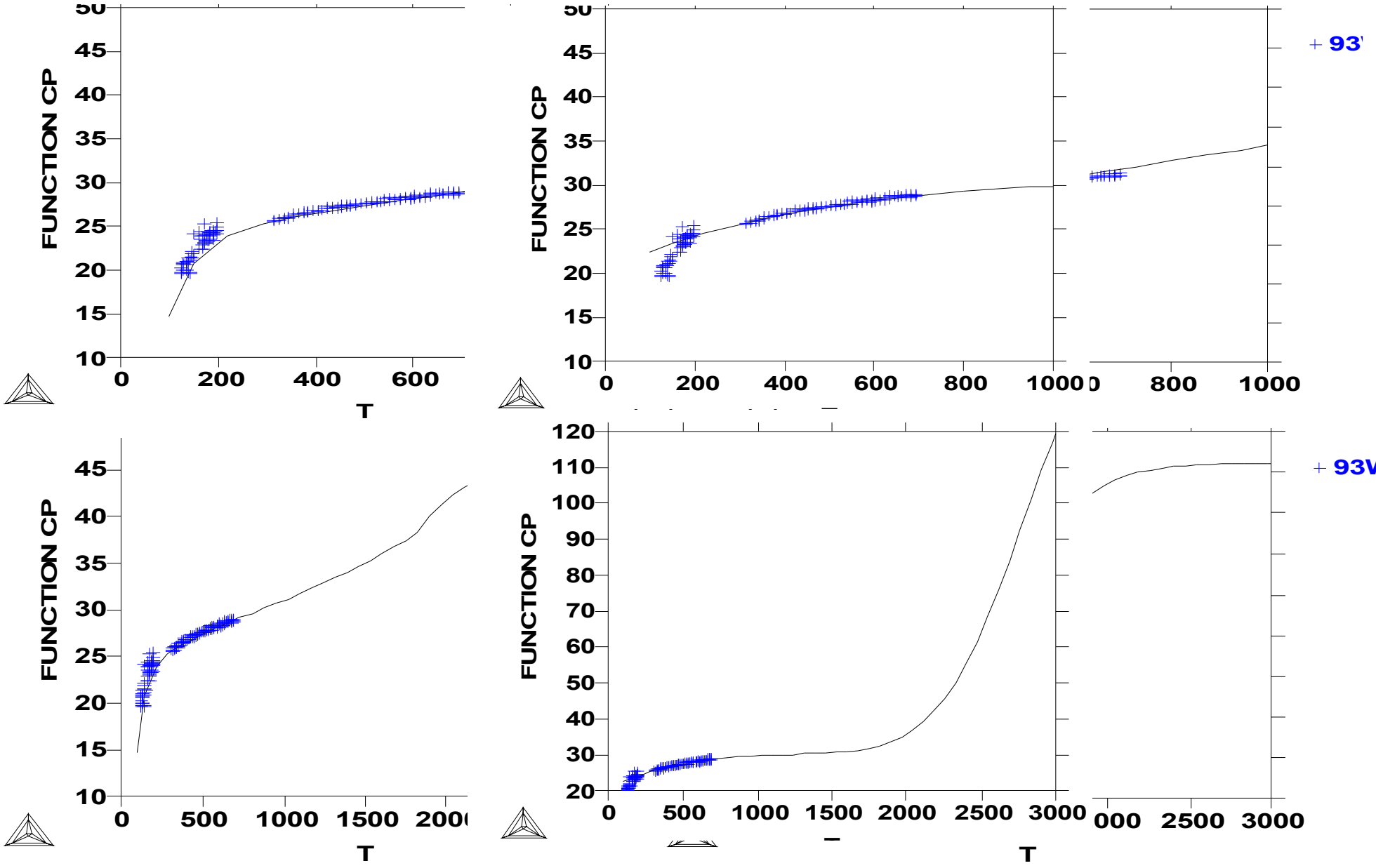
CN	Occupation	Multiplicité	Wickoff	Symétrie
12	Zn	6	h	mm2
16	Mg	4	f	3m.
12	Zn	2	a	-3m.



e-pa G(C14,FE:TI;0)
298.15
V41+V42*T+V43*T*LN(T)+V44*T2+**
V45*T3+V46*T**(-1)**



Kopp-Neumann with Fe Fitting Cp data (Kumar) n with SER



Exemple Fe-Ti

Plusieurs étapes

- la phase liquide seule
  c_n_s_f, s_o_v, c_e, e_e, op, l_a_v, l_r, res
  c_n_e, expe, label, se_w

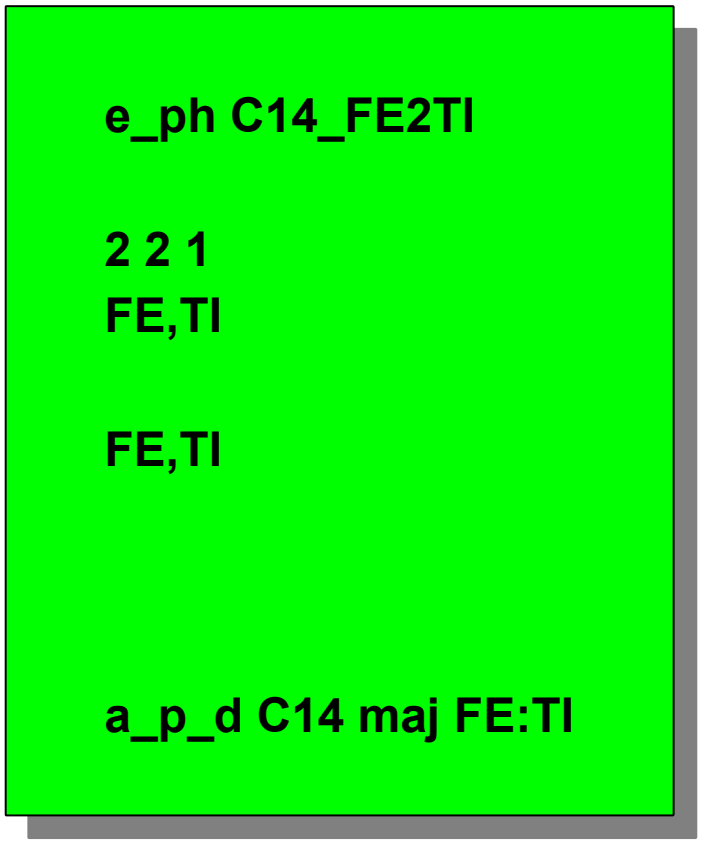
- solutions solides et composés stoechiométriques

- C14 non-stoechiométrique

- B2 phase ordonnée de A2

Introduction des modèles

Il est prudent de définir une occupation par défaut



Modèles thermodynamiques - G=f(x)

- Modèle en sous-réseaux - Généralités

$$(\mathrm{A,C})_a\ (\mathrm{B,D})_b$$

$$\begin{aligned} G_m^{\varphi}(T) \;-\; & \sum_i x_i^{\varphi}\ H_i^{SER}(T_0) \\ = & \sum_i \sum_j y_i^{'}\ y_j^{''} \left(G_{i:j}^{\varphi}(T) - a\ H_i^{SER}(T_0) - b\ H_j^{SER}(T_0) \right) \\ & + R\ T\ \left(a \sum_i y_i^{'} \ln y_i^{'} + b \sum_j y_j^{''} \ln y_j^{''} \right) \\ & + \sum_j y_A^{'}\ y_C^{'}\ y_j^{''}\ L_{A,C:j}^{\varphi} + \sum_i y_i^{'}\ y_B^{''}\ y_D^{''}\ L_{i:B,D}^{\varphi} \\ & + y_A^{'}\ y_C^{'}\ y_B^{''}\ y_D^{''}\ L_{A,C:B,D}^{\varphi} \end{aligned}$$

Introduction des modèles

Eviter l'optimisation de l'enthalpie libre des composés métastables

```
e-pa G(C14,FE:TI;0)
298.15
V41+V42*T
+2*GFCCFE+GBCCTI

s_o_v 41 -90000
```

Introduction des modèles

Eviter l'optimisation de l'enthalpie libre des composés métastables

```
e_pa
G(C14_FE2TI,FE:FE;0)
298.15
15000+3*GHSERFE;


e_pa G(C14_FE2TI,TI:TI;0)
298.15
15000+3*GHSERTI;
```

Introduction des modèles

Modèle de Wagner-Schottky

$$G_{ms} = {}^{\circ}G_{A_aB_b} + \frac{n_{A'}}{n}\,\Delta^{\circ}G_{A':B} + \frac{n_{B'}}{n}\,\Delta^{\circ}G_{A:B'}$$

Modèle en sous-réseau équivalent

$$(\mathrm{A},\mathrm{A}')_a\ (\mathrm{B},\mathrm{B}')_b$$

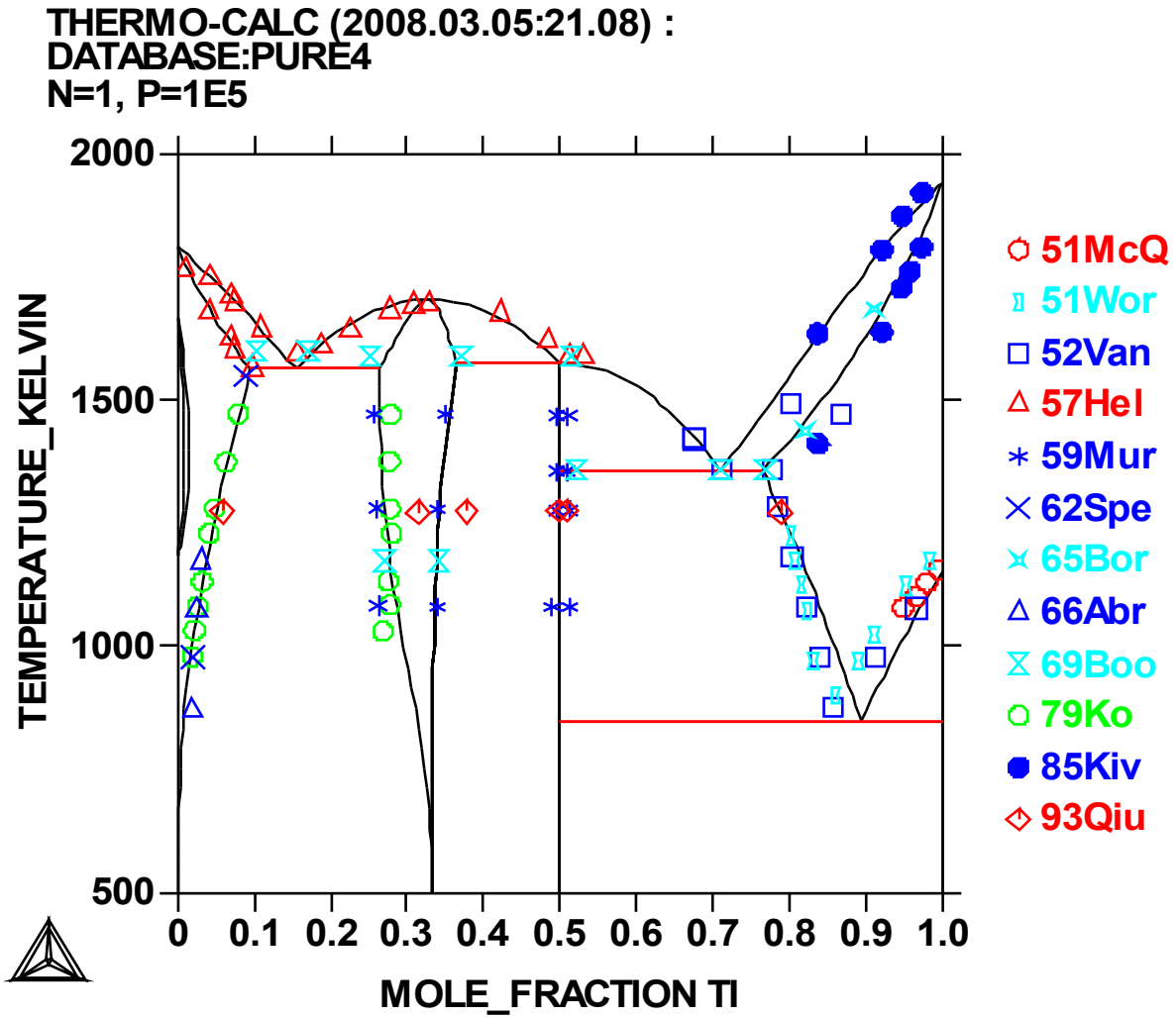
$$n_{A'} = y'_{A'}\ \frac{a}{a+b}\ n \qquad \text{et} \qquad n_{B'} = y''_{B'}\ \frac{b}{a+b}\ n$$

$$\begin{aligned}
{}^{\circ}G_{A:B} &= {}^{\circ}G_{A_aB_b} \\
{}^{\circ}G_{A:B'} &= {}^{\circ}G_{A_aB_b} + \tfrac{b}{a+b}\,\Delta^{\circ}G_{A:B'} \\
{}^{\circ}G_{A':B} &= {}^{\circ}G_{A_aB_b} + \tfrac{a}{a+b}\,\Delta^{\circ}G_{A':B} \\
{}^{\circ}G_{A':B'} &= {}^{\circ}G_{A_aB_b} + \tfrac{b}{a+b}\,\Delta^{\circ}G_{A:B'} + \tfrac{a}{a+b}\,\Delta^{\circ}G_{A':B} \\
&= {}^{\circ}G_{A:B'} + {}^{\circ}G_{A':B} - {}^{\circ}G_{A:B}
\end{aligned}$$

Introduction des modèles

Eviter l'optimisation de l'enthalpie libre des composés métastables

```
e_pa G(C14_FE2TI,TI:FE;0)
298.15
-V41-V42*T
+30000
+2*GHSERTI+GHSERFE;
```



2008-03-05 21:08:59.64 output by user Nath from ASUS-F3SC-NATH

Exemple Fe-Ti

Plusieurs étapes

- la phase liquide seule

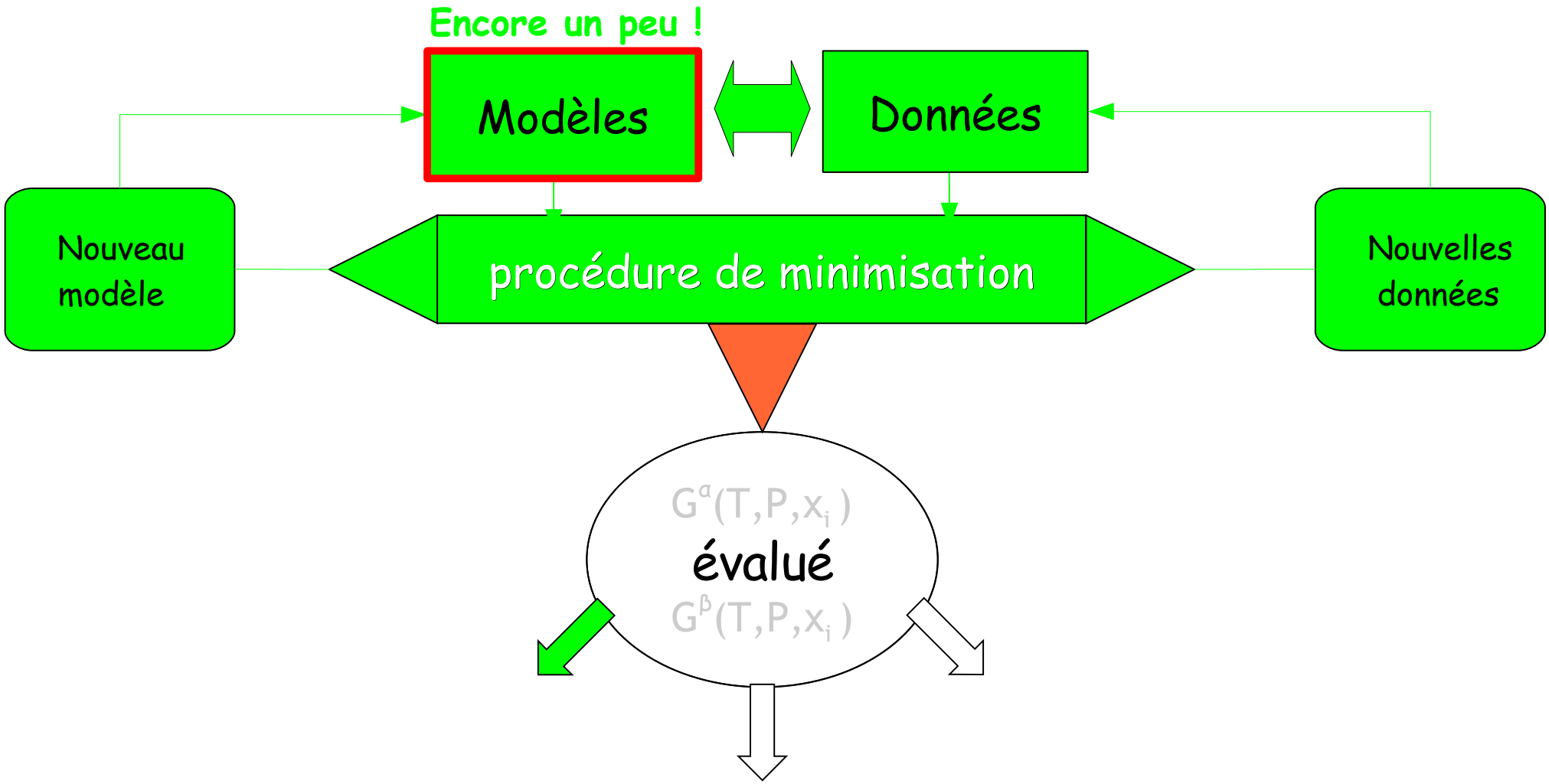
  c_n_s_f, s_o_v, c_e, e_e, op, l_a_v, l_r, res
  c_n_e, expe, label, se_w

- solutions solides et composés stoechiométriques

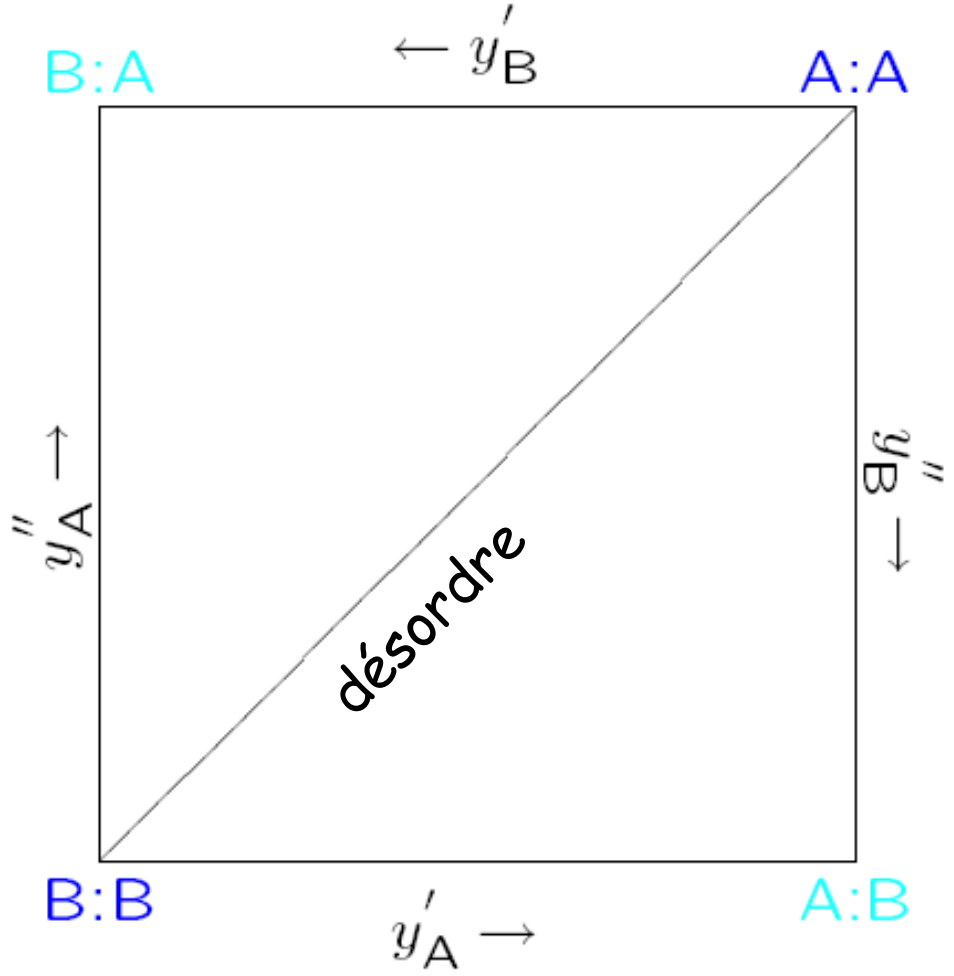
- C14 non-stoechiométrique

- B2 phase ordonnée de A2

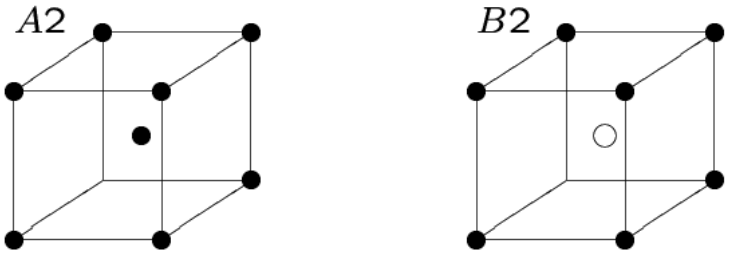
Evaluation thermodynamique

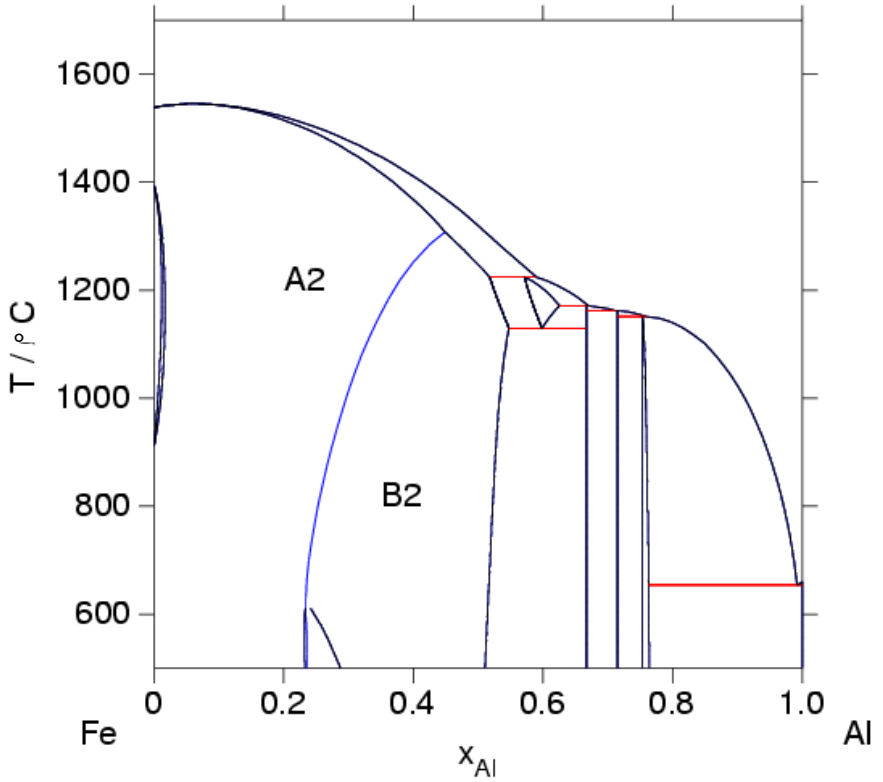


Modèles thermodynamiques – Mise en ordre 2SR

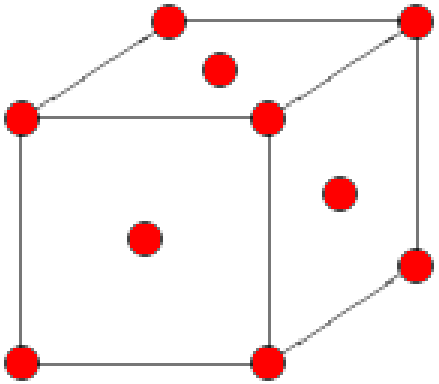


cc désordre ordre

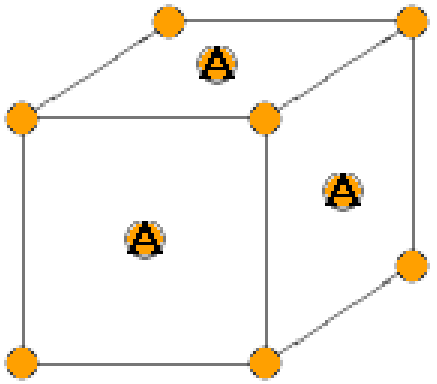




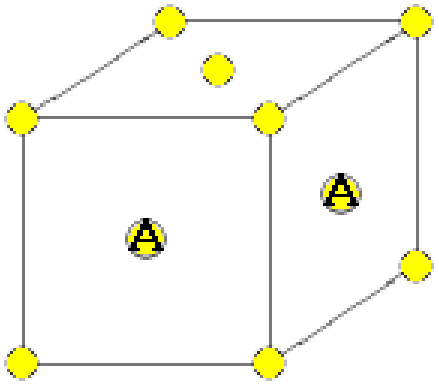
Mise en ordre - crystallographie



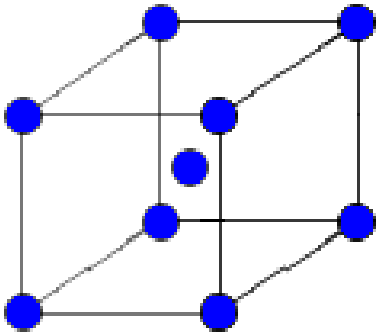
A1



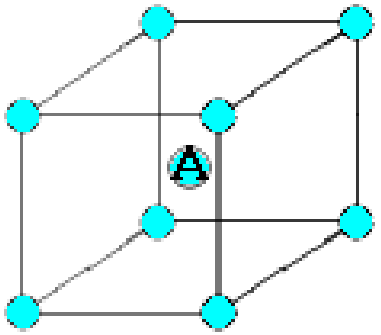
$L1_2$



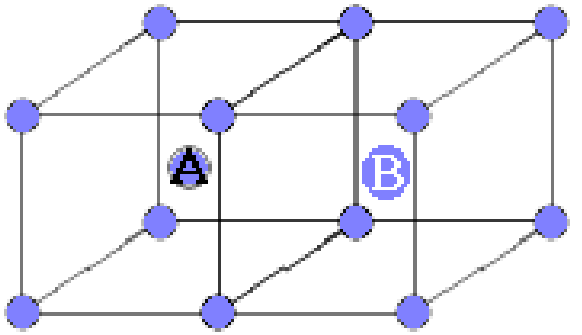
$L1_0$



A2

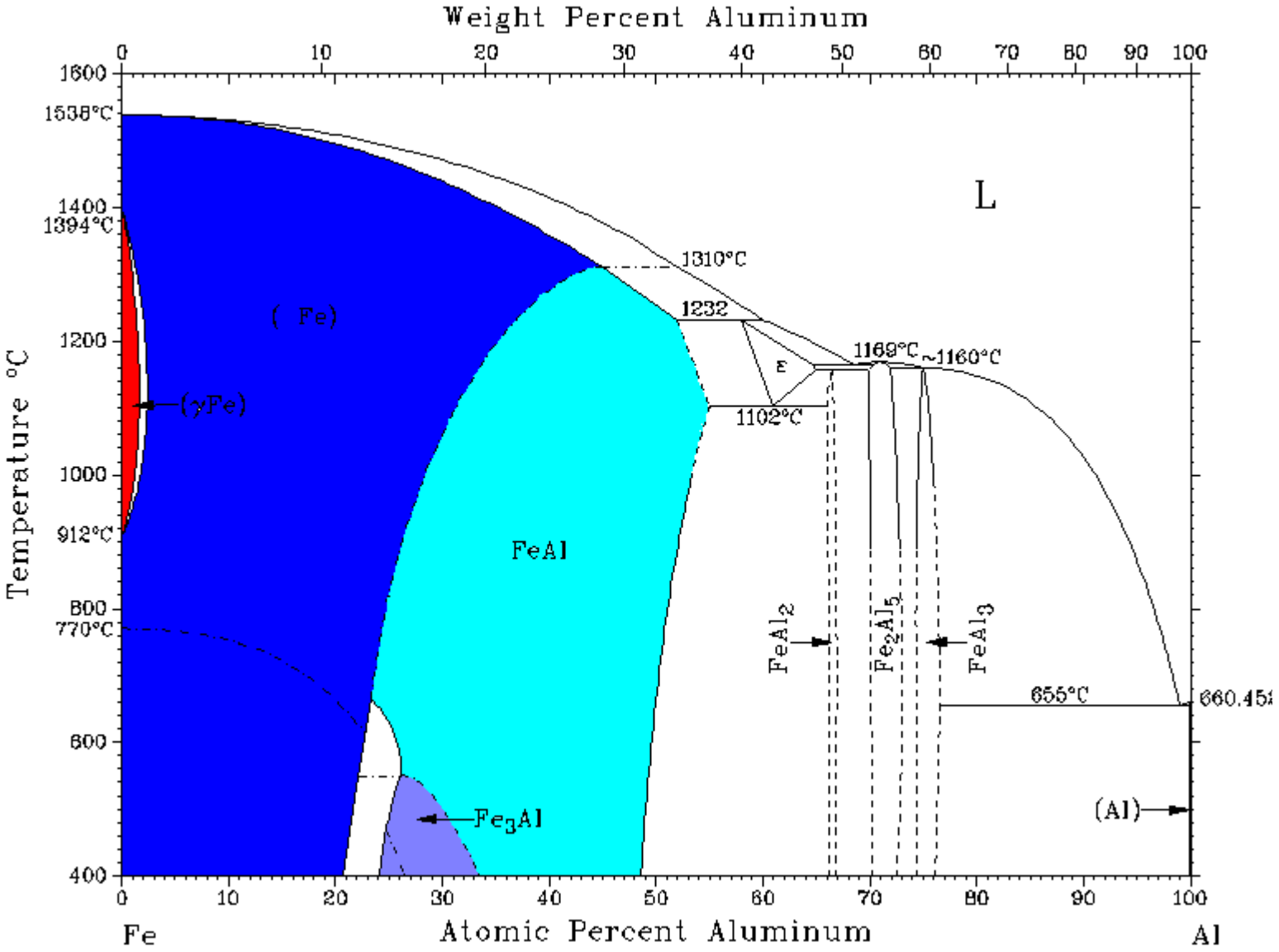


B2



$D0_3$

Weight Percent Iron
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
1800
1400
1200
1000
800
600
400
°C temperature
1670°C
1538°C
1394°C
1427°C
1317°C
1289°C
1085°C
912°C
770°C
885°C
595°C
L
(βTi)
(αFe)
(γFe)
(αTi)
TiFe
TiFe2
50.3
64.8
72.4
84
90
22
47.5
0.04
15
Magnetic
Transition
Ti
Atomic Percent Iron
Fe


Weight Percent Aluminum
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
1600
1538°C
1400
1394°C
1200
1000
912°C
800
770°C
600
400
Temperature °C
L
1310°C
1232
1169°C
~1160°C
ε
1102°C
(Fe)
(γFe)
FeAl
FeAl2
Fe2Al5
FeAl3
655°C
660.45
Fe3Al
(Al)
Fe
Atomic Percent Aluminum
Al

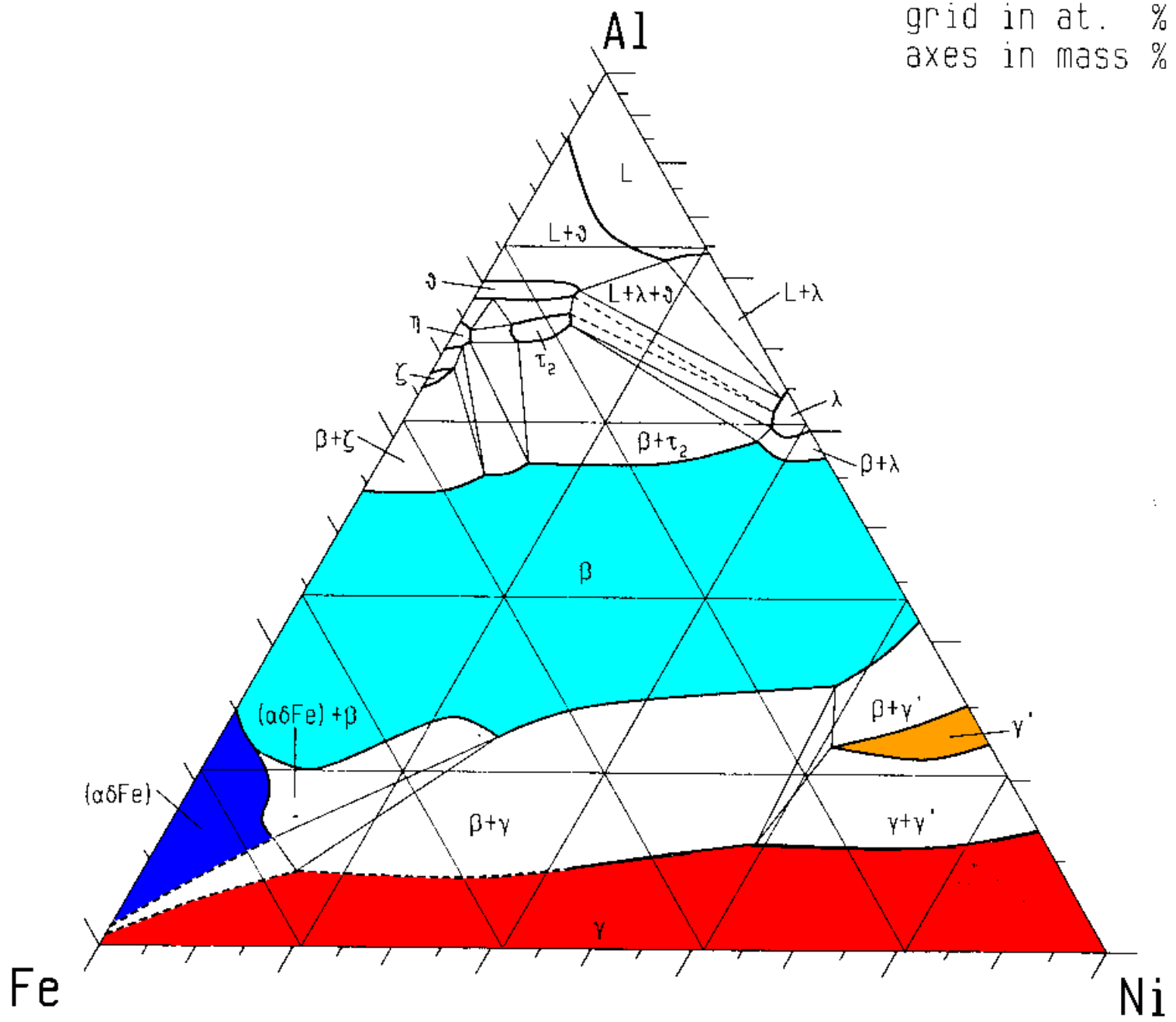
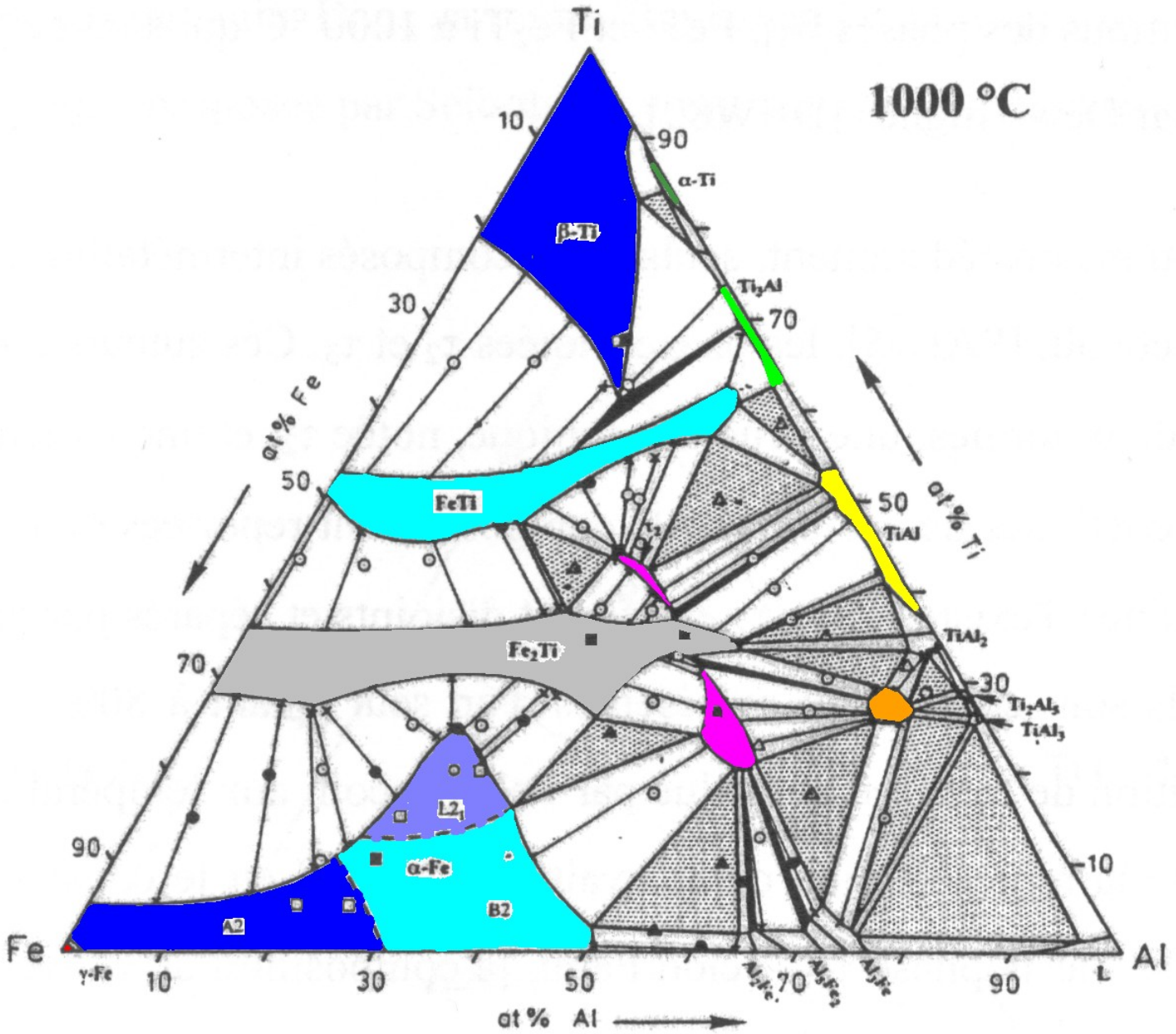
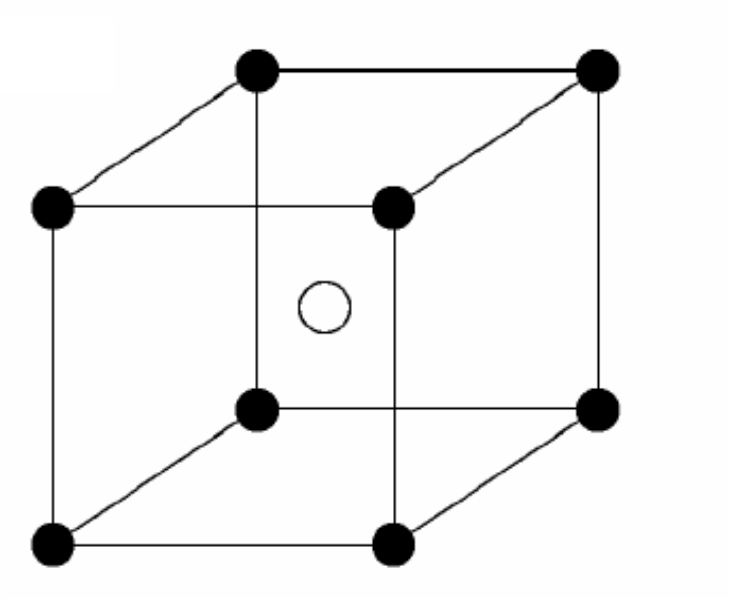


Figure 5: Isothermal section at 950 °C


Ti
1000 °C
10
90
α-Ti
β-Ti
30
Ti3Al
70
at % Fe
50
FeTi
50
TiAl
at % Ti
Fe2Ti
TiAl2
70
30
Ti2Al5
TiAl3
L21
90
α-Fe
10
A2
B2
Fe
γ-Fe
10
30
50
70
90
L
Al
at % Al

Modèles thermodynamiques – Mise en ordre 2SR

Pour décrire la mise en ordre de type B2 avec deux sous-réseaux, il suffit d'imposer que les deux sous-réseaux soient équivalents :



$$G^{B2}_{A:B} = G^{B2}_{B:A}$$

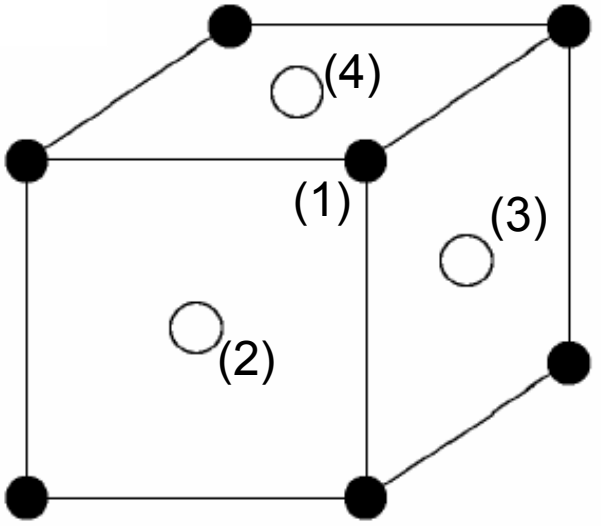
$$L^{B2}_{A,B:i} = L^{B2}_{i:A,B}$$

Modèles thermodynamiques – Mise en ordre 2SR

Pour décrire la mise en ordre de type $L1_2$ avec deux sous-réseaux, c'est un peu plus compliqué. On peut imposer les contraintes aux paramètres par

- un extremum pour le désordre (88Ans)

- une équivalence mathématique au modèle à quatre sous-réseaux dans lequel les 4SR sont équivalents (95Dup)



Modèles thermodynamiques – Mise en ordre 4SR

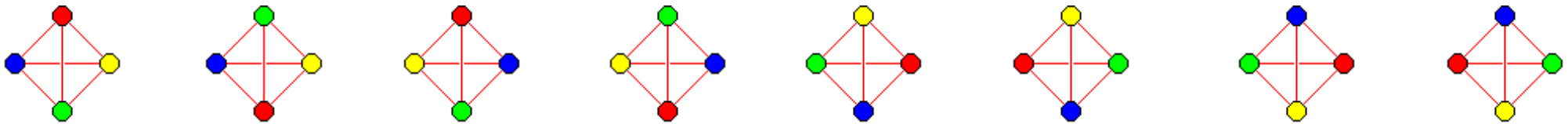
Pour décrire avec quatre sous-réseaux la mise en ordre du réseau

- fcc, il suffit de considérer que les 4 SR sont équivalents

$$G^{fcc}_{A:B:C:D} = G^{fcc}_{B:A:C:D} = G^{fcc}_{A:B:D:C} = \dots$$

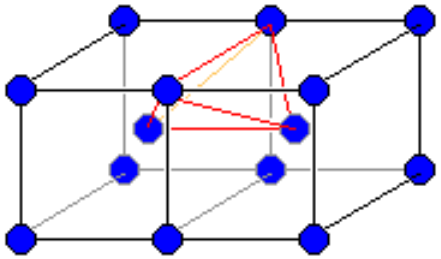
- bcc, c'est un peu plus compliqué car le tétraèdre considéré est irrégulier. Il faut considérer que les configurations conservant les mêmes types de voisins (1er, 2ème) sont identiques

$$G^{bcc}_{i\,j\,k\,l} = G^{bcc}_{i\,j\,l\,k} = G^{bcc}_{j\,i\,k\,l} = G^{bcc}_{j\,i\,l\,k} = G^{bcc}_{l\,k\,i\,j} = G^{bcc}_{k\,l\,i\,j} = G^{bcc}_{l\,k\,j\,i} = G^{bcc}_{k\,l\,j\,i}$$

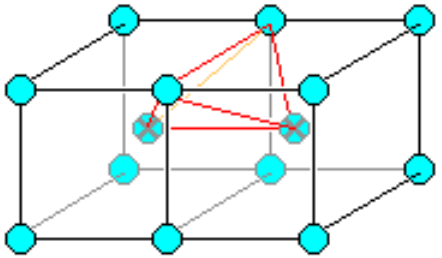


$$G^{bcc}_{A:A:B:B} = G^{bcc}_{B:B:A:A} \neq G^{bcc}_{A:B:A:B} = G^{bcc}_{B:A:A:B} = \cdots$$

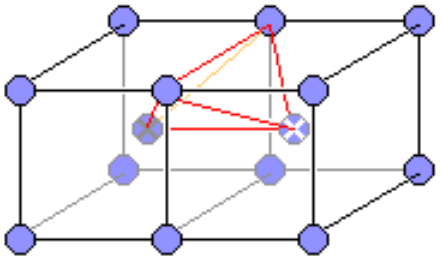
A2



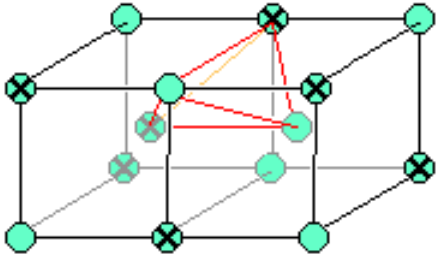
B2



DO_3, $L2_1$



B32



réseau bcc

désordonné

ordre AB

ordre

A_3B or A_2BC

Mise en ordre – option F

```
5 SUBLATTICES, SITES  .25:  .25:  .25:  .25:  1
  CONSTITUENTS: AL,NI : AL,NI : AL,NI : AL,NI : VA
```

2^4 = 16 composés

en fait pour raison de symétrie

seuls 5 ≠ (A, A_3B, AB, AB_3, B)

```
   G(L12_FCC,AL:AL:AL:AL:VA;0)-H298(FCC_A1,AL;0) = 0.0
   G(L12_FCC,NI:AL:AL:AL:VA;0)-0.75 H298(FCC_A1,AL;0)-0.25 H298(FC
      0) = +AL3NI
   G(L12_FCC,AL:NI:AL:AL:VA;0)-0.75 H298(FCC_A1,AL;0)-0.25 H298(FC
      0) = +AL3NI
   G(L12_FCC,NI:NI:AL:AL:VA;0)-0.5 H298(FCC_A1,AL;0)-0.5 H298(FCC_
      0) = +AL2NI2
   G(L12_FCC,AL:AL:NI:AL:VA;0)-0.75 H298(FCC_A1,AL;0)-0.25 H298(FC
      0) = +AL3NI
   G(L12_FCC,NI:AL:NI:AL:VA;0)-0.5 H298(FCC_A1,AL;0)-0.5 H298(FCC_
      0) = +AL2NI2
   G(L12_FCC,AL:NI:NI:AL:VA;0)-0.5 H298(FCC_A1,AL;0)-0.5 H298(FCC_
      0) = +AL2NI2
   G(L12_FCC,NI:NI:NI:AL:VA;0)-0.25 H298(FCC_A1,AL;0)-0.75 H298(FC(
      0) = +ALNI3
   G(L12_FCC,AL:AL:AL:NI:VA;0)-0.75 H298(FCC_A1,AL;0)-0.25 H298(FC
      0) = +AL3NI
   G(L12_FCC,NI:AL:AL:NI:VA;0)-0.5 H298(FCC_A1,AL;0)-0.5 H298(FCC_
      0) = +AL2NI2
   G(L12_FCC,AL:NI:AL:NI:VA;0)-0.5 H298(FCC_A1,AL;0)-0.5 H298(FCC_
      0) = +AL2NI2
   G(L12_FCC,NI:NI:AL:NI:VA;0)-0.25 H298(FCC_A1,AL;0)-0.75 H298(FC(
      0) = +ALNI3
   G(L12_FCC,AL:AL:NI:NI:VA;0)-0.5 H298(FCC_A1,AL;0)-0.5 H298(FCC_
      0) = +AL2NI2
   G(L12_FCC,NI:AL:NI:NI:VA;0)-0.25 H298(FCC_A1,AL;0)-0.75 H298(FC(
      0) = +ALNI3
   G(L12_FCC,AL:NI:NI:NI:VA;0)-0.25 H298(FCC_A1,AL;0)-0.75 H298(FC(
      0) = +ALNI3
   G(L12_FCC,NI:NI:NI:NI:VA;0)-H298(FCC_A1,NI;0) = 0.0
```

-> F Option

```
5 SUBLATTICES, SITES  .25:  .25:  .25:  .25:  1
  CONSTITUENTS: AL,NI : AL,NI : AL,NI : AL,NI : VA

   G(L12_FCC,AL:AL:AL:AL:VA;0)-H298(FCC_A1,AL;0) = 0.0
   G(L12_FCC,NI:AL:AL:AL:VA;0)-0.75 H298(FCC_A1,AL;0)-
      0) = +AL3NI
   G(L12_FCC,NI:NI:AL:AL:VA;0)-0.5 H298(FCC_A1,AL;0)-0.
      0) = +AL2NI2
   G(L12_FCC,NI:NI:NI:AL:VA;0)-0.25 H298(FCC_A1,AL;0)-0.
      0) = +ALNI3
   G(L12_FCC,NI:NI:NI:NI:VA;0)-H298(FCC_A1,NI;0) = 0.0
```

gestion de la base plus aisée

calculs plus rapides

noms automatiques

Mise en ordre - option F

```
OUTPUT TO SCREEN OR FILE /SCREEN/:
Options /VWNS/: c
 Output from POLY-3, equilibrium =     1, label A0  , database: USER

 Conditions:
 P=1E5, N=1, T=1200, X(NI)=0.8
 DEGREES OF FREEDOM 0

 Temperature 1200.00 K ( 926.85 C),  Pressure  1.000000E+05
 Number of moles of components  1.00000E+00,  Mass  5.23484E+01
 Total Gibbs energy -8.76558E+04,  Enthalpy -5.68209E+03,  Volume  0.00000E+00

 Component            Moles      W-Fraction Activity   Potential   Ref.stat
 AL                  2.0000E-01 1.0309E-01 4.7628E-09 -1.9119E+05 SER
 NI                  8.0000E-01 8.9691E-01 2.0474E-03 -6.1772E+04 SER

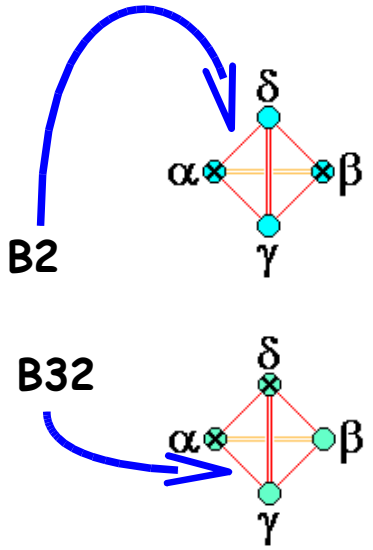
 L12_FCC_A1#1              Status ENTERED     Driving force  0.0000E+00
 Number of moles 3.3201E-01, Mass 1.7948E+01         Mass fractions:
 NI  9.27091E-01  AL  7.29091E-02

 L12_FCC_L12#2             Status ENTERED     Driving force  0.0000E+00
 Number of moles 6.6799E-01, Mass 3.4401E+01         Mass fractions:
 NI  8.81169E-01  AL  1.18831E-01
```

Mise en ordre – option B (tcs)

DO3_BCC
EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU
4 SUBLATTICES, SITES .25: .25: .25: .25
CONSTITUENTS: A,B : A,B : A,B : A,B

G(DO3_BCC,A:A:A:A;0)-H298(BCC_A2,A;0) = 0.0
G(DO3_BCC,A:A:A:B;0)-0.75 H298(BCC_A2,A;0)-0.25 H298(BCC_A2,B;0) =
+2*UAB+1.5*VAB
G(DO3_BCC,A:A:B:B;0)-0.5 H298(BCC_A2,A;0)-0.5 H298(BCC_A2,B;0) =
+4*UAB
G(DO3_BCC,A:B:A:B;0)-0.5 H298(BCC_A2,A;0)-0.5 H298(BCC_A2,B;0) =
+2*UAB+3*VAB
G(DO3_BCC,A:B:B:B;0)-0.25 H298(BCC_A2,A;0)-0.75 H298(BCC_A2,B;0) =
+2*UAB+1.5*VAB
G(DO3_BCC,B:B:B:B;0)-H298(BCC_A2,B;0) = 0.0
L(DO3_BCC,A,B:A,B:*:*;0) = +W2AB
L(DO3_BCC,A,B:*:A,B:*;0) = +W1AB
L(DO3_BCC,A,B:*:*:*;0) = +L0AB
L(DO3_BCC,A,B:*:*:*;1) = +L1AB



Mise en ordre – option B (tcs)

DO3_BCC_B2#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Moles 6.9670E-01, Mass 2.8188E-02, Volume fraction 0.0000E+00 Mass fractions:
B 5.80637E-01 A 3.55522E-01 C 6.38416E-02
Constitution:
Sublattice 1, Number of sites 2.5000E-01
B 8.40680E-01 A 9.07195E-02 C 6.86001E-02
Sublattice 2, Number of sites 2.5000E-01
B 8.40680E-01 A 9.07195E-02 C 6.86001E-02
Sublattice 3, Number of sites 2.5000E-01
A 9.75479E-01 C 2.39016E-02 B 6.19076E-04
Sublattice 4, Number of sites 2.5000E-01
A 9.75479E-01 C 2.39016E-02 B 6.19076E-04

DO3_BCC_A2#2 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Moles 3.0330E-01, Mass 1.6113E-02, Volume fraction 0.0000E+00 Mass fractions:
C 9.28096E-01 A 4.78741E-02 B 2.40301E-02
Constitution:
Sublattice 1, Number of sites 2.5000E-01
C 8.82879E-01 A 9.42616E-02 B 2.28594E-02
Sublattice 2, Number of sites 2.5000E-01
C 8.82879E-01 A 9.42616E-02 B 2.28594E-02
Sublattice 3, Number of sites 2.5000E-01
C 8.82879E-01 A 9.42616E-02 B 2.28594E-02
Sublattice 4, Number of sites 2.5000E-01
C 8.82879E-01 A 9.42616E-02 B 2.28594E-02

Mise en ordre – option B (tcs)

DO3_BCC_B32#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Moles 6.9735E-01, Mass 2.8117E-02, Volume fraction 0.0000E+00 Mass fractions:
B 5.91849E-01 A 3.59976E-01 C 4.81748E-02
Constitution:
Sublattice 1, Number of sites 2.5000E-01
B 8.53085E-01 A 8.69925E-02 C 5.99220E-02
Sublattice 2, Number of sites 2.5000E-01
A 9.88850E-01 C 9.63968E-03 B 1.51047E-03
Sublattice 3, Number of sites 2.5000E-01
B 8.53085E-01 A 8.69925E-02 C 5.99220E-02
Sublattice 4, Number of sites 2.5000E-01
A 9.88850E-01 C 9.63968E-03 B 1.51047E-03

DO3_BCC_A2#2 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Moles 3.0265E-01, Mass 1.6184E-02, Volume fraction 0.0000E+00 Mass fractions:
C 9.51546E-01 A 4.14774E-02 B 6.97643E-03
Constitution:
Sublattice 1, Number of sites 2.5000E-01
C 9.11118E-01 A 8.22020E-02 B 6.68003E-03
Sublattice 2, Number of sites 2.5000E-01
C 9.11118E-01 A 8.22020E-02 B 6.68003E-03
Sublattice 3, Number of sites 2.5000E-01
C 9.11118E-01 A 8.22020E-02 B 6.68003E-03
Sublattice 4, Number of sites 2.5000E-01
C 9.11118E-01 A 8.22020E-02 B 6.68003E-03

Mise en ordre – option B (tcs)

DO3_BCC_D03#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Moles 6.0089E-01, Mass 2.7238E-02, Volume fraction 0.0000E+00 Mass fractions:
B 5.71839E-01 A 2.16894E-01 C 2.11267E-01
Constitution:
Sublattice 1, Number of sites 2.5000E-01
B 9.27911E-01 C 5.66469E-02 A 1.54418E-02
Sublattice 2, Number of sites 2.5000E-01
B 9.27911E-01 C 5.66469E-02 A 1.54418E-02
Sublattice 3, Number of sites 2.5000E-01
C 5.67945E-01 A 4.31394E-01 B 6.61458E-04
Sublattice 4, Number of sites 2.5000E-01
A 9.95233E-01 C 4.67599E-03 B 9.12916E-05

DO3_BCC_B32#2 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Moles 3.9911E-01, Mass 1.7063E-02, Volume fraction 0.0000E+00 Mass fractions:
C 6.44646E-01 A 2.86294E-01 B 6.90601E-02
Constitution:
Sublattice 1, Number of sites 2.5000E-01
C 9.63331E-01 B 3.29438E-02 A 3.72549E-03
Sublattice 2, Number of sites 2.5000E-01
A 9.03540E-01 B 7.27922E-02 C 2.36682E-02
Sublattice 3, Number of sites 2.5000E-01
C 9.63331E-01 B 3.29438E-02 A 3.72549E-03
Sublattice 4, Number of sites 2.5000E-01
A 9.03540E-01 B 7.27922E-02 C 2.36682E-02

Mise en ordre

séparation de la description de la phase désordonnée

$$G^{\alpha}(T,P,x_i) = G^{dés}(T,P,x_i) + G^{ord}(T,P,y_i)$$

x_i composition de la phase

y_i fraction d'occupation d'un sous-réseau

$G^{dés}(T,P,x_i)$ solution de substitution (RK)

$G^{ord}(T,P,y_i)=0$

quand $x_i = y_i$ par construction

$$G^{ord}(T,P,y_i) = G^{SL}(T,P,y_i) - G^{SL}(T,P,y_i = x_i)$$

$G^{SL}(T,P,y_i)$ modèle en SR

Permet le couplage avec des systèmes où la mise en ordre n'est pas stable

Création d'une phase B2, mise en ordre par rapport à BCC_A2

```
go d
sw pure
def_sy fe ti
get
go g
e_ph B2_FETI

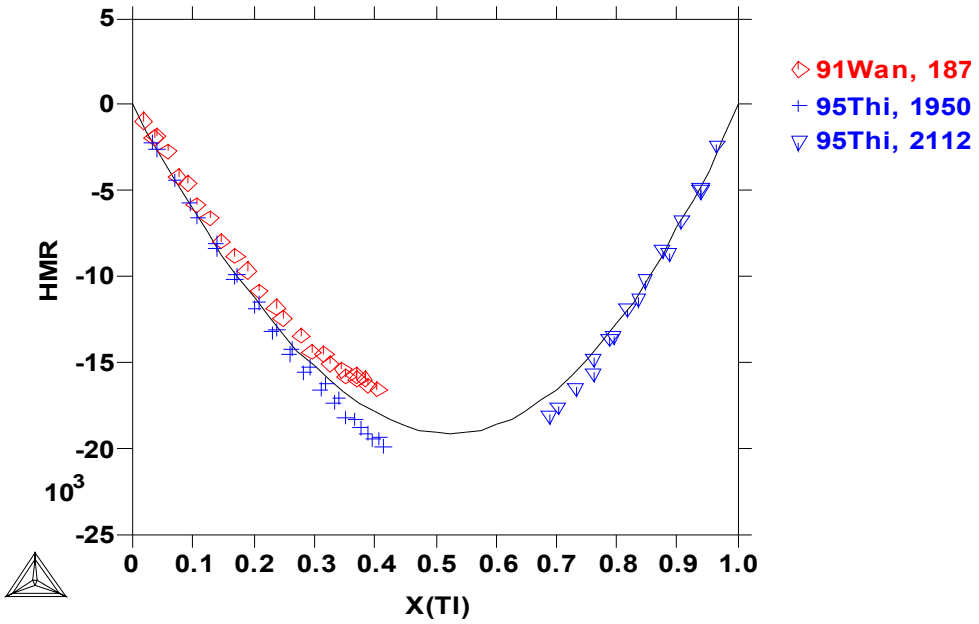
3 .5 .5 1
FE,TI

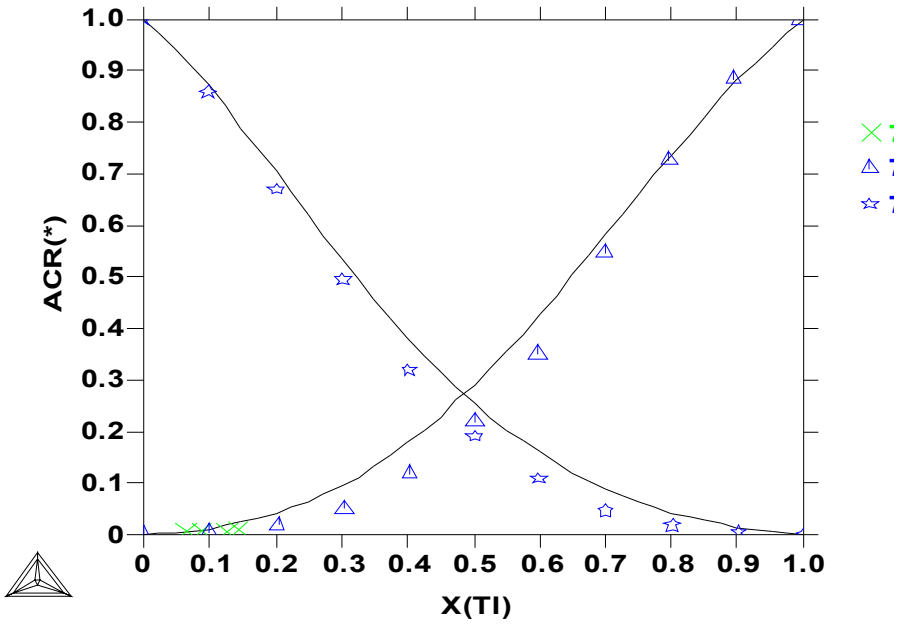
FE,TI

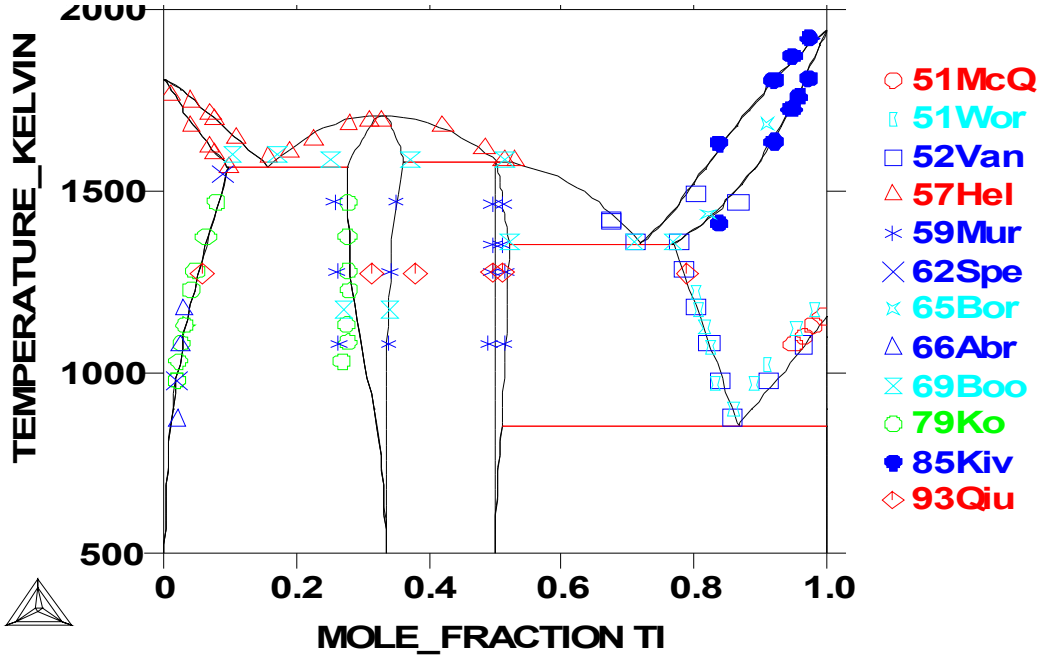
VA

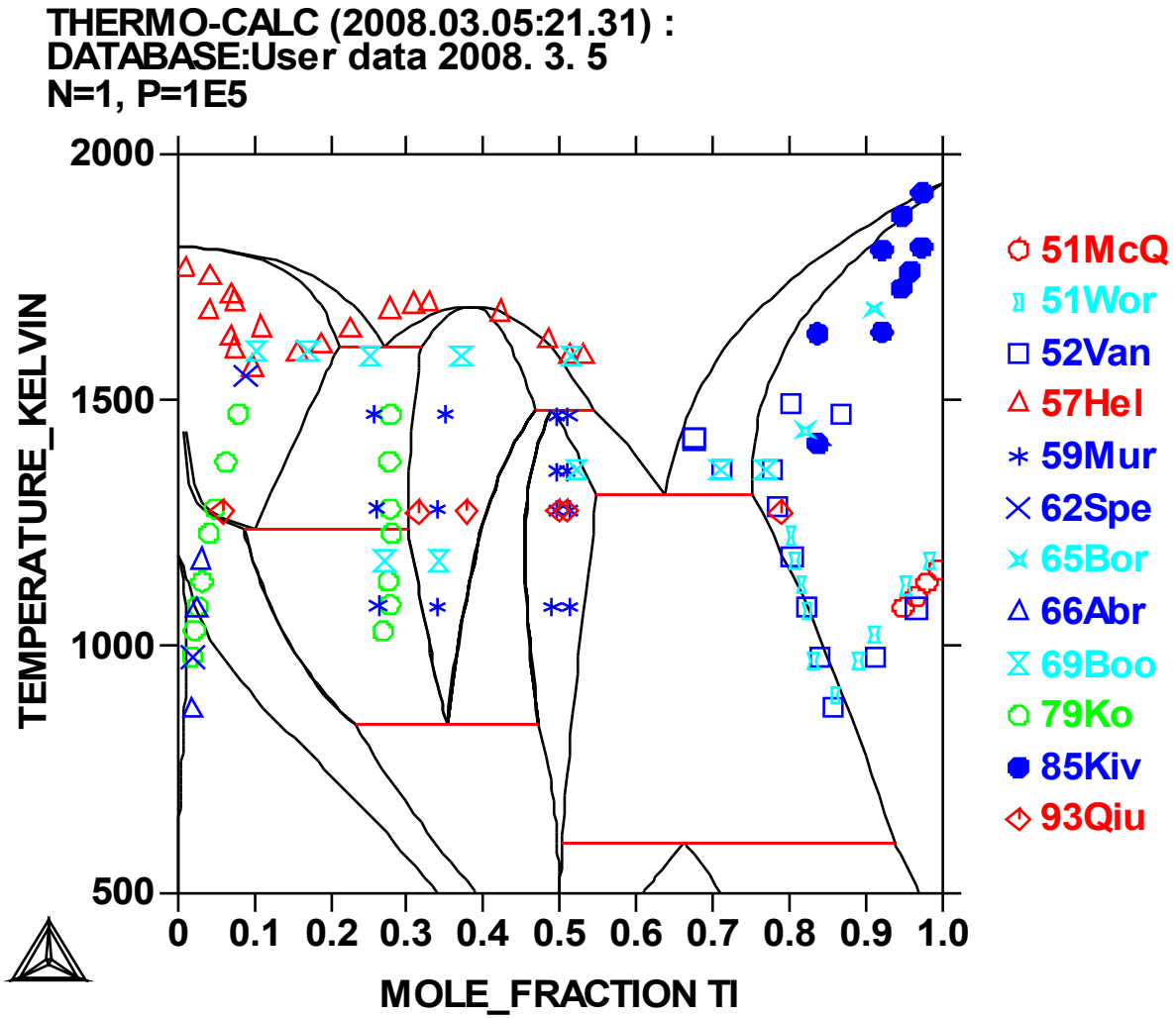


a_p_d B2_FETI dis BCC_A2
l_p_d B2,,,,
l_p_d BCC_A2,,,,
b
sa
mac diag
```

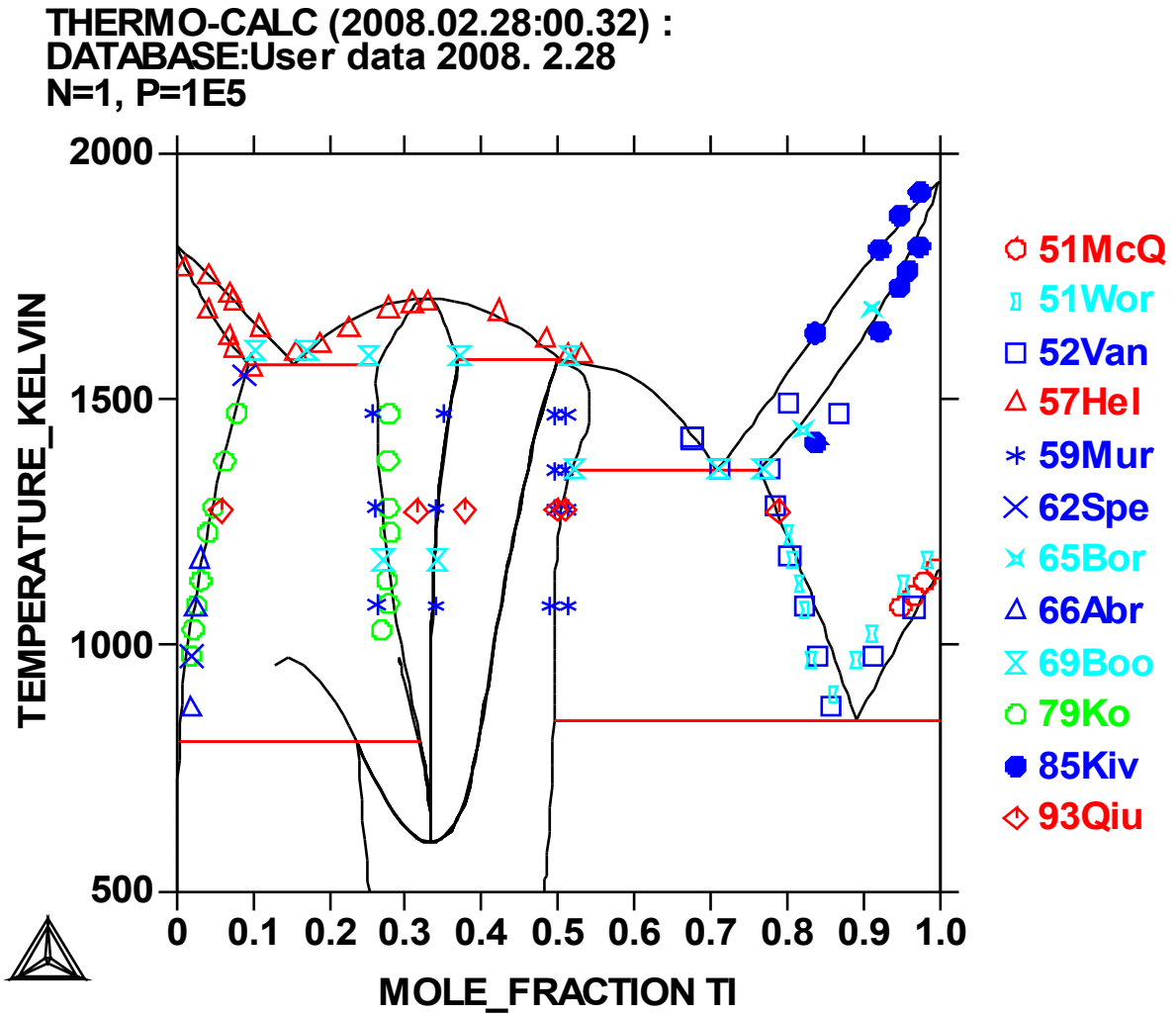

HMR
10^3
X(TI)
91Wan, 187
95Thi, 1950
95Thi, 2112


ACR(*)
X(TI)

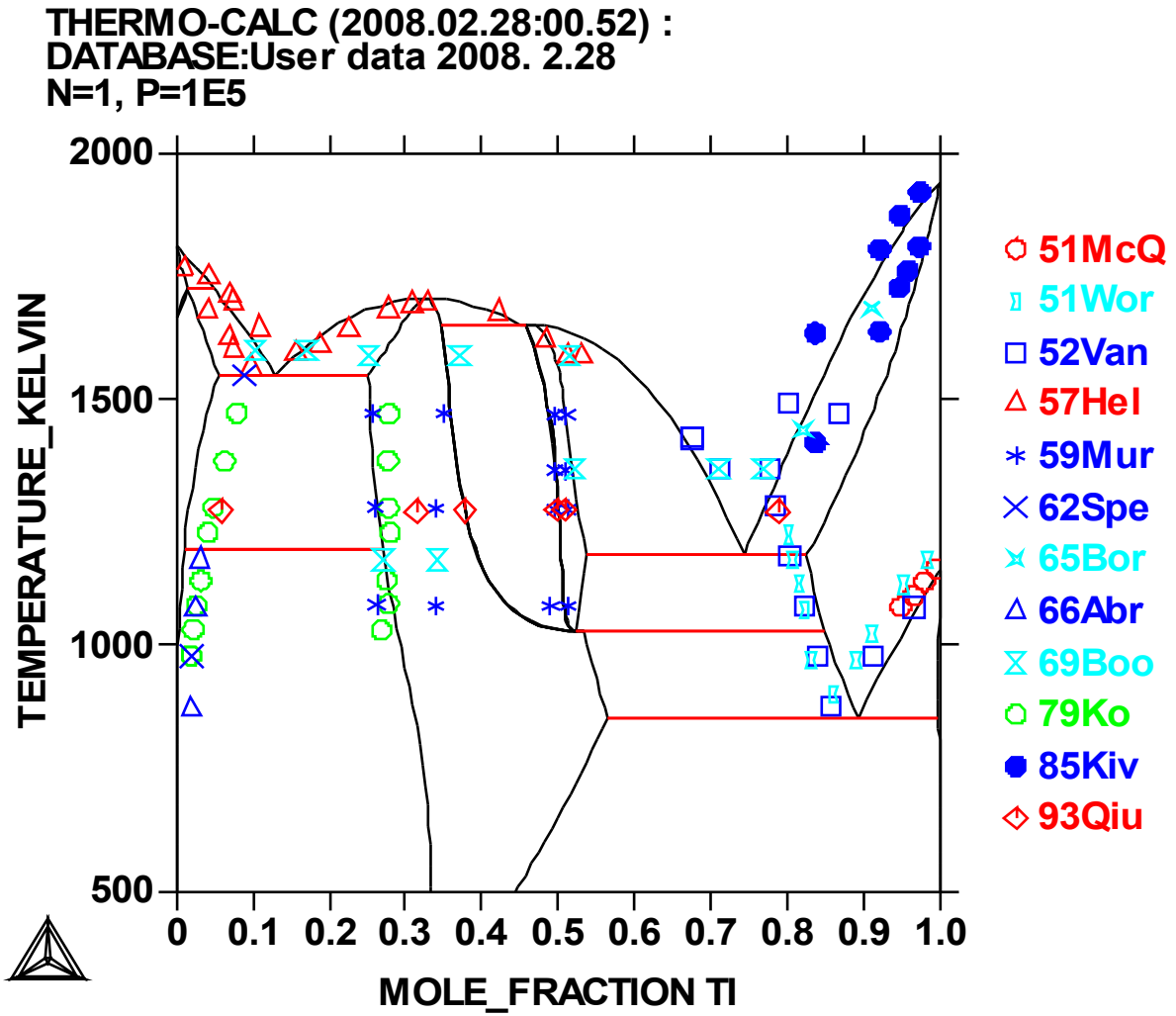

TEMPERATURE_KELVIN
MOLE_FRACTION TI
51McQ
51Wor
52Van
57Hel
59Mur
62Spe
65Bor
66Abr
69Boo
79Ko
85Kiv
93Qiu



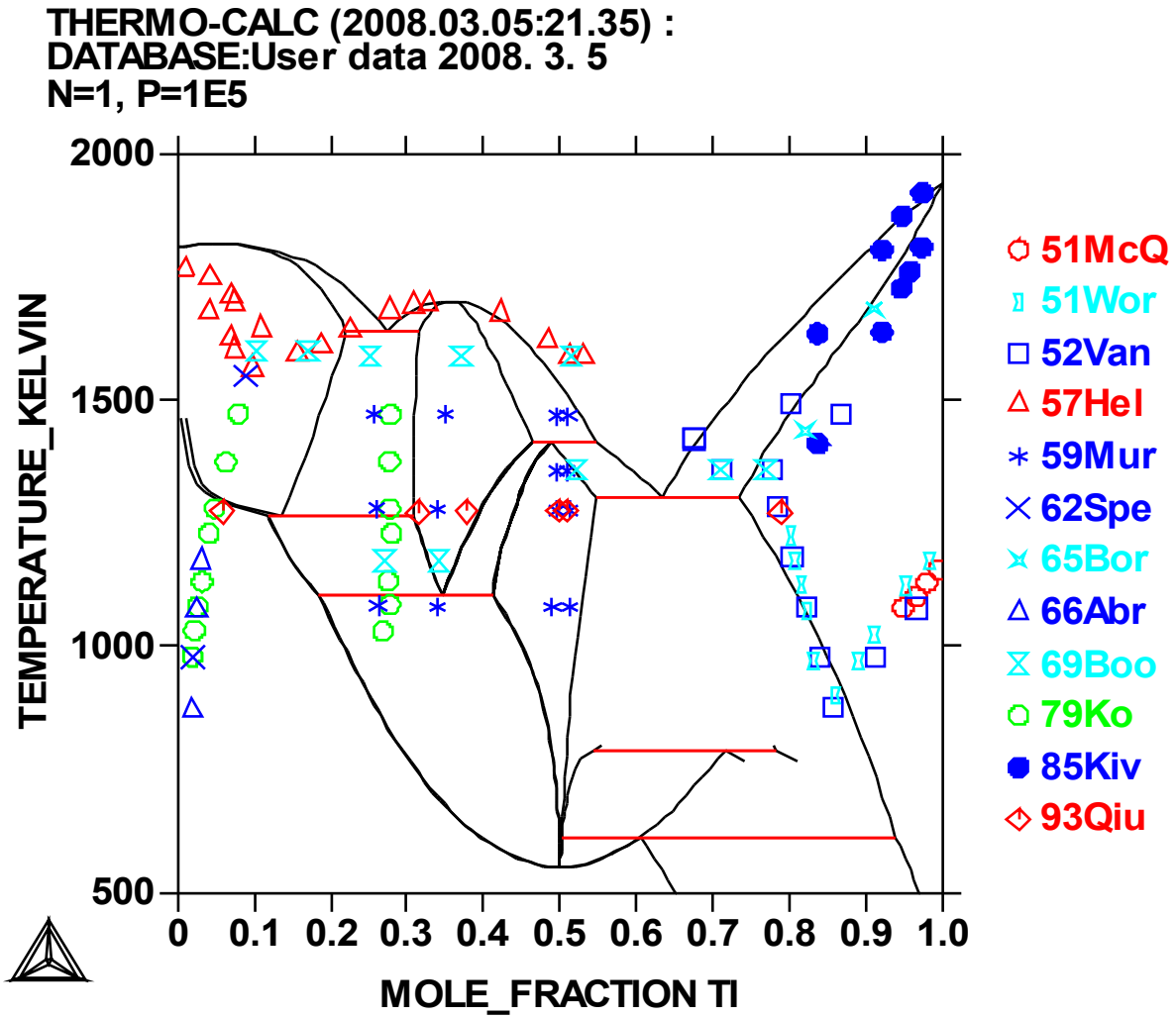
2008-03-05 21:31:25.17 output by user Nath from ASUS-P3SC-NATH



2008-02-28 00:32:12.62 output by user Nath from ASUS-F3SC-NATH



2008-02-28 00:52:57.75 output by user Nath from ASUS-F3SC-NATH



2008-03-05 21:35:36.28 output by user Nath from ASUS-P3SC-NATH

Extraits de TCCR User's Guide, State variables (p. 85,87)

As a unique feature, the Thermo-Calc software can calculate **chemical driving force** (*i.e.*, ***thermodynamic factor***) for phase transformation (precipitation of specific phase in a defined system). This energetic quantity can only be applied to a phase and cannot be used as conditions. Moreover, it should always be used with a specific suffix (`M/W/V/F`):

MNEMONIC	*MEANING*	*Notes*
`DGM(phase)`	Driving force of a phase per mole of components	All of them are always divided by `RT`, and are thus dimensionless.
`DGW(phase)`	Driving force of a phase per mass of components	
`DGV(phase)`	Driving force of a phase per volume of components	
`DGF(phase)`	Driving force of a phase per formula unit of components	

The constitution of a phase is expressed using site fractions (which is dimensionless):

MNEMONIC	*MEANING*	*Notes*
`QF(phase)`	Phase stability function of a phase	• *Being negative when the phase composition is inside a spinodal or positive elsewhere, in an equilibrium state;* • *Dimensionless*

PARROT

Quand s'arrêter?

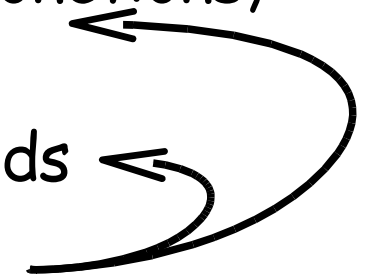
Lorsque la somme des carrés des écarts ne diminue plus et que vous êtes satisfait.

Si vous n'êtes pas satisfait:

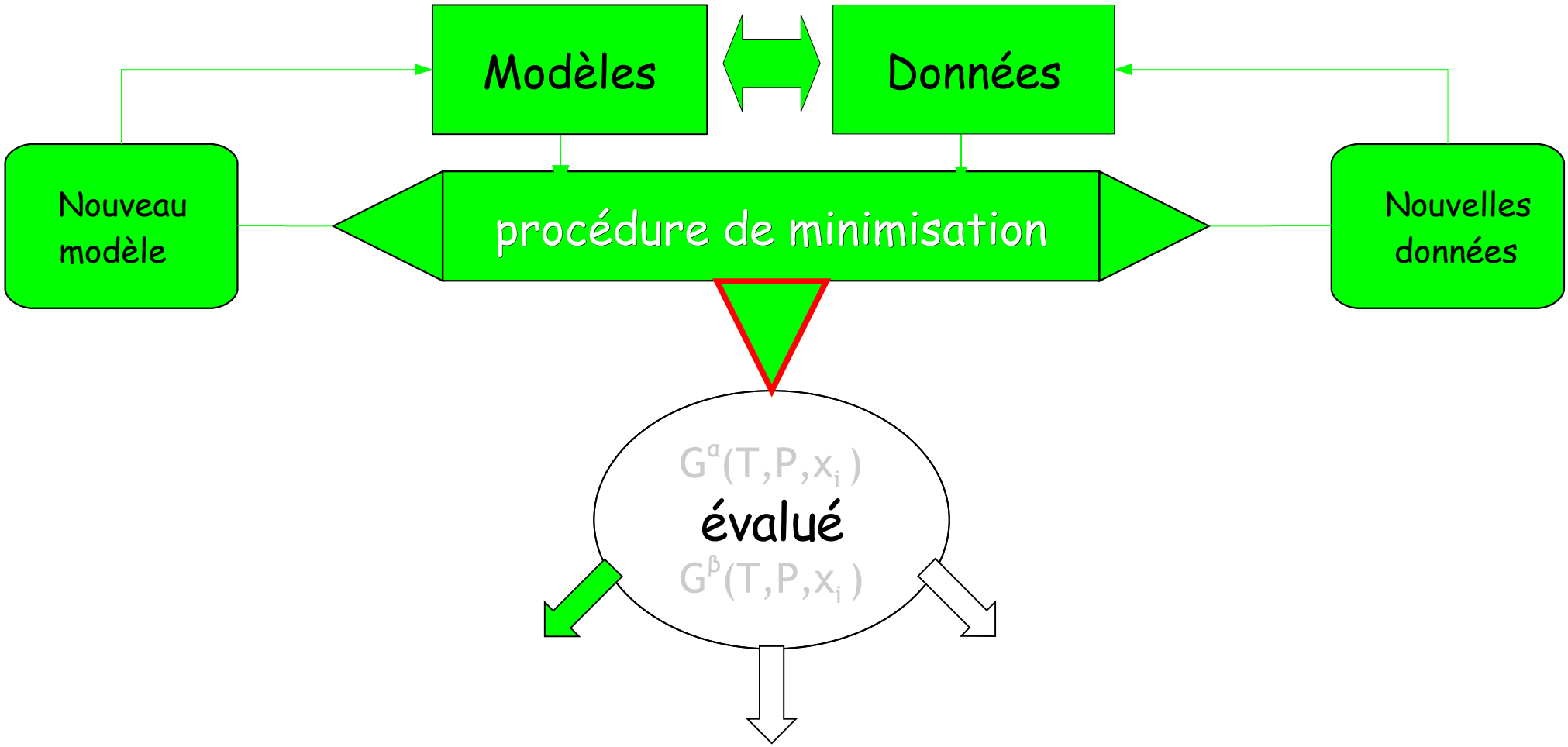
- changer incertitudes ou poids au niveau de E_E
- introduire des équilibres fictifs supplémentaires
- introduire/supprimer des paramètres
- modifier le modèle d'une phase
- relire les publis disponibles
- lancer des nouvelles manip

PARROT

- Entrer la description initiale (éléments, phases, fonctions, paramètres, valeurs initiales des variables)
- Calculer les équilibres, définir incertitudes et poids
- Optimiser
- Comparaison exhaustive avec les données expérimentales
- Vérification des équilibres métastables
- Arrondir



Evaluation thermodynamique



Documentation

Lorsque le processus de minimisation est terminé, il reste un important travail de documentation. Editer :

- un tdb susceptible d'être utilisé par n'importe quel utilisateur,
- des macros permettant de générer des figures comparant calculs et données expérimentales à partir de ce tdb,
- le pop file avec les valeurs finales des poids, incertitudes, les équilibres qualitatifs qui peuvent avoir été introduits interactivement,
- un rapport ou un article avec
  - l'analyse des données expérimentales et théoriques disponibles,
  - les hypothèses faites,
  - les points sur lesquels l'incertitude est importante pour lesquels de nouvelles manip ou calculs ab initio sont souhaitables

Documentation

Pour qu'un tdb doit utilisable par le plus grand nombre

- ASSESSED_SYSTEMS
- Constitution majoritaire : %

  PHASE C14_FE2TI % 2 2 1 !
  CONST C14_FE2TI :FE%,TI : FE,TI% : !
- Lacunes et constituants majoritaires

  PHASE BCC_B2 %MO 3 .5 .5 3
  > A2 when 1st and 2nd site have the same occupation !
  CONST BCC_B2 : FE,TI : FE,TI : VA : !
  TYPE_DEFINITION O IF(FE AND TI) THEN
  GES AMEND_PHASE_DESCRIPTION
  BCC_B2 C_S ,, FE:TI:VA !
- Des cas complexes peuvent être traités avec

  TYPE_DEFINITION, IF, C_S, MAJ, ...

Description originale

Bibliographie (descriptions disponibles, évaluations critiques, diagramme de phases, thermo, crystallo, ab initio, estimations, systèmes similaires, ...)

Définition des modèles pour chaque phase (penser à l'utilisation ultérieure, aux descriptions existantes susceptibles d'être couplées)

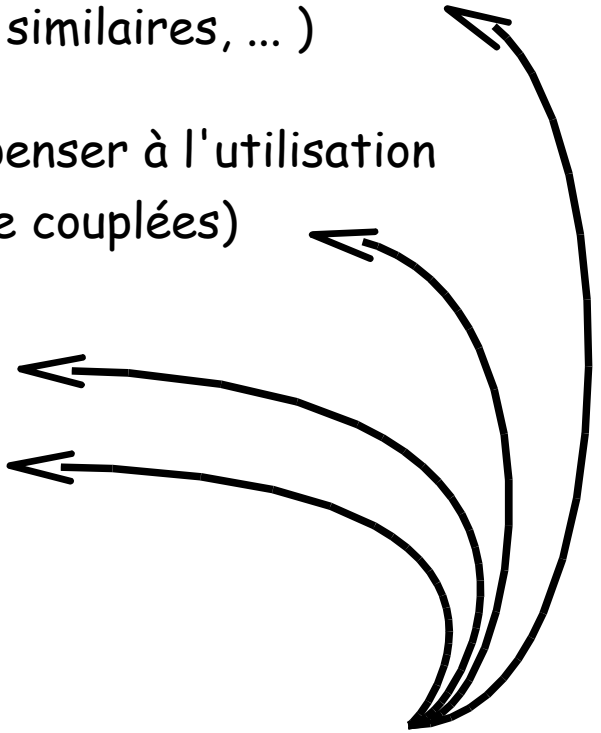
Edition de macros, exp

Edition du pop file

Optimisation (PARROT)

- paramètres, valeurs initiales
- optimisation, processus itératif
- vérification de la topologie des diagrammes métastables
- arrondis

Documentation (pop, tdb, rapport, article)



Constitution de bases de données thermodynamiques

La constitution d'une base de données thermodynamiques peut s'entendre comme

1. la description d'un simple système, par exemple binaire,
    a. à partir d'une publication où le travail d'optimisation est rapporté
    b. une évaluation originale du système
    c. la réoptimisation partielle du système (nouvelles données expérimentales, théoriques, compatibilité avec d'autres systèmes, ...)

2. la description d'un système complexe. La complexité de la tâche alors dépend largement du système considéré mais aussi de la précision visée, de la gamme de composition et de température à décrire.

Réoptimisation partielle

Peut être considérée comme une étape supplémentaire du processus itératif du processus de minimisation, en particulier lorsque vous avez produit la description originale.

Respecter au maximum le travail effectué avant, ne pas changer plus que nécessaire.

Si c'est le modèle d'une phase qui doit être changée pour des raisons de compatibilité, essayer de ne pas modifier les autres.

Si la réoptimisation est effectuée pour prendre en compte de nouvelles données, commencer par comparer ces dernières à la description existante.

Au niveau du rapport/article, motiver la réoptimisation et comparer tous les calculs à l'ancienne description.

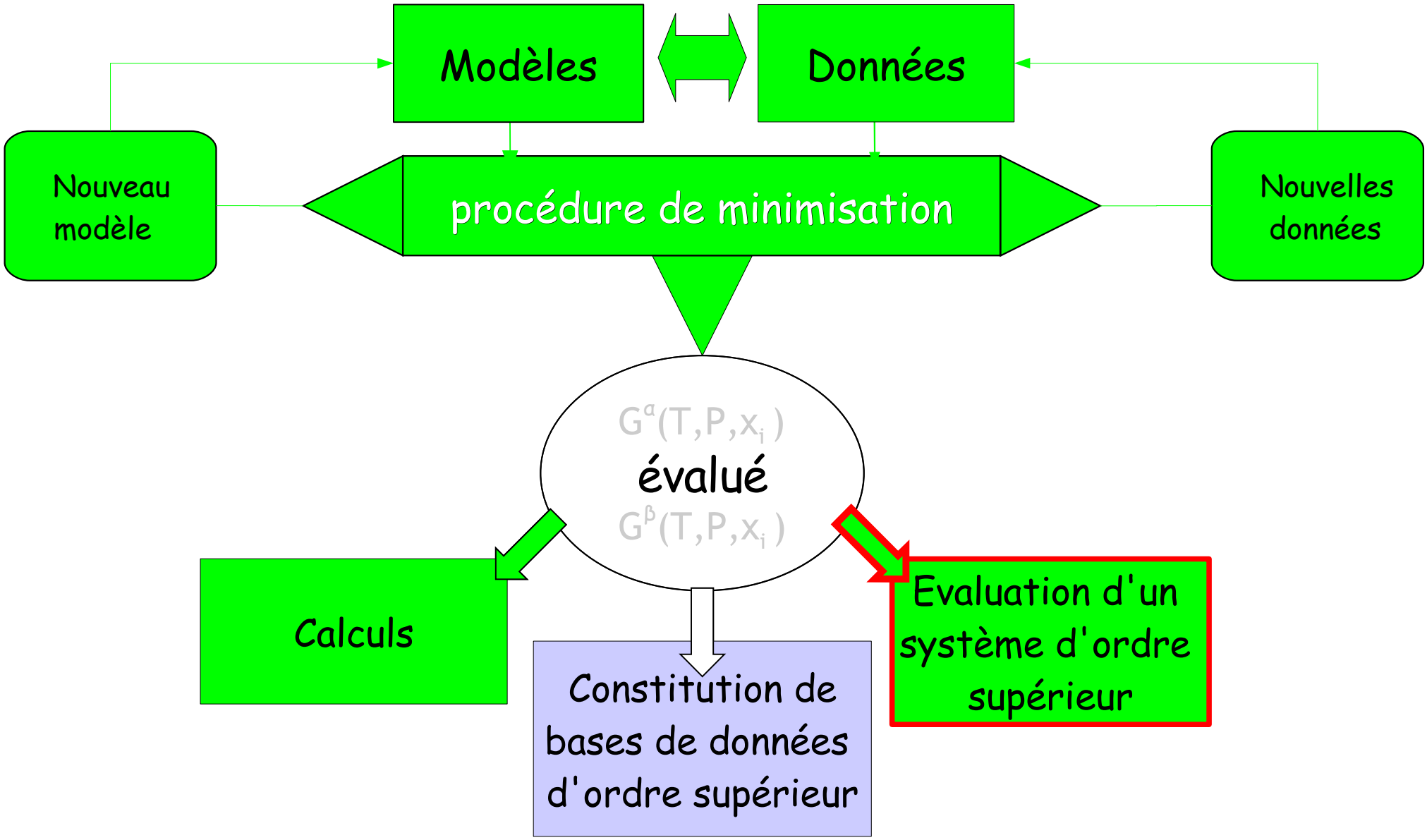
Constitution de bases de données thermodynamiques

La constitution d'une base de données thermodynamiques peut s'entendre comme

1. la description d'un simple système, par exemple binaire,
    a. à partir d'une publication où le travail d'optimisation est rapporté
    b. une évaluation originale du système
    c. la réoptimisation partielle du système (nouvelles données expérimentales, théoriques, compatibilité avec d'autres systèmes, ...)

2. la description d'un système complexe. La complexité de la tâche alors dépend largement du système considéré mais aussi de la précision visée, de la gamme de composition et de température à décrire.

Evaluation thermodynamique



Description ternaire (ou supérieure)

Avant toute optimisation

- compatibilité des sous-systèmes déjà décrits?
- modification si incompatibilité
- comparaison des données expérimentales à l'extrapolation des sous-systèmes

Surtout si la base est utilisée dans un domaine dilué, les paramètres complexes n'auront que peu d'effet.

Une analyse fine des données expérimentales complexes est souvent nécessaire (pollution, dérive de la composition lors d'un traitement thermique, état d'équilibre à vérifier). Le calcul peut vous aider à comprendre l'histoire du matériau, les phénomènes de ségrégation, d'effusion, à examiner les échantillons plus efficacement.

La révision profonde d'un système binaire peut s'imposer.

Description ternaire (ou supérieure)

Lorsque

- toutes les descriptions des systèmes constitutifs sont compatibles,
- la description des systèmes constitutifs est jugée suffisamment précise,
- des différences notables entre extrapolation des systèmes constitutifs et connaissance expérimentale du système sont observées,

une évaluation suivant la procédure précédemment présentée peut être engagée.

Description ternaire (ou supérieure)

Eviter d'optimiser l'enthalpie libre d'un composé binaire métastable à partir de renseignements expérimentaux dans un seul système ternaire.

Fixer G et optimiser L si l'étude simultanée de plusieurs ternaires n'est pas possible.

Vérifier les descriptions d'ordre inférieure en fin de description.

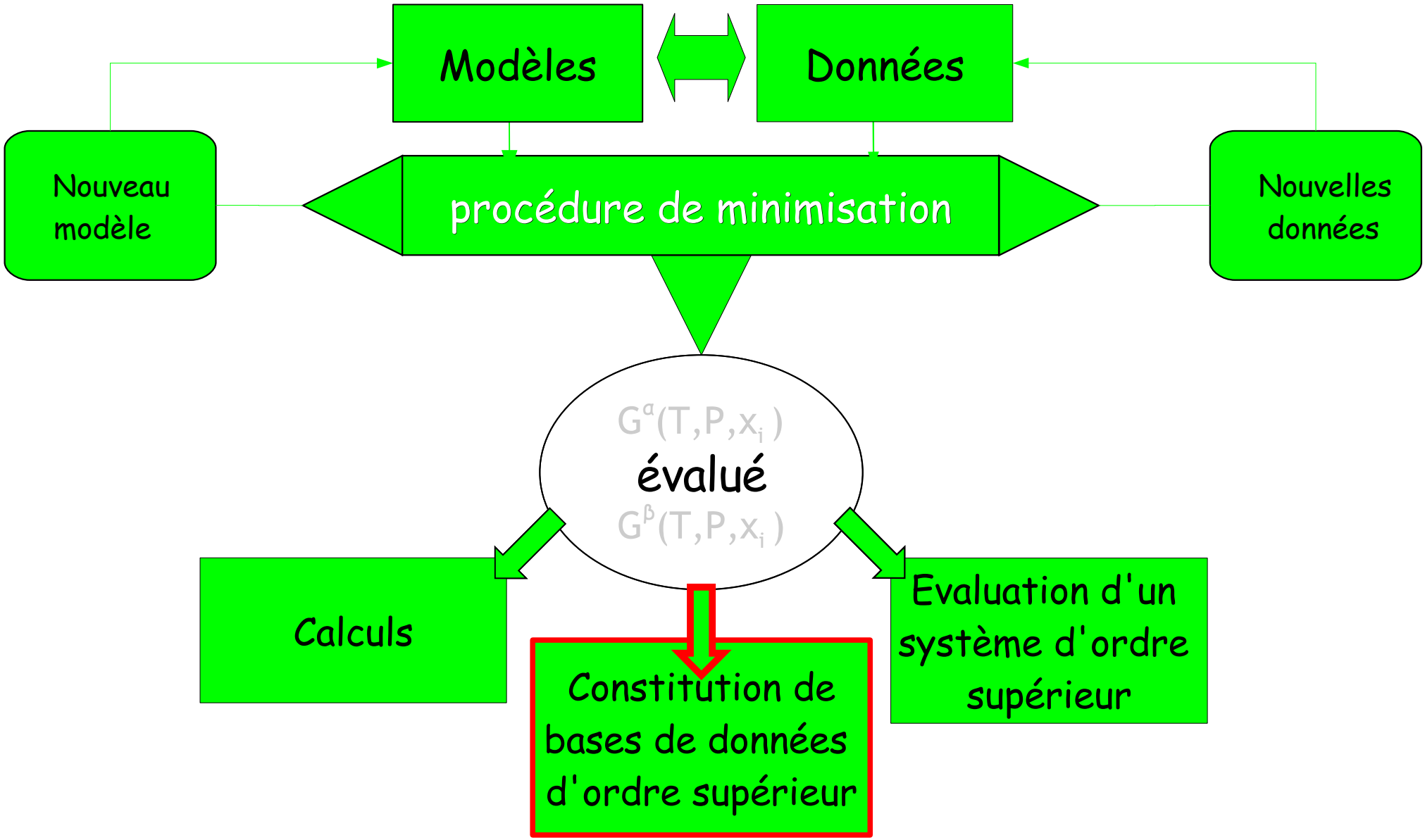
Description ternaire (ou supérieure)

Pour décrire la solubilité de *C* dans $(A)_a(B)_b$

- $(A,C)_a(B)_b$
- $(A)_a(B,C)_b$
- $(A,C)_a(B,C)_b$
- $(A)_a(B)_b(C,\square)_c$

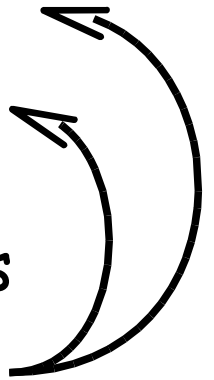
Les domaines de composition décrits par ces modèles diffèrent. L'étendue mais surtout l'orientation de l'extension ternaire expérimentale peut donc guider dans le choix du modèle ou des paramètres d'interaction dominants tout autant que les renseignements d'ordre crystallographique parfois non disponibles.

Evaluation thermodynamique

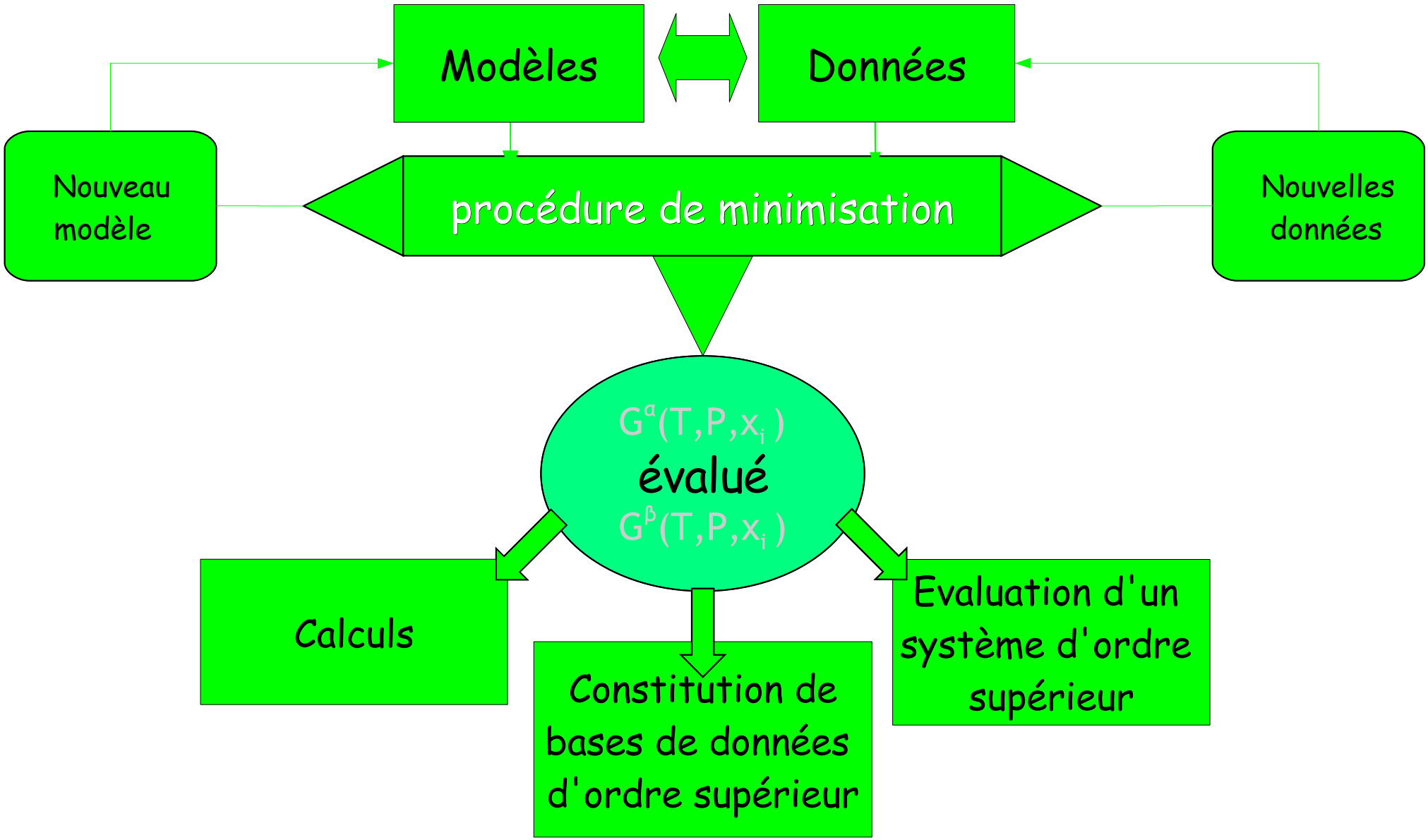


Description d'un système complexe

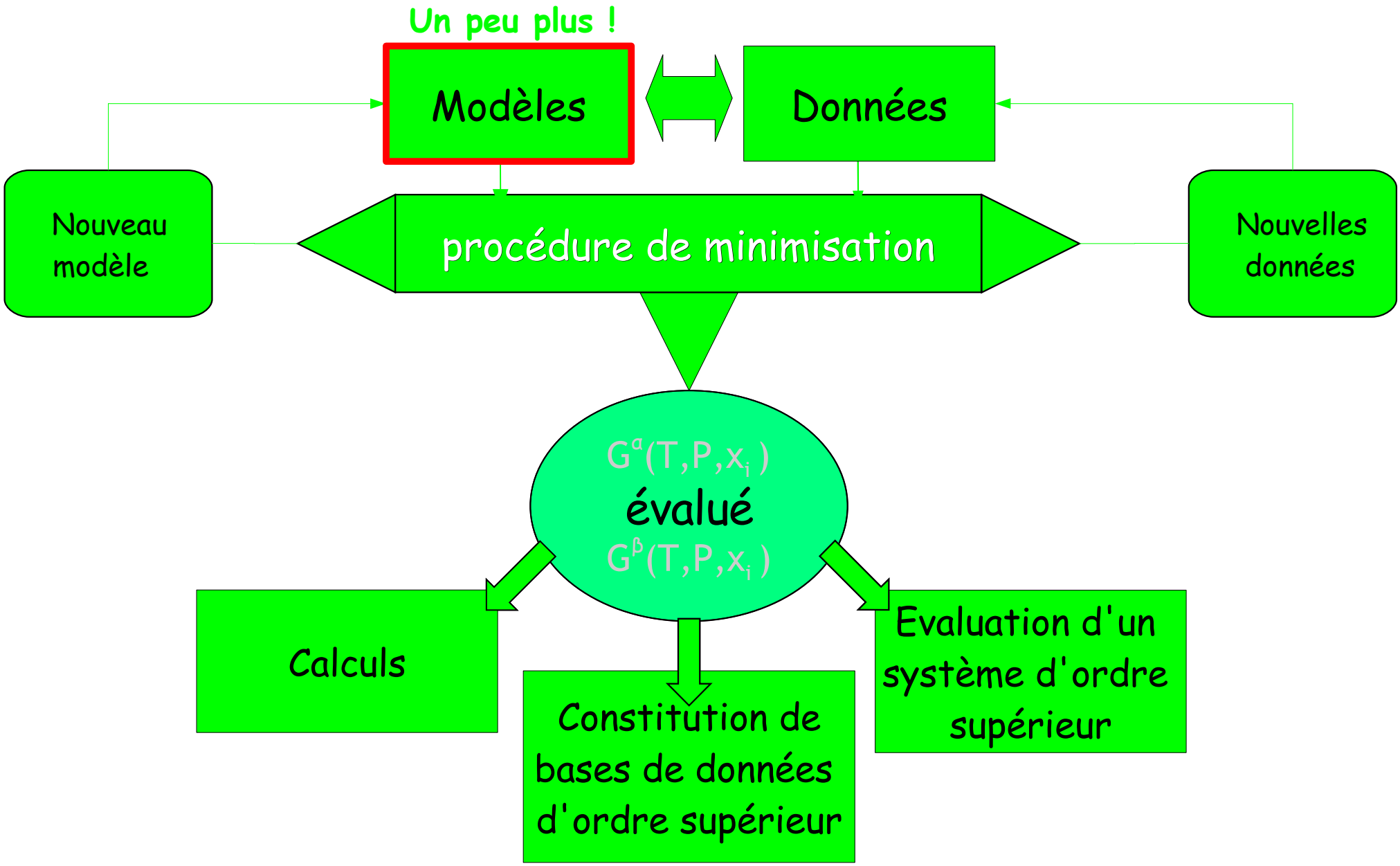
- Vérifier la compatibilité des descriptions (1 phase = 1 modèle)
- Réestimer certaines phases dans certains systèmes si nécessaire
- Estimation grossière des G de composés métastables
- Comparaison des calculs aux données expérimentales disponibles, identification des déviations systématiques
- Réestimation des systèmes constitutifs problématiques ou évaluation des systèmes manquants à l'origine de ces déviations
- Documentation



Evaluation thermodynamique



Evaluation thermodynamique



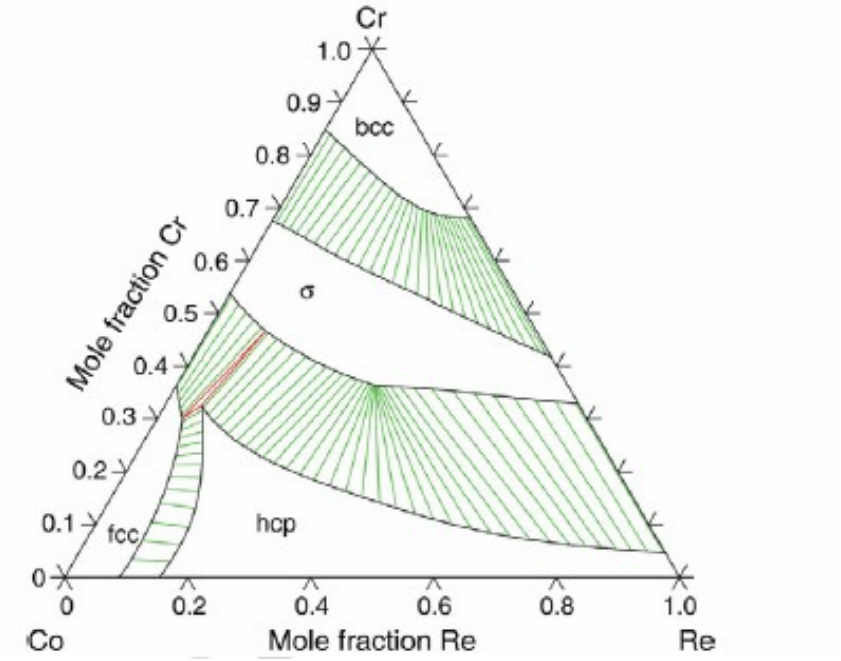
Modèles thermodynamiques
contribution indépendante de la configuration

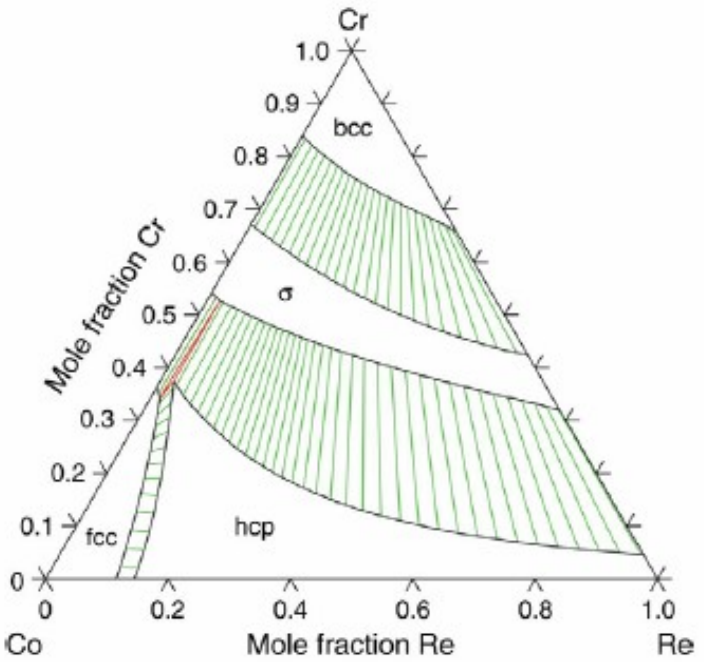
Modèle en sous-réseau
« classique »

$$G_m^{\sigma} = G_m^{\mathrm{dis}}(x_i) + \Delta G_m^{\mathrm{conf}}\left(y_i^s\right),$$

$$G_m^{\mathrm{dis}}(x_i) = \sum_i x_i \, {}^{\mathrm{o}}G_i^{\sigma} + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{\nu} x_i x_j \left(x_i - x_j\right)^{\nu} L_{i,j}^{\nu,\sigma}$$

$$\Delta G_m^{\mathrm{conf}}\left(y_i^s\right) = \sum_i \sum_j \sum_k y_i^{(1)} y_j^{(2)} y_k^{(3)} \Delta G_{i:j:k}^{\sigma} + a^{(s)} RT \sum_s \sum_i y_i^{(s)} \ln y_i^{(s)},$$





Modèles thermodynamiques
contribution indépendante de la configuration

```
$ Laves_C14 Phase (New model)

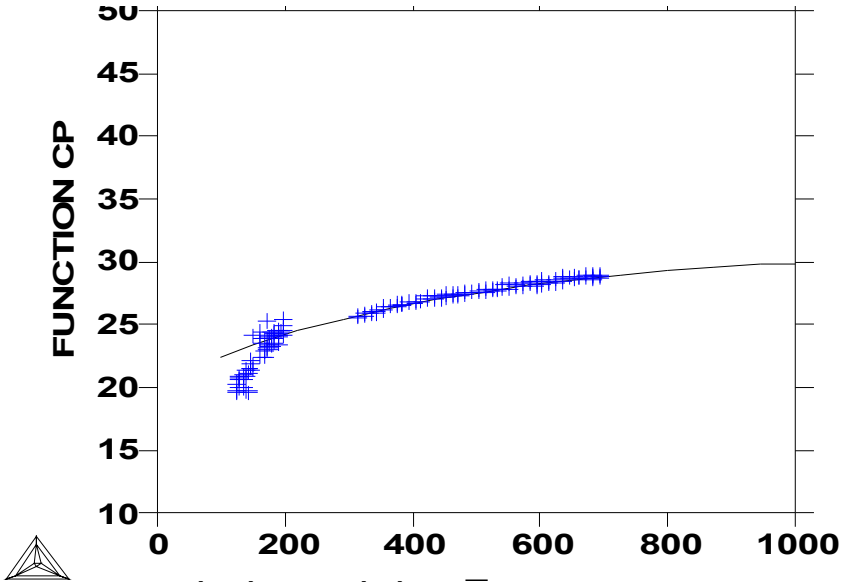
TYPE_DEFINITION O GES A_P_D LAVES_C14 STATUS 02200800,,, !
TYPE_DEFINITION L GES A_P_D LAVES_C14 DIS_PART DIS_C14,,, !

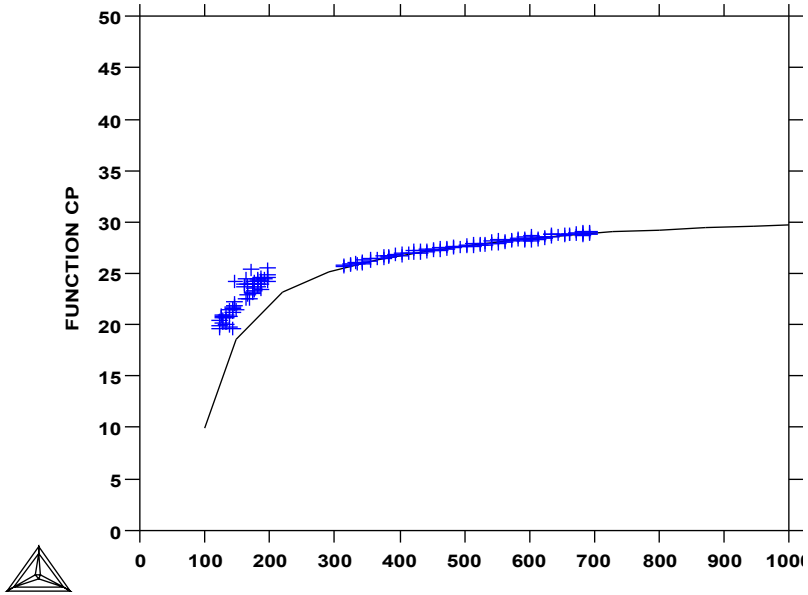
PHASE DIS_C14 % 1 1!
CONSTITUENT DIS_C14 : FE%,TI :!

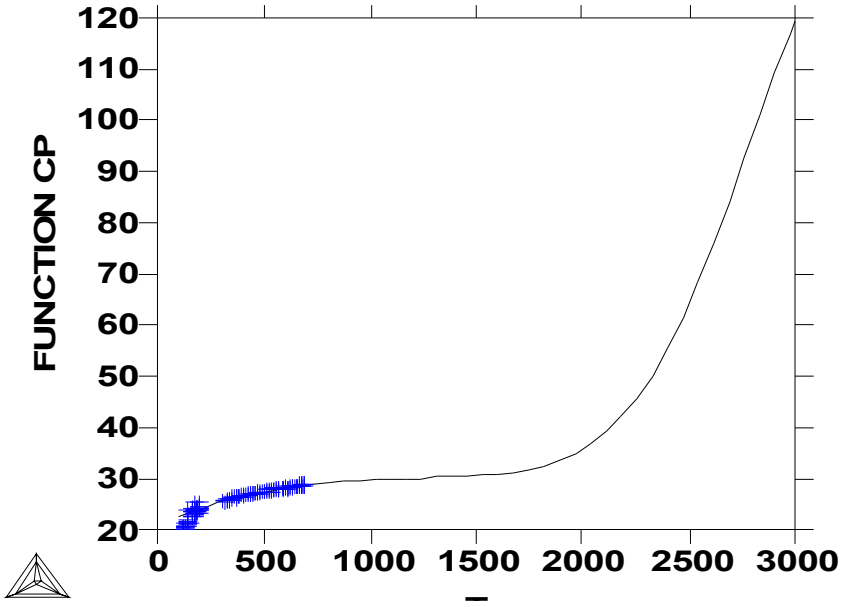
PHASE LAVES_C14 %OL 3 1 2 3!
CONSTITUENT LAVES_C14 :FE%,TI : FE,TI% : FE%,TI :!

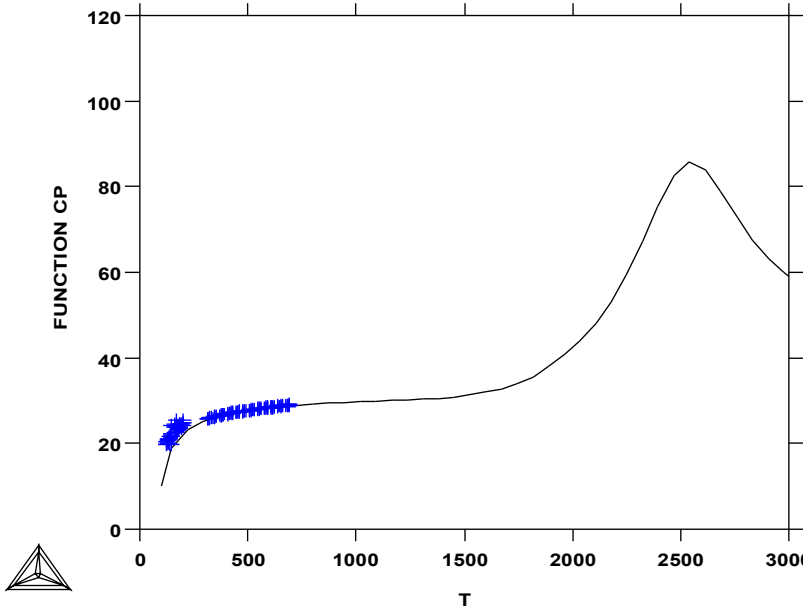
PARAMETER G(DIS_C14,FE;0) 298.15 GHSERFE+5000; 3000 N!
PARAMETER G(DIS_C14,TI;0) 298.15 GHSERTI+5000; 3000 N!
PARAMETER L(DIS_C14,FE,TI;0) 298.15 -11218.; 3000 N!
PARAMETER L(DIS_C14,FE,TI;1) 298.15 +11743.; 3000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,FE:TI:FE;0) 298.15 +6*GC14FETI; 3000 N!
```

Fitting Cp data (Kumar)



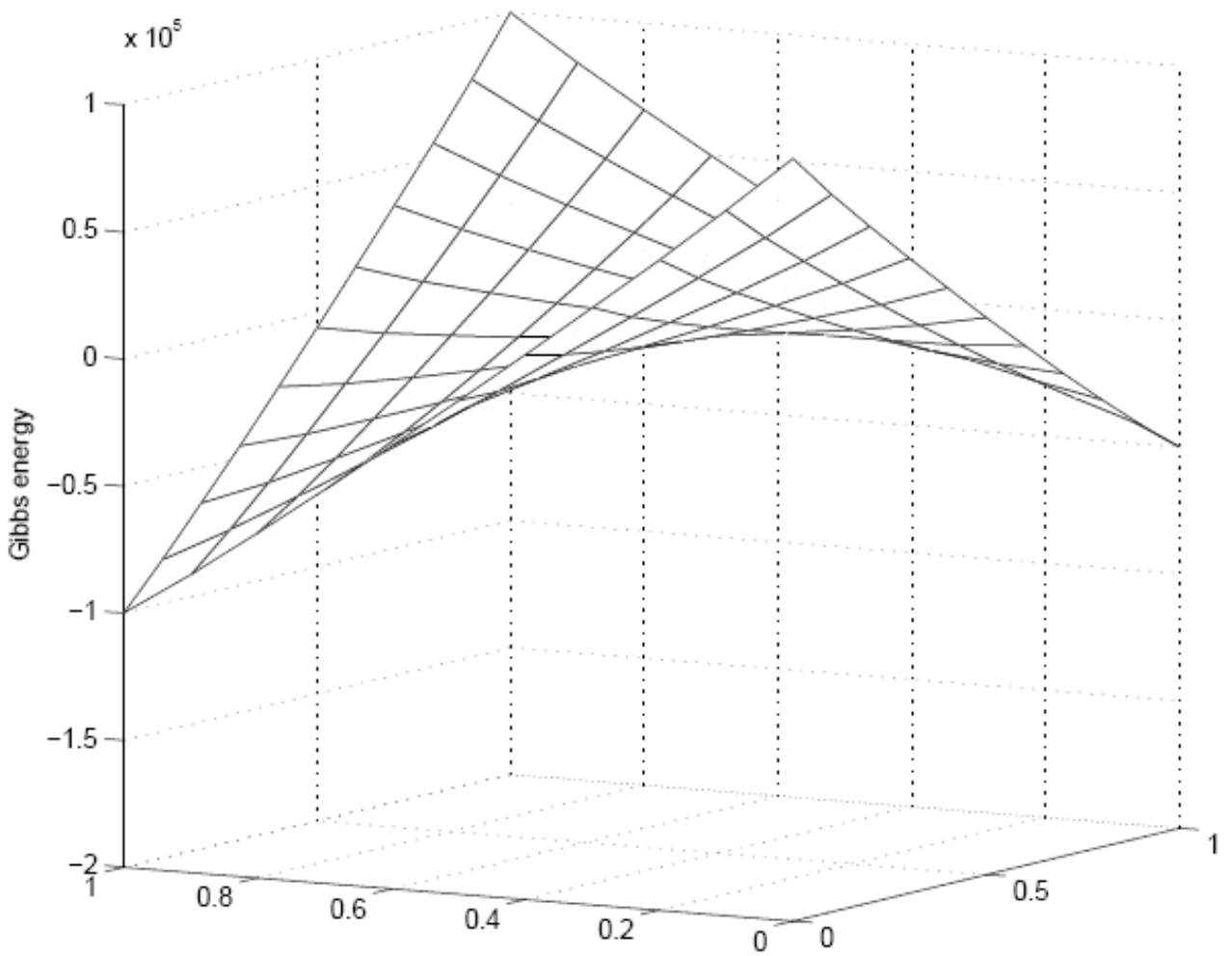






Modèles thermodynamiques – liquide ionique

$$(A^{+a}, B^{+b})(C^{-c}, D^{-d})$$



Computational Thermodynamics,Assessing Thermodynamic Data and Creating Multicomponent Databases using the Calphad Method,H.L. Lukas, S.G. Fries, B. Sundman

Modèles thermodynamiques – liquide ionique

$$(\mathrm{C}_i^{+\nu_i})_P(\mathrm{A}_j^{-\nu_j}, \mathrm{Va}, \mathrm{B}_k^0)_Q$$

$$P = \sum_j \nu_j y_{\mathrm{A_j}} + Q y_{\mathrm{Va}}$$

$$Q = \sum_i \nu_i y_{\mathrm{C}_i}$$

$$x_{\mathrm{C}_i} = \frac{P y_{\mathrm{C}_i}}{P + Q(1 - y_{\mathrm{Va}})}$$

$$x_{\mathrm{D}_i} = \frac{Q y_{\mathrm{D}_i}}{P + Q(1 - y_{\mathrm{Va}})}$$

Va chargées -Q

Si on s'intéresse aux cas simples

$(C_1^{+a},C_2'^{+a})_P(O^{-2})_Q$, P=2, Q=a

$(C_1^{+a},C_2^{+b})_P(O^{-2})_Q$, P=2, Q=a pour y_{C_1}=1

P=2, Q=b pour y_{C_2}=1

$(C^{+a})_P(O^{-2},Va)_Q$, P=2, Q=a pour y_O=1

P=a, Q=a pour y_{VA}=1

Va chargées -a

Modèles thermodynamiques – liquide ionique

$$(\mathrm{C}_i^{+\nu_i})_P(\mathrm{A}_j^{-\nu_j},\mathrm{Va},\mathrm{B}_k^0)_Q$$

$$
\begin{aligned}
{}^{srf}G_m &= \sum_i\sum_j y_{\mathrm{C_i}}y_{\mathrm{A_j}}\ {}^oG_{\mathrm{C_i:A_j}} + Qy_{\mathrm{Va}}\sum_i y_{\mathrm{C_i}}\ {}^oG_{\mathrm{C_i}} + Q\sum_k y_{\mathrm{B_k}}\ {}^oG_{\mathrm{B_k}} \\
{}^{cnf}S_m &= -R\left[P\sum_i y_{\mathrm{C_i}}\ln(y_{\mathrm{C_i}}) + Q\left(\sum_j y_{\mathrm{A_j}}\ln(y_{\mathrm{A_j}}) + y_{\mathrm{Va}}\ln(y_{\mathrm{Va}}) + \right.\right. \\
&\quad \left.\left.\sum_k y_{\mathrm{B_k}}\ln(y_{\mathrm{B_k}})\right)\right] \\
{}^{E}G_m &= \sum_{i_1}\sum_{i_2}\sum_j y_{i_1}y_{i_2}y_j L_{i_1i_2:j} + \sum_{i_1}\sum_{i_2} y_{i_1}y_{i_2}y_{\mathrm{Va}}^2 L_{i_1i_2:\mathrm{Va}} + \\
&\quad \sum_i\sum_{j_1}\sum_{j_2} y_i y_{j_1}y_{j_2}L_{i:j_1j_2} + \sum_i\sum_j y_i y_j y_{\mathrm{Va}}L_{i:j\mathrm{Va}} + \\
&\quad \sum_i\sum_j\sum_k y_i y_j y_k L_{i:jk} + \sum_i\sum_k y_i y_k y_{\mathrm{Va}}L_{i:\mathrm{Va}k} + \sum_{k_1}\sum_{k_2} y_{k_1}y_{k_2}L_{k_1k_2}
\end{aligned}
$$

Modèles thermodynamiques – liquide ionique

$$(\mathrm{C}_i^{+\nu_i})_P(\mathrm{A}_j^{-\nu_j}, \mathrm{Va}, \mathrm{B}_k^0)_Q$$

$(C_1^{+a},C_2^{+a})_P(O^{-2})_Q$	équivalent à $(C_{1_2}O_a,C_{2_2}O_a)$
	ou $(C_{1_{2/a}}O,C_{2_{2/a}}O)$ ou $(C_1O_{a/2},C_2O_{a/2})$
$(C_1^{+a},C_2^{+b})_P(O^{-2})_Q$	équivalent à $(C_1O_{a/2},C_2O_{b/2})$
$(C_1^{+a},C_2^{+b})_P(Va)_Q$	équivalent à (C_1,C_2)
$(C^{+a})_P(Va,B)_Q$	équivalent à (C,B)
$(C_1^{+a},C_2^{+b})_P(Va,B)_Q$	équivalent à (C_1,C_2,B)
$(C^{+a})_P(S^{-2},Va,S)_Q$	équivalent à $(C,C_{2/a}S,S)$