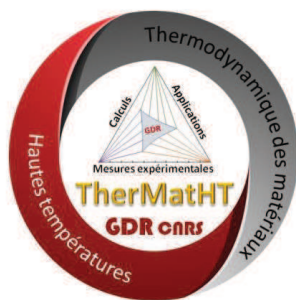


# GdR CNRS « TherMatHT » 7<sup>èmes</sup> Journées Annuelles

23-24 janvier 2020, Toulouse

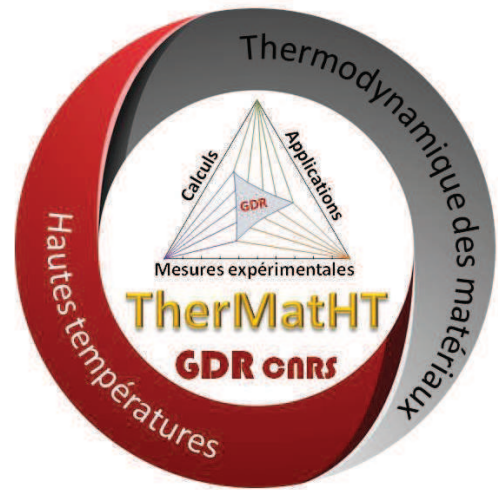




**GdR CNRS 3584 *TherMatHT***

**[www.thermatht.fr](http://www.thermatht.fr)**

Bienvenue aux  
**7<sup>èmes</sup> Journées Annuelles  
du GdR TherMatHT**



Les 7<sup>èmes</sup> JA du GDR TherMatHT se déroulent du 23 au 24 janvier 2020, au sein de l'INP-ENSIACET à Toulouse, qui héberge une partie des laboratoires organisateurs, le CIRIMAT (<http://www.cirimat.cnrs.fr>) et le LGC (<https://lgc.cnrs.fr>).

Ces journées sont ouvertes aux **chercheurs, ingénieurs et jeunes chercheurs (doctorants, post-docs...)** des secteurs académique et industriel, et sont l'occasion d'échanger sur les problématiques et avancées concernant la thermodynamique de matériaux variés (métaux, céramiques, verres...).

Les **présentations, sous forme orale et/ou par affiche**, visent à exposer des résultats de travaux de recherche, le développement de modèles ou bases de données, ou encore discuter de difficultés, surmontées ou non, en lien avec la thermodynamique des matériaux. Des **stands industriels** d'équipementiers sont également à disposition des participants sur toute la durée des JA.

A noter qu'en amont de ces journées, une formation à l'utilisation du logiciel *ThermoCalc* a été organisée les 21 et 22 janvier 2020, sur le même site.

Bienvenue à Toulouse !

Le Comité local d'organisation



## Comité local d'organisation

L'organisation de ces JA 2020 a été confiée à deux laboratoires Toulousains :

### **CIRIMAT (ordre alphabétique) :**

- Damien CONNETABLE
- Christophe DROUET
- Caroline JOB (secrétariat)
- Jacques LCAZE
- Alessandro PUGLIARA
- Aurélie VANDE PUT



### **LGC :**

- Laurent CASSAYRE



Site web dédié aux JA : <https://thermatht7.sciencesconf.org>

Contacteur le comité d'organisation : [thermatht7@sciencesconf.org](mailto:thermatht7@sciencesconf.org)



Stands industriels / Partenaires (par ordre alphabétique)

# METTLER TOLEDO

**ribori**.  
INSTRUMENTATION



**setaram**  
KEP TECHNOLOGIES

## Informations pratiques

L'ensemble des JA se déroulera sur le site de l'ENSIACET à Toulouse-Labège, localisé sur le campus de Toulouse INP.

### Accédez à l'ENSIACET en transport en commun

#### Depuis l'aéroport de TOULOUSE-BLAGNAC

**1<sup>ère</sup> solution** : Prenez le bus « navette Tisséo-aéroport » pour aller en centre-ville. Il y a des bus toutes les 20 minutes (environ 8€ le trajet). Descendez à l'arrêt « Jeanne d'Arc » (parcours d'15 min) pour prendre la **ligne B du Métro direction RAMONVILLE**. Descendez au **terminus RAMONVILLE** (environ 25 min). Prenez le **bus ligne 79 direction RAMONVILLE** (toutes les 10-15 min). Descendez à l'Arrêt « INP » ou « Arts » (environ 10 min). Puis marchez à pied (5 min) vers l'ENSIACET qui se trouve en bas du campus de Toulouse INP (voir plan ci-après).

**2<sup>ème</sup> solution** : Prenez **Tram T2**. Il y a des trams environ toutes les 15 minutes. Descendez au **Terminus « Palais de Justice »** (parcours environ en 45 min) pour prendre la **ligne B du Métro direction RAMONVILLE**. Descendez au **terminus RAMONVILLE** (environ 20 min). Prenez le **bus ligne 79 direction RAMONVILLE** (toutes les 10-15 min). Descendez à l'Arrêt « INP » ou « Arts » (environ 10 min). Puis marchez à pied (5 min) vers l'ENSIACET qui se trouve en bas du campus de Toulouse INP (voir plan ci-après).

#### Depuis la gare MATABIAU / centre-ville (Jean Jaurès)

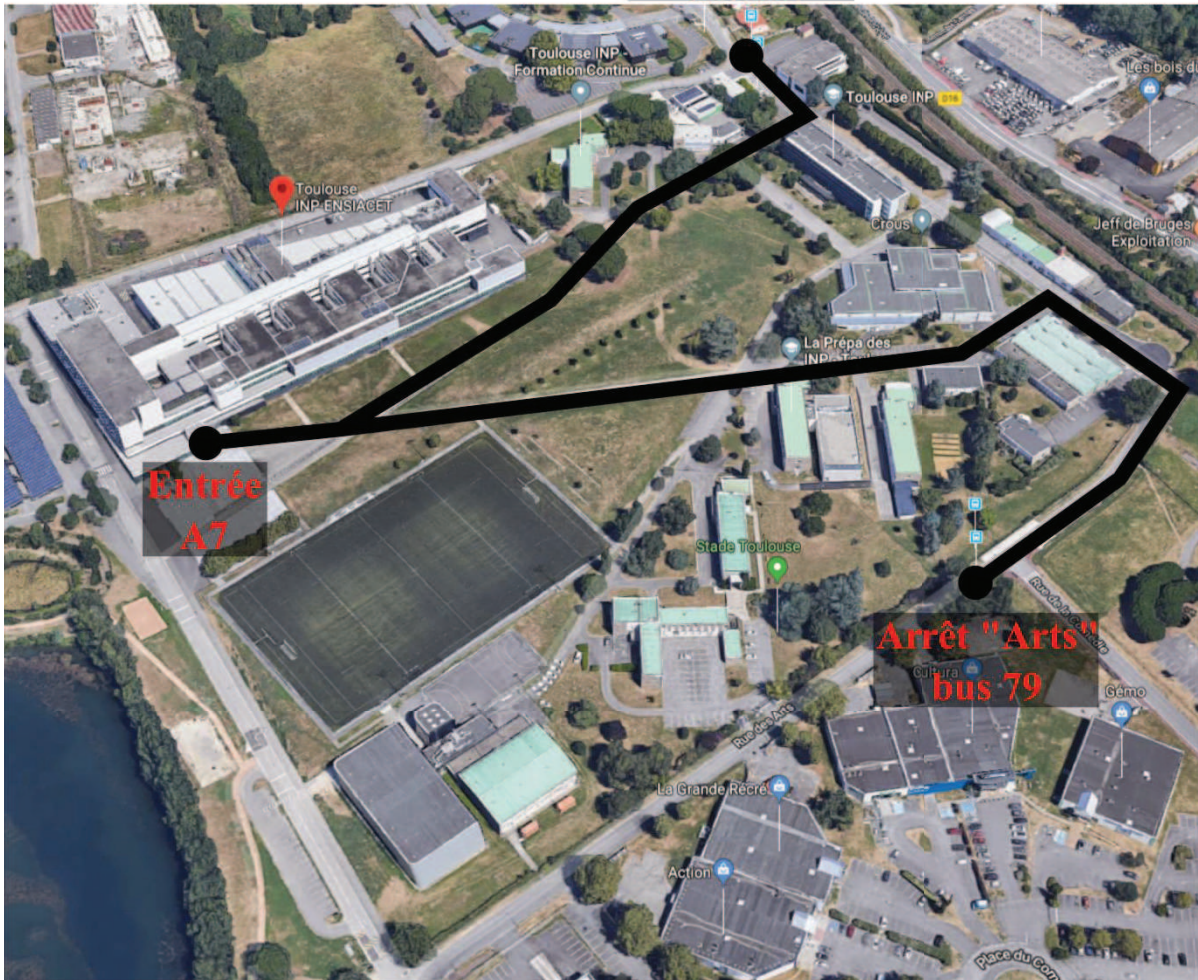
A la gare Matabiau, prenez la **ligne A du métro direction Basso Cambo** et arrêtez-vous à la **station Jean-Jaurès** (3 min) pour prendre la **ligne B du métro direction RAMONVILLE**. Descendez au **Terminus RAMONVILLE** (environ 25 min).

Depuis le Terminus RAMONVILLE, prenez le **bus ligne 79** (toutes les 10-15 min). Descendez à l'Arrêt « INP » ou « Arts » (environ 10 min). Puis marchez à pied (5 Min) vers l'ENSIACET qui se trouve en bas du campus de Toulouse INP (voir plan ci-après).

#### Depuis LABEGE

Prenez le **bus ligne 79 direction RAMONVILLE** (toutes les 10-15 min). Descendez à l'Arrêt « INP » ou « Arts » (environ 10 min). Puis marchez à pied (5 min) vers l'ENSIACET qui se trouve en bas du campus de Toulouse INP (voir plan ci-après).

**Arrêt "INP"  
bus 79**



# Plan du réseau Tisséo de Toulouse



## Ticket « 10 déplacements »

13,70 €

Vous souhaitez vous déplacer ponctuellement sur le réseau Métro, Tram et Bus Tisséo (hors Navette aéroport) : gérez votre stock de déplacements au gré de vos envies.

## Ticket « 3 jours »

12,20 €

Pour vous déplacer autant de fois que vous le souhaitez durant 3 jours consécutifs. Ce titre est valable de sa 1ère validation jusqu'aux derniers départs des Métro, Tram et Bus Tisséo du 3ème jour (hors Navette aéroport).



<b>Ticket « Tribu »</b>	<b>8,20 €</b>
Idéal si vous vous déplacez en groupe (2 à 12 personnes voyageant ensemble), ce titre vous permet de réaliser jusqu'à 12 déplacements sur le réseau Métro, Tram et Bus Tisséo (hors Navette Aéroport), au cours d'une même journée (valable de la 1ère validation et jusqu'aux derniers départs.	
<b>Ticket « journée »</b>	<b>6,10 €</b>
Pour vous déplacer autant de fois que vous le souhaitez, tout au long de la journée. Ce titre est valable de sa 1ère validation jusqu'aux derniers départs des Métro, Tram et Bus Tisséo (hors Navette aéroport).	
<b>Ticket « 1 déplacement dernier minute »</b>	<b>2,00 €</b>
Vous pouvez acheter à la dernière minute un titre de transport, à bord des bus, pour réaliser 1 déplacement sur le réseau Métro, Tram et Bus Tisséo (hors Navette aéroport).	
<b>Ticket « 1 déplacement »</b>	<b>1,70 €</b>

#### Règles d'utilisation

- La validation de tous les titres de transport est obligatoire avant l'accès aux quais du métro et à chaque montée dans le Tram ou le bus.
- Un déplacement permet d'utiliser 4 lignes différentes (3 en cas de stationnement dans un parc relais) sur une période d'1 heure (1h30 si utilisation de la Navette aéroport) à partir de la première validation.

## Repas du jeudi 23 janvier au soir

Le dîner du jeudi 23 janvier sera pris au restaurant « Les caves de la Maréchale », en centre-ville de Toulouse, localisé au **3 Rue Jules Chalande** (à 200 m de la Place du Capitole). Le rendez-vous est fixé **sur place à 20h**.



# Programme des journées

Jeudi 23/01/2020		
Matin	08:00	Accueil des participants
	09:00	Ouverture des journées
	09:20	P. Bénigni - Analyse du modèle thermodynamique de type « lattice-hole » classique pour décrire les liquides
	09:40	D. Neuville - How can link the configurational entropy of melts at their structure?
	10:00	S. Schuller - Bilan des ateliers thermodynamiques des verres 2016-2019 – Groupe de travail "Verre" du GdR TherMatHT
	10:20	<i>Pause café / stands / posters</i>
	10:50	J. Claquesin - Etude thermodynamique du système ternaire CaCl <sub>2</sub> -CaF <sub>2</sub> -CaO
	11:10	C. Drouet - Thermodynamique des apatites : de la calorimétrie de chute au modèle prédictif Therm'AP
	11:30	H. Gailhanou - Thermodynamic properties of clay minerals by calorimetric methods: the case of mixed-layer illite-smectite
	11:50	X. Lingling - Thermodynamic of Ti ions in Ti: sapphire crystal growth
Déjeuner	12:10	<i>Déjeuner (CROUS Labège)</i>
Après-Midi	14:00	J. Andrieux - Grandeurs thermodynamiques et stabilité thermique de la phase Tau <sub>3</sub> (Al <sub>3</sub> B <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>14</sub> ) du système ternaire Al-B-C
	14:20	P. Maugis - Temperature – stress phase diagram of the carbon-supersaturated body-centered Fe-C system
	14:40	N. Bouliez - Description thermodynamique du système quaternaire W-Ni-Co-Fe
	15:00	M. Dottor - Utilisation de l'analyse thermique différentielle pour la caractérisation de différentes nuances de zirconium
	15:20	J.-M. Joubert - Bilan du groupe de travail "Métallurgie" du GdR TherMatHT
	15:40	<i>Pause café / stands / posters</i>
	16:10	J. Schawe (Mettler Toledo) - Polymorphism and the formation of different glasses in bulk metallic glass forming alloys
	16:30	Y. Ricci (Ribori Instrumentation) - Mesures à hautes températures
	16:50	R. Razouk - First experimental traceable results of specific heat measurements at high temperature by drop calorimetry
	17:10	A. Akka - Analyse thermique d'un CUBESAT
	17:30	<i>Visite LGC / CIRIMAT (facultative)</i>
Dîner	20:00	<i>Dîner au restaurant "Les caves de la Maréchale" (3 Rue Jules Chalande, Toulouse centre)</i>

		Vendredi 24/01/2020
<b>Matin</b>	08:00	Accueil des participants
	09:00	S. Gossé - Experimental investigation of the U-Zr-Fe-O liquid miscibility gap
	09:20	C. Guéneau - Thermodynamic modelling of the U-Pu-Am-O System
	09:40	A. Pisch - Thermodynamics of alkaline-earth oxides
	10:00	J.-M. Joubert - Modélisation Calphad à haute pression
	10:20	<i>Pause café / stands / posters</i>
	10:50	I. Nuta - Évaluation thermodynamique des précurseurs ALD
	11:10	B. Sundman - <i>OpenCalphad</i> a tool for developing thermodynamic models
	11:30	Informations sur le GdR
	11:50	Clôture des journées
Déjeuner	12:10	<i>Déjeuner (CROUS Labège)</i>

 **Liste des résumés**



## Analyse du modèle thermodynamique de type « lattice-hole » classique pour décrire les liquides

P. Benigni<sup>1</sup>

*1. Aix Marseille Univ., Université de Toulon, CNRS, IM2NP, Marseille, France*

**Most-clés :** *Liquide, Modèle lattice-hole, équation d'état, point critique, diagramme de phases,*

---

Oral seul

Oral doublé par une affiche

Affiche seule

---

### RESUME

Une analyse thermodynamique complète du modèle classique de liquide de type « lattice-hole » à deux paramètres est présentée. A notre connaissance, et malgré sa simplicité formelle et sa large utilisation, aucune analyse complète du modèle n'était disponible auparavant dans la littérature. Notre analyse montre que le modèle dépeint un comportement de type van der Waals. Le diagramme de phases calculé issu du modèle comporte une ligne de coexistence entre une phase condensée et une phase gazeuse se terminant en un point critique. Le modèle ne permet pas de décrire une transition entre deux phases condensées, telle que la fusion d'un cristal. Le modèle a ensuite été paramétré pour simuler un liquide fragile typique susceptible de vitrifier, l'ortho-terphényle. Sous pression atmosphérique, la comparaison avec les informations expérimentales disponibles montre que l'accord est au mieux de nature qualitative ou semi-quantitative. A des pressions plus élevées, aucun paramétrage satisfaisant du modèle n'a pu être réalisé.

Dans ce travail, seule la version la plus simple, à deux paramètres physiques constants, du modèle « lattice-hole » a été testée. L'extrême simplicité de ce modèle limite sa capacité à décrire un liquide réel et des approches de modélisation plus sophistiquées sont nécessaires en vue d'une application spécifique. La prise en compte d'une différence de volume entre trous et molécules, d'une dépendance en température et en pression des 2 paramètres physiques ainsi que d'une éventuelle dépendance du paramètre énergétique à la concentration en trous sont les options de modélisation les plus prometteuses pour simuler un liquide réel avec ce type d'approche.





## How can link the configurational entropy of melts at their structure?

**Daniel R. Neuville, Charles Le Losq**

*1. Géomatériaux – CNRS - Institut de Physique du Globe de Paris, Université de Paris, 1 rue Jussieu, 75005 Paris, France*

**Most-clés :** *Configurational entropy, structure, glass, melt*

---

**X Oral seul**

**Oral doublé par une affiche**

**Affiche seule**

---

### RESUME

The configurational properties of melts and glasses provide fundamental information needed to characterize industrial and magmatic processes. In particular, the configurational entropy of melts at temperature  $T$ ,  $S^{\text{conf}}(T)$ , is of fundamental interest. Indeed, it is linked to the melt configurational heat capacity  $C_p^{\text{conf}}$  and viscosity  $\eta$ , two critical parameters that determine melt mobility and heat exchanges. For instance, the relationship between  $\eta$  and  $S^{\text{conf}}(T)$  is of the form  $\log \eta = Ae + Be/(TS^{\text{conf}})$ , with  $Ae$  and  $Be$  two constants. However, a principal difficulty is to link the "macroscopic" configurational entropy with the structure of melts.

In the case of silicate melts is possible to link the configuration entropy determined from viscosity measurements with the structural data from Nuclear Magnetic Resonance (NMR), X-ray Absorption near the Edge Structure (XANES) and Raman spectroscopy<sup>(1,2,3)</sup>.

But what happen in case of non-silicate melt-compositions like phosphate, tellurate, borate or aluminate melts? What can bring the knowledges of the configurational entropy, determined from viscosity measurements? and how can these knowledges be linked to the structure of these new melt families? We will discuss configurational entropy changes for all these glass families and try to link those changes to their glass structure.

### Reference:

<sup>1</sup>Neuville D.R. and Mysen B.O (1996) Role of aluminium in the silicate network: in situ, high-temperature study of glasses and melts on the join  $\text{SiO}_2\text{-NaAlO}_2$ . *Geochimica Cosmochimica Acta.*, 60, 1727-1737.

<sup>2</sup>Neuville D.R. (2006) Viscosity, structure and mixing in (Ca, Na) silicate melts. *Chem. Geol.*, 229, 28-42.

<sup>3</sup>Le Losq Ch., Neuville D.R. (2017) Molecular structure, configurational entropy and viscosity of silicate melts: link through the Adam and Gibbs theory of viscous flow. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 463, 175-188.



## Etude thermodynamique du système ternaire $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$

**J. Claquesin<sup>1,2</sup>, M. Gibilaro<sup>1</sup>, L. Massot<sup>1</sup>, O. Lemoine<sup>2</sup>, G. Bourguès<sup>2</sup>, P. Chamelot<sup>1</sup>**

1. Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, UPS CNRS INP, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 9, France

2. CEA, DAM, VALDUC, F-21120, Is-sur-Tille, France

**Mots-clés :** *diagramme de phase, DSC, sels fondus*

---

Oral seul

Oral doublé par une affiche

Affiche seule

---

### RESUME

Le diagramme ternaire  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$ , utilisé pour des applications en pyrométallurgie, a été uniquement étudié dans la partie riche en  $\text{CaCl}_2$  (jusqu'à 50 % mol.  $\text{CaF}_2$  et 20 % mol.  $\text{CaO}$ ) par Wenz *et al.* [1]. Ces auteurs ont montré l'existence :

- d'un eutectique à la composition  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$  (79-17-4 % mol.) fondant à 625°C,
- de deux points péritectiques  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$  (67-23-10 % mol.) et (64-23-13 % mol.) fondant respectivement à 660°C et 670°C.

Afin d'améliorer les connaissances de ce système, la partie riche en  $\text{CaF}_2$  (> 50 % mol.) a été explorée.

Pour cela, les diagrammes de phase des binaires  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  et  $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$ , constituant le ternaire, ont été étudiés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et diffraction des rayons X (DRX). La méthode de Tamman [2, 3], basée sur l'analyse et la quantification du flux de chaleur d'une transition du 1er ordre, a été utilisée pour estimer la composition des eutectiques identifiés (Fig. 1) ; une bonne corrélation a été obtenue entre les modèles calculés via le logiciel FactSage® (FTsalt) et les données expérimentales. Le troisième binaire  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$  n'a pas pu être étudié expérimentalement, mais a été calculé en utilisant les données FTsalt et optimisé avec la base FToxid en accord avec les données disponibles dans la littérature [4].

Le diagramme de phase du système  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$  a alors été modélisé et montre un eutectique à la composition  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$  (78,2-15,7-6,1 % mol.) ainsi que cinq points péritectiques. Pour vérifier le diagramme ternaire, des coupes verticales ont été réalisées par DSC pour trois compositions en  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  (50-50, 40-60 et 30-70 % mol.) jusqu'à 18 % mol. en  $\text{CaO}$  et les résultats obtenus sont en accord avec la modélisation. Pour chaque section étudiée, le liquidus affiche un plateau de 0 à 11 % mol.  $\text{CaO}$  puis une augmentation abrupte de la température pour une concentration plus importante en oxydes. A température constante, une diminution de la solubilité du  $\text{CaO}$  est observée dans le milieu  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  lorsque le ratio  $\text{CaF}_2/\text{CaCl}_2$  augmente dans l'intervalle de composition étudié.

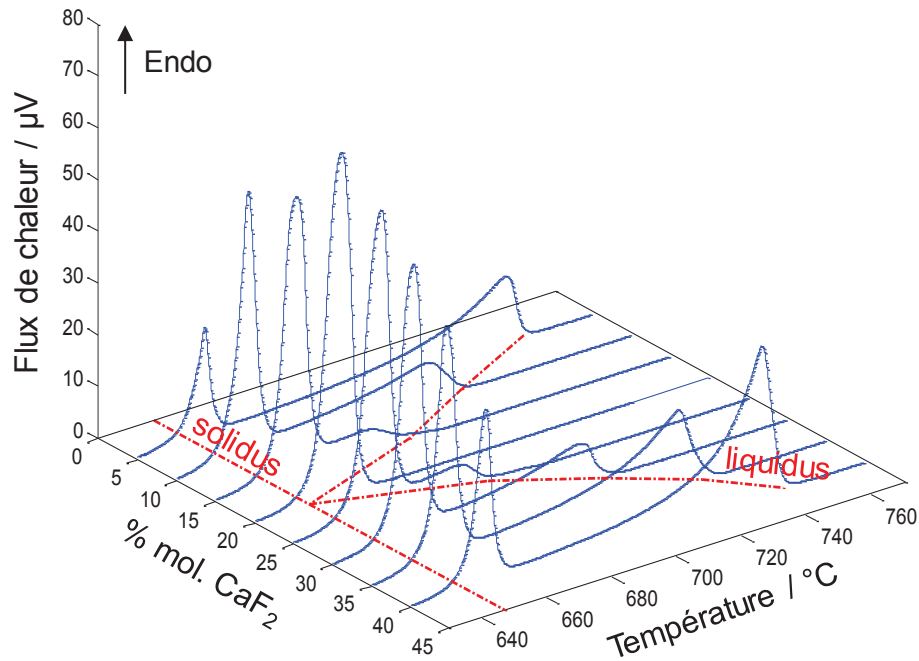


Figure 1 : Représentation 3D des courbes de DSC (bleu) superposées au diagramme  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  (rouge) dans l'intervalle de composition 0-45 % mol.  $\text{CaF}_2$ .

Références :

- [1] D.A. Wenz *et al.*, Journal of Chemical and Engineering Data, 14 (2) (1969) 250-252.
- [2] L. Rycerz, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 113 (1) (2013) 231-238.
- [3] J.-M. Guenet, Thermochimica Acta, 284 (1) (1996) 67-83.
- [4] D.-G. Kim *et al.*, ISIJ International, 52 (11) (2012) 1945-1950.





## Thermodynamics of apatites: from drop solution calorimetry to the *Therm'AP* predictive model

C. Drouet<sup>1</sup>, S. Rollin-Martinet<sup>1,2</sup>, A. Navrotsky<sup>2</sup>

1. CIRIMAT, UMR CNRS/INPT/UPS 5085, Université de Toulouse, Ensiacet, Toulouse, France

2. Peter A. Rock Thermochemistry laboratory, UC Davis, USA

**Most-clés :** *Apatites; Phosphates; Drop solution calorimetry; Therm'AP predictive model*

---

Oral seul

Oral doublé par une affiche

Affiche seule

---

### RESUME

Apatite minerals – and especially the phosphate subfamily – are encountered in many domains including environmental sciences, medicine, geology, anthropology and mineralogy (terrestrial or not). However, the thermodynamic properties of apatite compounds have so far mostly addressed so far stoichiometric compositions corresponding to end-members. Very few data are available on solid solutions, and almost no data are accessible for non-stoichiometric apatites nor hydrated nanocrystalline apatites.

In the first part of this contribution, an overview of published data (especially experimentally-based) was established back to the 1950s and analyzed in a critical way was summarized (see more details on [1]). Besides, additional experiments were carried out by us using drop solution calorimetry in molten sodium molybdate (973 K) and using thoroughly-characterized apatite compounds, leading to the experimental determination of standard enthalpies of formation  $\Delta H_f^\circ$  (from the elements, at 298 K, 1 bar) for 1) a series of precipitated non-carbonated nonstoichiometric calcium phosphate hydroxyapatites with an increasing state of maturation [2] and 2) lanthanide-doped calcium phosphate apatites ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ) relevant for example to the biomedical field and in mineralogy [3]. Based on entropy considerations using only solid phases with known  $S^\circ$ , Gibbs free energies of formation  $\Delta G_f^\circ$  were proposed.

In the second part, these data were considered as a starting database to establish a predictive contributinal model called *Therm'AP* (Applied Predictive Thermodynamics) with the view to estimate the standard enthalpy, entropy and Gibbs free energy of formation of phosphate apatites assuming an additive contribution of each constituting ion [1]. To this aim, and using additive models from the literature as background (e.g. [4]), a set of fitted parameters was proposed that allow the best accordance between predicted and experimental values for the thermodynamics of formation of several apatitic systems. Using the *Therm'AP* model approach, estimates within 0.5-1% of relative error were obtained on the enthalpy and Gibbs free energy of formation as well as the standard entropy of apatite phosphate minerals. These fitted parameters can be considered as the enthalpy, entropy or



Gibbs free energy of the corresponding simple oxides or halides (e.g. CaO, SrO, CaF<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>...) affected by a corrective factor which was found to depend on the characteristics of the ions (e.g. the electronegativity of the element...). This predictive model has been tested with success for apatite end-members but also for nonstoichiometric compositions and solid-solutions.

Taking all these experimental and predictive data into account, it should become easier, by using the *Therm'AP* model, to access the thermodynamics of apatitic phosphates and to better understand or anticipate some behaviors observed in various application fields. Recently (2019), Glasser [5] confirmed the relevance of the *Therm'AP* approach to access apatite thermodynamic properties. This model was also used to estimate thermodynamic formation data for apatites doped with Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> [6] as no experimental data seemed available.

Where experimental data are accessible, e.g. from calorimetry assays run on well-characterized samples, these should be considered with priority; but when data are missing (e.g. apatites doped with less usual ions, non-stoichiometric compositions, solid-solutions...) then the *Therm'AP* approach appears well-suited and usable by any researcher with ease. A free calculation sheet / software is now available to the scientific community (to be downloaded on : <http://www.christophedrouet.com/ThermAP.html> ).

#### Références :

- [1] C. Drouet, *J. Chem. Therm.*, 81 (2015) 143-159, doi:10.1016/j.jct.2014.09.012
- [2] S. Rollin-Martinet *et al.*, *Am. Miner.* 98 (2013) 2037-2045, doi: 10.2138/am.2013.4537
- [3] S.M. Hosseini *et al.*, *Am. Miner.*, 99 (2014) 2320-2327, doi: 10.2138/am-2014-4930
- [4] A. La Iglesia, *Estudios Geologicos-Madrid* 65 (2009) 109-119, doi: 10.3989/egeol.39849.060
- [5] L. Glasser, *Inorg. Chem.* 58 (2019) 13457-13463, doi: 10.1021/acs.inorgchem.9b02343
- [6] C. Drouet, *J. Chem. Therm.*, 136 (2019) 182-189, doi: 10.1016/j.jct.2015.06.016



## Thermodynamic properties of clay minerals by calorimetric methods: the case of mixed-layer illite-smectite.

**H. Gailhanou<sup>1</sup>, P. Blanc<sup>1</sup>, J. Rogez<sup>2</sup>, G. Mikaelian<sup>2</sup>, H. Kawaji<sup>3</sup>, J. Olives<sup>4</sup>, V. Montouillout<sup>5</sup>, J-M. Grenèche<sup>6</sup>, P. Vieillard<sup>7</sup>, B. Madé<sup>8</sup>**

1. BRGM, 3 av. C. Guillemin, BP 36009, 45060 Orléans Cedex 2, France
2. IM2NP, F.S.T. Saint-Jérôme, Case 251, Aix Marseille Université, 13397 Marseille Cedex 20, France
3. Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama, 226-8503 Japan
4. CINAM-CNRS, Aix-Marseille Université, Campus de Luminy, Case 913, 13288 Marseille Cedex 9, France
5. CEMHTI-CNRS-UPR-3079, 1D av. de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans, France
6. IMMM-UMR-CNRS-6283, Le Mans Université, 72085 Le Mans Cedex, France
7. CNRS-IC2MP-UMR-7285 Hydrasa, 5 av. Albert Turpain, 86073 Poitiers Cedex, France
8. Andra, Research & Development Division, Transfer Department, 92298 Châtenay-Malabry, France.

**Most-clés :** *illite-smectite, enthalpies, heat capacities, entropies, Gibbs free energies, calorimetry*

---

Oral seul                                       Oral doublé par une affiche                                       Affiche seule

---

### RESUME

Illite/smectite mixed layer clay minerals (I/S) are widely present in the natural environment and occur in various contexts, notably during diagenetic processes in sedimentary basins or resulting from the hydrothermal alteration of volcanic or plutonic rocks. Understanding the processes associated with the transformation of smectite into illite/smectite and their consequences on the mechanical and geochemical behaviors of clayey formations is of great importance in some major application fields, such as oil exploration or nuclear waste disposal.

The stability of illite-smectite interstratified with respect to discrete illite and smectite minerals was investigated in Gailhanou *et al.* [1] by measuring their thermodynamic properties. The standard thermodynamic properties of the illite-smectite ISCz-1 mineral (G, H, S, Cp, and V) were determined between 298.15K and 375K by using calorimetric methods:  $\Delta H_f^0$  was obtained from acid solution calorimetry experiments at 298.15K, and  $S^0$  and  $C_p^0$  were measured by the PPMS and DSC techniques. Moreover, the enthalpies of mixing between the illite and smectite layers were measured at 298.15K by acid solution calorimetry from a complete series of illite-smectite interstratified minerals (Shinzan area, Japan). The measured values were slightly negative, with a minimum value of -3.7 kJ.mol<sup>-1</sup>, which contributed to the stability of the mixed-layer with respect to a mechanical mixture of illite and smectite. In addition, the model from Blanc *et al.* [2] was implemented to estimate the thermodynamic properties of the interstratified illite-smectite ISCz-1 mineral. The predicted values were consistent with the experimental ones. However, the estimates were slightly improved by considering the thermodynamic properties of the mixture of the illite and smectite components and then adding the terms of energies of mixing. This could be confirmed in Fig. 1 by establishing the stability domains of ISCz-1 and those of the corresponding illite and smectite end-members according to Meunier and Velde's determination of the smectite to illite reaction pathways ([3]). Therefore, the energetic terms for layer mixing are



necessary for the mineral stability, even though their magnitudes are small with respect to the formation terms and may even fall within the uncertainties obtained for the formation terms.

This work is an example of our general approach for providing complete thermodynamic datasets for clay minerals in thermodynamic databases (e.g. Themoddem [4], ThermoChimie [5]).

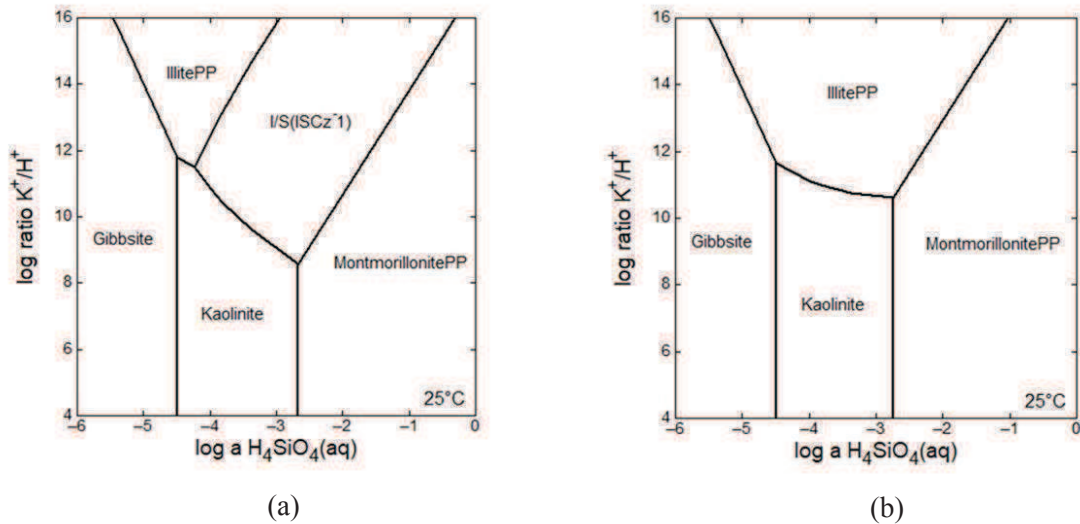


Figure 1: Stability fields for the I/S ISCz-1 mineral at 298 K and ambient pressure of 101.325 kPa: a) including enthalpy of mixing and b) without enthalpy of mixing.

- References : [1] H. Gailhanou *et al.*, Journal of Chemical thermodynamics 138 (2019) 78-97.  
 [2] P. Blanc *et al.*, American Journal of Science 315 (2015) 734-780.  
 [3] A. Meunier and B. Velde, American Mineralogist 74 (1989) 1106-1112.  
 [4] P. Blanc *et al.*, Applied Geochemistry 27 (2012) 2107-2116.  
 [5] E. Giffaut *et al.*, Applied Geochemistry 49 (2014) 225-236.



## Thermodynamic of Ti ions in Ti: sapphire crystal growth

L. Xuan<sup>1</sup>, A. Pisch<sup>1</sup>, T. Duffar<sup>1</sup>

1. Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, SIMAP, 38000 Grenoble, France

**Most-clés:** Ti :sapphire, thermodynamic calculation, ion concentrations

Oral seul

Oral doublé par une affiche

Affiche seule

### RESUME

The optical efficiency of Ti:sapphire lasers is determined by the distribution and relative concentration of  $Ti^{3+}$  and  $Ti^{4+}$  ions incorporated into sapphire crystal. One Ti:sapphire crystal grown from the melt by RSA company in Grenoble exhibits surprising opposite distribution profiles for  $Ti^{3+}$  and  $Ti^{4+}$  [1]. To date, no theoretical model can be used to explain this phenomenon yet.

Titanium ions present in the crystal result from the melt. The valence state of titanium ions in the melt is highly related to crystal growth atmosphere such as temperature, oxygen partial pressure and crucible material, as shown in Fig. 1. Based on  $Ti^{3+}$  and  $Ti^{4+}$  solubility data in sapphire collected from literatures, we improved the “FactPS” and “FToxid” database in Factsage® software, calculated ion’s relative concentration and segregation coefficient dependence on crystal growth conditions during crystal growth process.

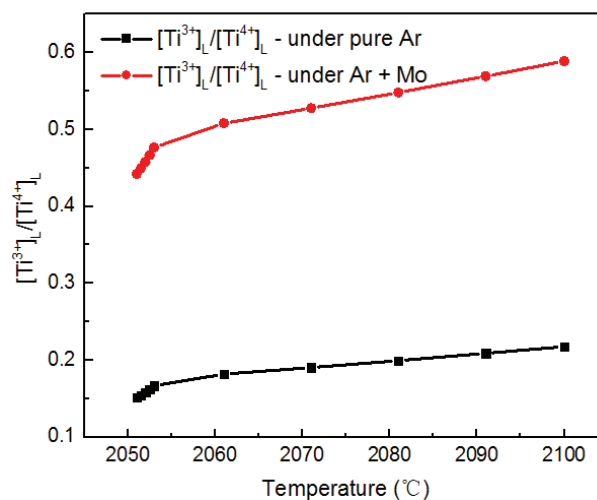


Figure 1: Factsage ® results of  $[Ti^{3+}]/[Ti^{4+}]$  in the melt, dependence on temperature and on growth conditions

References : [1] G. Alombert-Goget *et al.*, Optical Materials 61 (2016) 21-24.



## Grandeurs thermodynamiques et stabilité thermique de la phase $\tau_3$ ( $\text{Al}_3\text{B}_{48}\text{C}_2$ ) du système ternaire Al-B-C

Mohamed EL ASSIL <sup>1</sup>, Jérôme ANDRIEUX <sup>1</sup>, Bruno GARDIOLA <sup>1</sup>, Francois TOCHE <sup>1</sup>, Rodica CHIRIAC <sup>1</sup>, Pierre BENIGNI <sup>2</sup>, Georges MIKAELIAN <sup>2</sup>, Olivier RAPAUD <sup>3</sup>, Olivier DEZELLUS <sup>1</sup>

<sup>1</sup> LMI, Université Claude Bernard Lyon 1, Bât. Chevreul, 6 rue Victor Grignard, 69622 Villeurbanne, France.

<sup>2</sup> IM2NP, Centre d'Expertise en Thermochimie, Service 251, Faculté des Sciences et Techniques, Avenue Escadrille Normandie Niémen, 13397 Marseille Cedex 20, France.

<sup>3</sup> IRCER, Institut de Recherches sur les Céramiques, Centre Européen de la Céramique, 12 Rue Atlantis, 87068 Limoges, France.

**Mot-clés :** Borocarbures d'aluminium, matériaux de structure, revêtements, Mesures expérimentales

Oral seul

Oral doublé par une affiche

Affiche

### RESUME

Le système Al-B-C présente un intérêt fondamental dans l'étude des Composites à Matrice Métallique (CMM) [1] ou des revêtements durs [2]. Cinq borocarbures ternaires existent [3]. Plus précisément, ceux riches en bore ( $\tau_1$  ( $\text{Al}_{2,1}\text{B}_{51}\text{C}_8$ );  $\tau_2$  ( $\text{AlB}_{40}\text{C}_4$ ) et  $\tau_3$  ( $\text{Al}_3\text{B}_{48}\text{C}_2$ )) présentent des propriétés mécaniques spécifiques équivalentes à celles du carbure de bore  $\text{B}_4\text{C}$  [2,4,5]. Pour aller plus loin dans l'utilisation de ces matériaux, et l'optimisation des procédés industriels de synthèse, il est nécessaire de connaître leur stabilité en fonction de la température et de la composition, et les équilibres entre phases formées. Autrement dit, l'objectif final du projet est de modéliser le système ternaire Al-B-C par la méthode CALPHAD, qui se base sur la description de l'enthalpie libre de Gibbs de chacune des phases du système. Le verrou principal se concentre sur le manque de données expérimentales sur les borocarbures ternaires. Parmi ces phases, l'étude s'est focalisée sur un composé en particulier :  $\tau_3$  ( $\text{Al}_3\text{B}_{48}\text{C}_2$ ). C'est une des phases du système Al-B-C les plus documentées dans la littérature. Et pourtant, ni la capacité calorifique à pression constante, ni l'enthalpie de formation, ni la température de décomposition ne sont connues.

Un traitement thermique de 400h à 900°C nous permet d'obtenir les phases du domaine triphasé Liq-  $\tau_5$ -  $\tau_3$ . La phase  $\tau_5$  ( $\text{Al}_3\text{BC}$ ) étant hydrolysable, une dissolution sélective acide de cet équilibre triphasé nous permet d'obtenir le composé  $\tau_3$ , sous forme de poudre ou de monocristaux microniques.



Les mesures par DSC dans le domaine 25-1000°C nous ont permis de confirmer un phénomène endothermique, réversible, à 650°C et attribué, dans la littérature, à la transformation orthorhombique-quadratique du composé  $\tau_3$ . Un deuxième phénomène endothermique est observé à 850°C. Des mesures de DRX en température sont actuellement en cours afin d'identifier les transformations. De plus, la température de décomposition a été estimée à 1650°C par ATD-HT, combiné à des analyses DRX *ex-situ*. Enfin, la capacité calorifique à pression constante,  $C_p$ , a été mesurée de 25 à 600°C par la méthode étagée et comparée à des estimations basées sur la loi de Kopp-Neumann.

Les résultats seront discutés au regard des difficultés expérimentales inhérentes au domaine des hautes températures et dans la perspective de la description de l'enthalpie libre de Gibbs de la phase  $\tau_3$ .

#### Références :

- [1] O. Dezellus, L. Chaffron, J. Andrieux, N. Samer, B. Gardiola "Procédé de fabrication d'une pièce en un matériau composite Al/Al<sub>3</sub>B<sub>48</sub>C<sub>2</sub>", Institut national de la propriété industrielle, N° FR3039169, WO2017013087A1. Juillet 2017.
- [2] V. Domnich *et al.*, J Am Ceram Soc 94 (2011) 3605–3628.
- [3] A. Grytsiv and P. Rogl, Günter Effenberg, Svitlana Ilyenko (ed.) SpringerMaterials, Aluminium – Boron – Carbon, Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry 11E1, Refractory metal systems, Springer-Verlag Berlin Heidelberg © 2009.
- [4] O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz (ed.), SpringerMaterials, Boron compounds with group III elements: properties of Al-C-B compounds, Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter 41D, Non-Tetrahedrally Bonded Binary Compounds II, Springer-Verlag Berlin Heidelberg © 2000.
- [5] O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz (ed.), SpringerMaterials, Boron compounds with group III elements: properties of Al<sub>3</sub>C<sub>2</sub>B<sub>48</sub>, Al<sub>3</sub>B<sub>48</sub>C<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>B<sub>48</sub>, B<sub>48</sub>Al<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter 41D, (Non-Tetrahedrally Bonded Binary Compounds II), Springer-Verlag Berlin Heidelberg © 2000.



## Temperature – stress phase diagram of the carbon-supersaturated body-centered Fe-C system

P. Maugis<sup>1</sup>

*1. Aix Marseille Univ, Toulon University, CNRS, IM2NP, Marseille, France*

**Mot-clés :** *iron-carbon; solid solution; long-range ordering; stress effect*

---

Oral seul

Oral doublé par une affiche

Affiche seule

---

### RESUME

In high-strength carbon steels, carbon-supersaturated body-centered iron is found in martensitic and bainitic constituents as well as in the Cottrell atmospheres of structural defects. The steel's microstructure usually bears high internal mechanical stresses. Under these conditions, the equilibrium distribution of the carbon atoms over the sublattices affects both the phase stabilities and the mechanical response of the microstructure. In this work, carbon ordering in supersaturated body-centered iron was investigated by means of atomic-scale simulations coupled to the elasticity theory of point defects. Our results reveal a new first-order transition occurring upon temperature change when the crystal is subjected to axial compression. This ordering produces orthorhombic martensite due to an unequal carbon redistribution over the three octahedral interstitial sites. The resulting phase diagram including this “beyond-Zener” ordering is of the homotectoid type.





## Description thermodynamique du système quaternaire W-Ni-Co-Fe

N. Bouliez<sup>1,2</sup>, O. Dezellus<sup>2</sup>, J. Andrieux<sup>2</sup>, R. Cury<sup>1</sup>, B. Gardiola<sup>2</sup>, F. Toche<sup>2</sup>, R.Chiriac<sup>2</sup>

1. Plansee Tungsten Alloys; 449 Avenue des Dignes, 74800 Saint-Pierre-en-Faucigny, France.

2. Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI); Bâtiment Chevreul, 6 rue Victor Grignard, 69622 Villeurbanne Cedex

**Most-clés :** Tungstène, Thermodynamique, Pénétrateur à énergie cinétique

Oral seul

Oral doublé par une affiche

Affiche seule

### RESUME

Les alliages lourds à base de tungstène sont usuellement constitués des éléments W-Ni-Co-Fe et possèdent une microstructure métallique composite. Ces alliages présentent une importante densité et combinent une résistance mécanique ainsi qu'une ductilité optimisées en fonction des applications visées. Par conséquent, ces alliages sont employés en tant que boucliers anti-radiation, masses d'équilibrage, masses anti-vibration, moules de fonderie et pénétrateurs à énergie cinétique. La société Plansee Tungsten Alloys qui produit ces alliages cherche à obtenir des propriétés mécaniques accrues notamment pour la production des pénétrateurs à énergie cinétique. L'optimisation des procédés de fabrication requière alors une base de données thermodynamique du système quaternaire W-Ni-Co-Fe précise sur une gamme étendue de températures. En effet, les systèmes ternaires W-Ni-Co et W-Ni-Fe ont été principalement étudiés expérimentalement à des températures supérieures à 1000°C. Ainsi les bases de données actuellement disponibles ont été obtenues par des optimisations prenant en compte les résultats à haute température. La compréhension des conditions de formation des phases intermétalliques qui sont stabilisées à des températures intermédiaires est alors limitée et pourtant très importante pour la sélection de traitements thermiques adaptés.

Des pastilles en alliage W-Ni-Co ont été fabriquées par métallurgie des poudres et traités thermiquement à 1000°C. Des analyses systématiques au microscope électronique à balayage, par diffraction aux rayons X sur massifs ainsi que des analyses par ATG-DSC ont permis d'améliorer notre connaissance du système W-Ni-Co. Il s'avère que la section isotherme à 1000°C est plus complexe que ce que prévoient les bases de données actuelles, puisque la phase intermétallique (Co,Ni)<sub>3</sub>W type «Ni<sub>3</sub>Mo» apparaît expérimentalement comme étant stable. Un prototype de couples de diffusion multiple est en cours de fabrication. L'objectif est d'obtenir expérimentalement les compositions pour l'ensemble des équilibres biphasés d'une section isotherme avec un seul traitement thermique.



Les perspectives de travail s'orientent vers des calculs ab initio pour le calcul des enthalpies de formation des end-members associés aux phases  $\mu$ ,  $\text{Co}_3\text{W}$  et «  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  ». Une caractérisation de pastilles sur le système W-Ni-Fe similaire à ce qui a été fait pour le système W-Ni-Co est également programmée. L'ensemble des données obtenues sera employé pour faire une optimisation CALPHAD du système W-Ni-Co-Fe.



## Utilisation de l'analyse thermique différentielle pour la caractérisation de différentes nuances de zirconium

**M. Dottor<sup>1</sup>, M. Lomello-Tafin<sup>2</sup>, J.-C. Crivello<sup>1</sup>, C. Toffolon-Maslet<sup>3</sup>, J.-M. Joubert<sup>1</sup>**

1. Univ Paris Est, ICMPE UMR 7182, CNRS, UPEC, F-94320 Thiais, France

2. Laboratoire SYMME, Université Savoie Mont Blanc, F-74944 Annecy Le Vieux, France

3. DEN-Service de Recherches Métallurgiques Appliquées, CEA, Université Paris-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

**Mots-clés :** analyse thermique, zirconium, transus

Oral seul

Oral doublé par une affiche

Affiche seule

### RESUME

La complémentarité des techniques expérimentales est nécessaire pour l'interprétation et la compréhension des phénomènes physiques et/ou chimiques. C'est dans ce cadre, que l'analyse thermique différentielle fut utilisée pour de nombreuses études. Ainsi, une étude très récente de R. Pothin et al. en 2016 [1] montre que l'utilisation de l'ATD est pertinente pour déterminer le pourcentage de phases secondaires d'antimoine présentes dans leur lingot de ZnSb.

L'oxygène a été tenu pour responsable des résultats contradictoires dans la littérature sur la stabilité de la phase  $\gamma$ -ZrH. De manière à vérifier cette hypothèse, il est nécessaire de pouvoir caractériser finement le taux d'oxygène dans le zirconium suivant sa provenance. C'est dans ce cadre que nous avons utilisé différentes techniques expérimentales que sont la DRX avec une analyse Rietveld, l'ATD différentielle et la spectrométrie ICP.

L'objectif du travail a été de caractériser précisément le début et la fin du transus entre la phase  $\alpha$ -Zr (hcp) et  $\beta$ -Zr (bcc) en fonction de la pureté de 4 échantillons de zirconium (Fig. 1).

Des alliages de différentes puretés, en oxygène, ont été sélectionnés et caractérisés par différentes techniques d'analyse thermique (ATD, DSC) avec une attention particulière portée à la pureté du gaz environnant et au creuset.

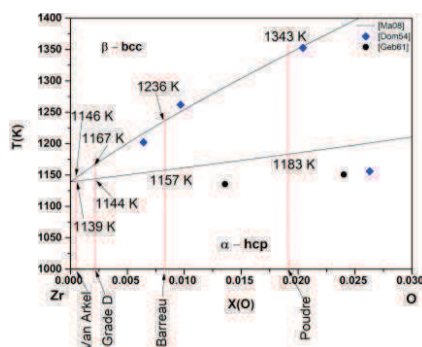


Figure 1 : Diagramme de phase Zr-O, côté riche en zirconium.

### Références :

[1] Pothin, R., Ayral, R.-M., Berche, A., Rouessac, F. & Jund, P. Journal of Alloys and Compounds 657 (2016) 358–365.



## POLYMORPHISM AND THE FORMATION OF DIFFERENT GLASSES IN BULK METALLIC GLASS FORMING ALLOYS

**J.E.K. Schawe**

*Mettler-Toledo GmbH, Heuwinkelstrasse 3, CH8603 Nänikon, Switzerland,  
e-mail: juergen.schawe@mt.com*

**Most-clés :** *polymorphism, metallic glass; FlashDSC*

---

Oral seul

Oral doublé par une affiche

Affiche seule

---

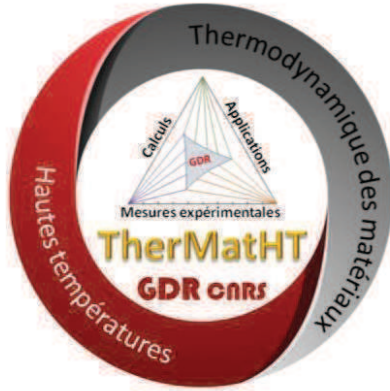
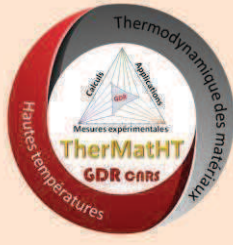
### RESUME

With classical calorimetric methods a thermodynamic characterization of metastable structures of bulk metallic glass (BMG) forming alloys cannot be sufficiently characterized, because of structural changes during the measurement. It is shown how the heat capacity and the melting temperatures of the metastable phases can be determined using fast differential scanning calorimetry (FDSC). As a result, the Gibbs free energy curves of all phases are determined. These curves verify the existence of monotropic polymorphism and the validity of Ostwald's phase rule also for metastable metal phases.

The study of the influence of the cooling rate on the behavior of BMG forming alloys shows that different glasses are formed. These glasses show different stability due to variation of the number of quenched-in nuclei. It is shown on the example of Au- and Pt-based BMG forming alloys that metallic glasses should be classified into two types of amorphous monolithic glasses, which are termed self-doped glass (SDG) and chemically homogeneous glass (CHG).<sup>1</sup> SDG includes quenched-in nuclei or nucleation precursors whereas in CHG no quenched-in structures are formed.

The rates at which no crystallization occurs in cooling and subsequent heating are the critical cooling and heating rate. For SDG the critical heating rate is essentially larger than the critical cooling rate. Such a behavior is commonly reported for BMGs. At sufficient high cooling rates CHGs are formed. In such glasses, however, the critical rates are similar. Such behavior was not reported before. The tendency of CHG towards stochastic nucleation underlines the novelty of this glass. The differences of the processibility of CHG and SDG are shown in the variations of the TTT-diagrams.

References : Schawe, J.E.K.; Löffler, J.F. Nature Communications 2019, 10, 1337.9.





## Miniaturized differential scanning calorimeter with integrated oven and reference (Chip-DSC)

**Yannice Ricci<sup>1</sup>, Hans-W. Marx<sup>2</sup>, Eberhard Wappler<sup>3</sup>, Ralf Moos<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> Ribori Instrumentation, 1 route de Trévoux, 69250 Neuville-sur-Saône, France

<sup>2</sup> Linseis Messgeräte GmbH, Vielitzer Str. 43, 95100 Selb, Germany

<sup>3</sup> W.C. Heraeus GmbH, Heraeusstr. 12-14, 63450 Hanau, Germany

<sup>4</sup> University of Bayreuth, Functional Materials, 95440 Bayreuth, Germany

**Most-clés :** *DSC, miniaturized, enthalpy*

■ Oral seul

□ Oral doublé par une affiche

□ Affiche seule

### RESUME

We announce the introduction of a miniaturized differential scanning calorimeter (Chip-DSC, Fig. 1a) with integrated oven in a ceramic sensor. Despite its small size of only 11 mm x 39 mm x 1.5 mm, all functions of a conventional DSC apparatus are integrated in this novel DSC sensor (Fig. 1b and c). In the sensor head the crucible, sample and reference temperature sensors, heater and reference are vertically integrated (Fig. 1b). Due to its small thermal mass, extremely high heating and cooling rates can be achieved (heating up to 1000 K/min; cooling down to room temperature in 4 minutes). The DSC chip is manufactured utilising in Low Temperature Co-firing Ceramics (LTCC) Technology to ensure high temperature stability allowing for DSC analysis up to 600 °C.

Due to the design, the time constant and sensitivity of the Chip-DSC are better or comparable to conventional instruments. We present unique rapid calibration procedure measuring 4 melting peaks in only one crucible allow a rapid calibration in approx. 15 minutes (Fig. 1d). Measured enthalpies are independent of the heating rate.

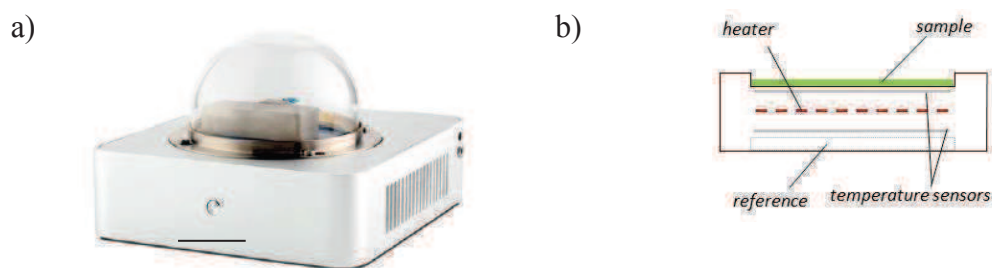
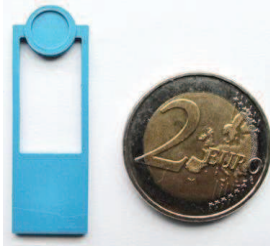


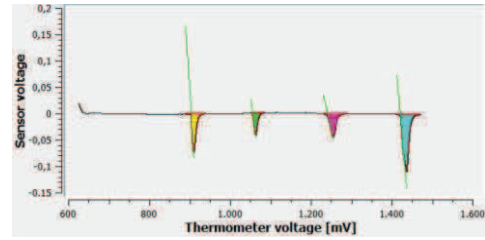
Fig. 1: a) Chip-DSC 1 device, b) vertical arrangement of functional elements in the sensor head



c)



d)



, c) Chip-DSC 1 sensor, d) calibration by simultaneous measurement of 4 melting peaks

Following the introduction described above the talk will focus on experimental capacities of the device and on applications.



## First experimental traceable results of specific heat measurements at high temperature by drop calorimetry

### Premiers résultats expérimentaux traçables de mesures de capacité thermique massique à haute température par calorimétrie à chute

Refat RAZOUK<sup>1</sup>, Olivier BEAUMONT<sup>1</sup>, Bruno HAY<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire National de Métrologie et d'Essais, Laboratoire Commun de Métrologie (LNE-CNAM), 1 rue Gaston Boissier, 75015 Paris, France

E-mail (corresponding author): [refat.razouk@lne.fr](mailto:refat.razouk@lne.fr)

**Most-clés :** Calorimétrie à chute, capacité thermique massique, étalonnage électrique, métrologie

---

Oral seul       Oral doublé par une affiche       Affiche seule

---

#### RESUME

Le LNE-CNAM a développé un moyen de référence métrologique pour la détermination de la capacité thermique massique des matériaux à très hautes températures (jusqu'à 3000 °C) par calorimétrie à chute. Dans ce dispositif, l'échantillon est placé en équilibre thermique dans un four inductif, également utilisé pour effectuer des mesures de diffusivité thermique par méthode flash laser, puis chute dans un bloc calorimétrique maintenu à une température proche de la température ambiante. L'étalonnage en énergie du calorimètre est effectué par substitution électrique dans des conditions expérimentales identiques à celles des mesures grâce à un système d'étalonnage in-situ développé spécifiquement pour ce calorimètre. Après des améliorations sur la stabilité de la ligne de base du signal calorimétrique et sur la mesure de la température de l'échantillon dans le four inductif, des mesures de variation d'enthalpie et de capacité thermique massique ont été réalisées sur deux métaux purs (tantale et tungstène) à haute température. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les valeurs de la littérature.

Cette communication décrit la mise au point du calorimètre à chute à haute température et la procédure qui a été développée afin de mesurer des incréments d'enthalpie et d'en déduire la capacité thermique massique.

Ce travail est effectué dans le cadre du projet "17IND11 - Hi-Trace" du programme européen de métrologie pour l'innovation et la recherche (EMPIR). Le programme EMPIR est cofinancé par les États participants et par le programme de recherche et d'innovation Horizon 2020 de l'Union européenne.





## ANALYSE THERMIQUE D'UN CUBESAT À L'AIDE D'UN PROGRAMME DE MODÉLISATION PAR ÉLÉMENTS FINIS

**A. AKKA<sup>1</sup>, F. BENABDELOUAHAB<sup>2</sup>**

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Abdelmalek Essaadi, B. P. 2121 M'Hannech II, 93030 Tétouan, Royaume du Maroc.

1. *a\_akka@hotmail.com*

2. *benabdelouahab@hotmail.com*

**Most-clés :** *Contrôle thermique passif, cubesat, analyse élément finis, émissivité, absorptivité.*

---

Oral seul

Oral doublé par une affiche

Affiche seule

---

### RESUMÉ

Les vaisseaux spatiaux orbitaux sont confrontés au problème des gradients thermiques élevés ou celui des différentes charges thermiques dues à l'éclairage différentiel solaire. Le contrôle thermique d'un engin spatial garantit que les températures de ses différentes parties restent maintenues dans leurs plages appropriées.

La simulation qui vise la prévision des températures dans un vaisseau spatial pendant une mission sont généralement effectuées par des progiciels commerciaux. Ces derniers utilisent des modèles à «paramètres localisés» qui décrivent l'engin spatial comme un réseau discret de nœuds, avec une équation de bilan énergétique nodale.

Le but de cet article est de présenter le sous-système de contrôle thermique pour un nano-satellite à une altitude précise dans l'orbite terrestre basse. La miniaturisation de composants a permis à des projets de satellites à petite échelle, tels que CubeSat, d'être utilisés pour la recherche scientifique dans l'espace. Bien que l'intégration de l'électronique compacte ait permis la réalisation d'expériences et de missions scientifiques sophistiquées dans l'espace, les options de contrôle thermique pour ces petits satellites restaient limitées.

Afin de minimiser la masse du sous-système de contrôle thermique tout en maintenant l'électronique dans des conditions de fonctionnement sûres, cet article présente une étude de l'environnement thermique et du système de contrôle thermique passif d'un nano-satellite à l'aide d'un logiciel développant et commercialisant l'analyse par éléments finis, utilisé pour la simulation des problèmes d'ingénierie.

Ce type de logiciel crée des modèles informatiques simulés de structures, d'électronique ou de composants de machine pour simuler la résistance, la ténacité, la répartition de la température, le débit des fluides et d'autres attributs. Il est utilisé pour déterminer comment un produit fonctionnera avec différentes spécifications, sans avoir à construire de produits de test ni à effectuer de tests spatiaux.



Le but de ce travail est principalement basé sur l'application de charges thermiques, en particulier de charges solaires, d'albédo et de charges terrestres infrarouges sur une géométrie simple de nanosatellite et simule avec précision le flux de chaleur à l'intérieur, afin de prédire sa réponse aux conditions orbitales tout en jouant sur les caractéristiques du matériau notamment l'émissivité et l'absorptivité. L'équation mathématique thermique évolue au fur et à mesure de l'ajout de variables, telles que l'émissivité et l'absorptivité, pour s'approcher de l'état réel de l'environnement spatial [1], [2], [3].

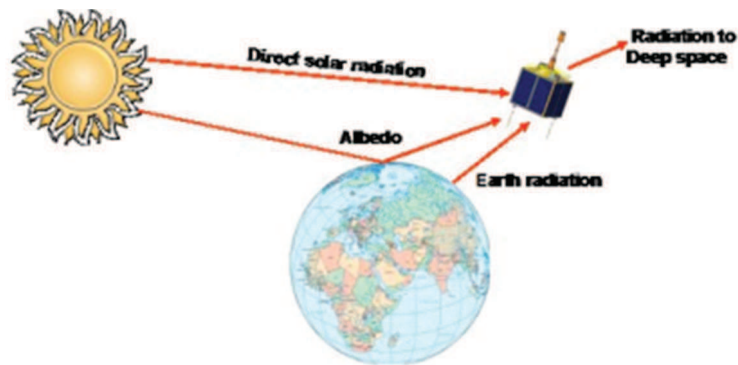


Figure 1 : Environnement thermique pour un satellite

#### Références :

- [1] Space environment, CNES, *International course in space technology*, Toulouse November 1990, Cépaduès Editions.
- [2] P. Mauroy, Introduction au problème du contrôle thermique des véhicules spatiaux, Edition CNES - Toulouse, 1977.
- [3] Robert Siegel, John R. Howell, “*Thermal Radiation Heat Transfer*”, Hémisphère Publishing Corporation Third Edition 1992.



## Experimental investigation of the U-Zr-Fe-O liquid miscibility gap

A. Quaini <sup>1</sup>, S. Gossé <sup>1</sup>, C. Guéneau <sup>1</sup>, C. Bonnet <sup>1</sup>, T. Alpettaz <sup>1</sup>

*I. Den-Service de la Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement (SCCME), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif-sur-Yvette, FRANCE*

**Most-clés :** Miscibility gap, laser heating, CALPHAD, corium

---

Oral seul

Oral doublé par une affiche

Affiche seule

---

### RESUME

The U-Zr-Fe-O system is of paramount importance for severe accident studies on light water reactors. This chemical system is characterized by a miscibility gap in the liquid phase. This means that two liquids, one metallic and one oxide, can coexist in a wide range of temperature and composition. Experimental data on this miscibility gap are rare: experimental difficulties related to the complex behavior of this system at high temperature (reactivity with crucibles, control of the oxygen potential, vaporization) have limited the amount of data available in literature. CEA started an experimental campaign using the ATTILHA setup. This setup is based on a laser heating technique that can be used in a containerless configuration. Pyrometers and an infrared camera are used to monitor the temperature and the thermal behavior of the samples. This configuration allows to limit the interaction between the sample and the surrounding materials, e.g., with the crucible. Furthermore, it allows to reach extreme temperature conditions ( $T > 2500$  °C) in a controlled atmosphere.

Starting from metallic alloys, the setup allowed to progressively oxidize the samples while heated and therefore enter into the metallic-oxide liquid miscibility gap. After the target temperature and composition were reached, the sample was quenched to room temperature. SEM-EDS and EPMA analyses were then performed to obtain the composition of the solidified liquids in equilibrium.

The current work focused on the liquid miscibility gaps of three subsystems: Fe-O (Figure 1), and Fe-U-O. Tie-lines have been obtained for these systems for different temperatures. Also, thermodynamic calculations using the TAF-ID database were performed to help the interpretation of the experimental results. Finally, these novel experimental results will be used to feed the TAF-ID thermodynamic database.

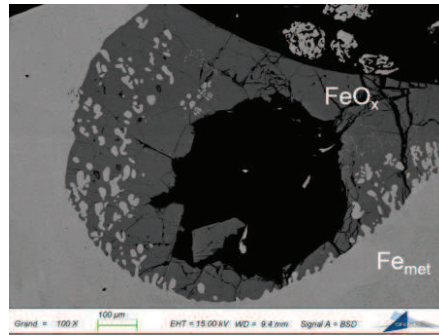


Figure 1 : Solidified Fe-O sample showing Fe- $FeO_x$  liquid miscibility gap.



## Thermodynamic modelling of the U-Pu-Am-O System

C. Guéneau<sup>1</sup>, P. Fouquet-Métivier<sup>2</sup>, P. Martin<sup>2</sup>, R. Vauchy<sup>2</sup>

1. Den-SERVICE de la Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement (SCCME), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

2. Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives (CEA), DEN, DMRC, SFMA, LCC, BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze, France

**Most-clés :** *MOX oxide fuels, melting, calphad*

Oral seul

Oral doublé par une affiche

Affiche seule

### RESUME

The thermodynamic modelling of the U-Pu-Am-O system is proposed by using the CALPHAD method. The aim is to provide basic thermodynamic data (melting temperature, heat capacity ...) on the (U,Pu,Am)O<sub>2</sub> mixed oxide fuel to be used as input data in Fuel Performance Codes. In 2011, a CALPHAD model was developed in the TAF-ID database. An update of some of the binary and ternary sub-systems is proposed on the basis of a review of available recent experimental and/or theoretical thermodynamic and phase diagram data. The calculated results with the updated model will be compared to the experimental data.





## Thermodynamics of alkaline-earth oxides

A. Pisch<sup>1</sup>, G. Deffresnes<sup>1</sup>, N. Jakse<sup>1</sup>, A. Pasturel<sup>1</sup>

*1. Université Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, SIMaP, F-38000 Grenoble*

**Most-clés :** *Calphad, Two-state model*

---

Oral seul

Oral doublé par une affiche

Affiche seule

---

### RESUME

The thermodynamic properties of alkaline-earth oxides as a function of temperature were calculated using Density Functional Theory (DFT) and lattice dynamics. VASP in its latest version (5.4.4) were used to compute the ground state properties. The results of four different exchange functionals will be compared – GGA, PBEsol, AM05 and SCAN. The properties at finite temperatures will be derived from phonon calculations in the Harmonic (HA) and Quasi-Harmonic Approximation (QHA). In the case of CaO, DFT-molecular dynamics and classical molecular dynamics calculations were performed and will be compared to the DFT results.

In the case of CaO, all new data will be used to obtain a Calphad-type dataset for the solid and the liquid phase. For the solid phase, a Plank-Einstein equation of state was used to describe the experimental and theoretical data with one single function covering the whole temperature interval from 0-5000K. For the liquid phase, the so-called «Two-state model » was used to extrapolate the high temperature data down to 0K. The implication of this new data in a higher order system was tested in a first attempt to model the CaO-SiO<sub>2</sub> binary system.



## Modélisation Calphad à haute pression

J.-M. Joubert, J.-C. Crivello

ICMPE, 2-8 rue Henri Dunant, 94320 Thiais

**Most-clés :** *Calphad, Haute pression*

---

Oral seul

Oral doublé par une affiche

Affiche seule

---

### RESUME

La modélisation Calphad à haute pression est particulièrement intéressante pour un certain nombre d'applications. Les modèles utilisés doivent combiner bonne description des données, facilité d'utilisation et justesse des extrapolations.

Un modèle a été développé par Lu [1]. Il est particulièrement intéressant car il est implémenté dans Thermo-Calc, il est relativement simple de manipulation et il suit le formalisme Calphad dans ses possibilités d'extrapolation vers les systèmes multi-composants. Il a cependant été critiqué pour conduire à des extrapolations parfois erronées à haute pression et/ou température (entropie et chaleur spécifique négatives).

Nous décrivons plus en détail les limites de ce modèle. Mais, nous montrerons comment il est possible d'éviter les problèmes d'extrapolation du modèle.

Les exemples de l'osmium et du platine à haute pression seront détaillés.

References : [1] X.-G. Lu *et al.*, Comput. Coupling Phase Diagr. Thermochem., 29 (2005) 49-55.



## Évaluation thermodynamique des précurseurs ALD

**I.Nuta, E. Blanquet, A. Mantoux, L. Artaud, H. Collas et C. Chatillon**

*Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP\*, SIMaP, F-38000 Grenoble, France*

*\* Institute of Engineering Univ. Grenoble Alpes I*

**Most-clés :** *thermodynamique des précurseurs ; ALD*

Oral seul

Oral doublé par une affiche

Affiche seule

### RESUME

Comprendre et optimiser les procédés de dépôts de couches atomiques à partir d'une phase gazeuse (plus généralement CVD pour Chemical Vapor Deposition et ALD pour Atomic layer Deposition) nécessitent la connaissance des espèces gazeuses qui sont vaporisées dans les sources de précurseurs, qui sont transportées dans les lignes de distribution et finalement sont au contact du substrat. L'évaluation thermodynamique du comportement des précurseurs aide à définir les conditions opératoires des procédés de dépôt. À l'aide des fonctions et des principes fondamentaux classiques, la description thermodynamique de la phase gazeuse d'un précurseur [1] permet :

- de prévoir, en fonction de la température, la composition ainsi que les pressions partielles des espèces au terme des réactions possibles ;

- de prédire les réactions possibles ou impossibles dans les étapes successives du procédé ALD ;

- d'anticiper les consommations d'énergie associées aux transformations éventuellement produites

- d'estimer les réactions cinétiques en utilisant les résultats obtenus à l'équilibre.

A travers de l'exemple de l'étude du précurseur PDMAT, l'ingénieur qui utilise le procédé de dépôt ALD avec des précurseurs organométalliques découvrira :

- une méthode de construction des propriétés thermodynamiques de la phase gazeuse des précurseurs à partir des données structurales des molécules ;

- un aperçu des techniques expérimentales qui permettent d'obtenir directement les informations thermodynamiques sur la phase gazeuse ;

- le mode d'emploi des données thermodynamiques ainsi que l'illustration du type de questions auxquelles elles permettent de répondre.

Ces approches décrites pour des organométalliques peuvent être étendus à d'autres familles de molécules telles que les halogénures.

### References :

[1]Nuta Ioana et Blanquet Elisabeth.- *Évaluation thermodynamique des précurseurs ALD*. Techniques de l'ingénieur Vol. Innovations en matériaux avancés ( base documentaire : TIB186DUO) (ref. article : re252), p. 33-50 (2016).





## OpenCalphad : a tool for developing thermodynamic models

B. Sundman<sup>1</sup>

1. *OpenCaphad, 9 Allée de l'Acerma, 91190 Gif sur Yvette*

**Most-clés :** *OpenCalphad*

---

Oral seul

Oral doublé par une affiche

Affiche seule

---

### RESUME

Today there are several commercial companies providing software and databases for thermodynamic calculations for example phase diagrams and property diagrams for real materials. These companies also provide software interfaces for simulation of processes together with kinetic data. Both software and databases depend on thermodynamic models used to describe how the Gibbs energy of the phases in a system depend on  $T$ ;  $P$  and the constitution of the phases.

The investment in particular the databases is significant and a multicomponent databases with 20 or more elements contains several 100 phases and many 1000 model parameters that have been fitted to experimental data in different binary and ternary system. The databases have taken long time to develop and even small adjustments require a large amount of testing.

It is not particularly interesting for the commercial companies to put efforts in improving the thermodynamic models because a new model means they have to reassess significant parts of their databases. Additionally the software used by the commercial companies is not free and few researchers have access to them to modify and test new ideas how to describe the Gibbs energy of different phases.

This is the main reason I started some 7 years ago to develop the OpenCalphad software (after working more than 25 years developing Thermo-Calc). OpenCalphad is free for anyone and the source code can be modified by anyone (willing to learn the new Fortran). At present OC is used by two French commercial companies and the equilibrium calculations for multicomponent systems module works well. There is an assessment module to fit model parameters and an Application Software Interface (OCASI) but there are still problems calculating different kinds of diagrams. The most important models used in the commercial softwares are implemented and additionally the UNIQUAC model for fluids. The model for the liquid phase is still a big problem. The OpenCalphad is also inspired by the ongoing development of a new unary database initiated by KTH and SGTE.

A number of examples of calculations and models using OpenCalpad will be presented.

The software together with documentation and some examples how to use it (with some small databases) can be downloaded from:

- Stable release (2 years old) at: <http://www.opencalphad.org>
- Development version: OpenCalphad repository at <https://www.github.com>



## Etude de l'oxydation sous air des matériaux thermoélectriques $Mg_2Si_{0.6}Sn_{0.4}$ et $Mg_2Si_{0.9}Sn_{0.1}$

M. OULFARSI<sup>1</sup>, A. DAUSCHER<sup>1</sup>, L. ARANDA<sup>1</sup>, G. MEDJAHDI<sup>1</sup>, H. IHOU-MOUKO<sup>2</sup>,  
N. DAVID<sup>1</sup>

1. *INSTITUT JEAN LAMOUR (IJL), Campus Artem, 2 allée André Guinier, 54011 Nancy*
2. *HOTBLOCK ONBOARD (HBOB), 43 Chemin du Vieux Chêne, 38240 Meylan*

[mostafa.oulfarsi@univ-lorraine.fr](mailto:mostafa.oulfarsi@univ-lorraine.fr)

Most-clés :  $Mg_2(Si Sn)$ , *TE*,

---

Oral seul

Oral doublé par une affiche

Affiche seule

---

### RESUME

La résistance à l'oxydation est une caractéristique fondamentale que les matériaux thermoélectriques doivent posséder pour pouvoir être utilisés à l'échelle industrielle. Les objectifs sont alors principalement l'augmentation de la résistance thermique et chimique des matériaux TE vis-à-vis de l'environnement à haute température de sorte à les rendre fiables, à faible coût, et écologiques, pour une utilisation à long terme, notamment grâce à la compréhension des mécanismes conduisant à leur oxydation et à leur fragilisation. Dans notre travail, nous nous sommes concentrés sur la stabilité de  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  sous air à des températures comprises entre 400 °C et 600 °C. L'effet du temps et de la température sur les mécanismes d'oxydation a été étudié en réalisant des analyses thermogravimétriques suivies d'une caractérisation de la microstructure des alliages par MEB. L'étude du comportement du matériau a été complétée en suivant sa décomposition sous air par DRX dans la même gamme de température.

# Liste des participants

Nom	Prénom	Adresse e-mail	Ville	Laboratoire
Agullo	Julia	julia.agullo@cea.fr	Bagnols sur Cèze	LDMC
Akka	Amine	a_akka@hotmail.com	Tétouan	Univ. A. Essaadi, Maroc
Andrieux	Jérôme	jerome.andrieux@univ-lyon1.fr	Villeurbanne	LMI UMR 5615
Antoni-Zdziobek	Annie	annie.antoni@grenoble-inp.fr	Saint Martin d'Hères	SIMAP
Barnabé	Antoine	barnabe@chimie.ups-tlse.fr	Toulouse	CIRIMAT
Benigni	Pierre	p.benigni@univ-amu.fr	Marseille	IM2NP
Besson	Vincent	vincent.besson@mt.com	Viroflay	METTLER TOLEDO
Black	Derek	derek.black@setaram.com	Caluire	Setaram
Bouliez	Nicolas	nicolas.bouliez@plansee.com	Villeurbanne	LMI
Cassayre	Laurent	laurent.cassayre@ensiacet.fr	Toulouse	Laboratoire de Génie Chimique
Chahhou	Bilal	bilal.chahhou@u-bordeaux.fr	Pessac	LCTS
Chatillon	Christian	christian.chatillon@simap.grenoble-inp.fr	Saint Martin d'Hères	SIMAP
Cizak	Clément	clement.cizak@ensiacet.fr	Toulouse	CIRIMAT
Claquesin	Julien	julien.claquesin@hotmail.fr	Is-sur-Tille	CEA Valduc
Collas	Franck	franck.collas@mt.com	Lyon	METTLER TOLEDO
Connétable	Damien	damien.connetable@ensiacet.fr	Toulouse	CIRIMAT
David	Nicolas	nicolas.david@univ-lorraine.fr	Nancy	IJL
Desgranges	Clara	clara.desgranges@safrangroup.com	Magny-Les-Hameaux	Safran-Tech
Dezellus	Olivier	olivier.dezellus@univ-lyon1.fr	Villeurbanne	LMI UMR CNRS 5615
Dottor	Maxime	dottor@icmpe.cnrs.fr	Thiais	ICMPE
Drouet	Christophe	christophe.drouet@cirimat.fr	Toulouse	CIRIMAT
Ferey	Frédérique	frederique.ferey@lafargeholcim.com	Saint-Quentin Fallavier	LafargeHolcim
Fiorani	Jean-Marc	jean-marc.fiorani@univ-lorraine.fr	Nancy	IJL
Fischer	Evelyne	evelyne.fischer@grenoble-inp.fr	Saint Martin d'Hères	SIMAP-CMTC
Gardiola	Bruno	Bruno.gardiola@univ-lyon1.fr	Villeurbanne	LMI UMR CNRS 5615
Gossé	Stéphane	stephane.gosse@cea.fr	Saclay	LM2T
Guéneau	Christine	christine.gueneau@cea.fr	Gif-sur-Yvette	DEN-DPC-SCCME-LM2, CEA, Univ. Paris-Saclay

Gyasi	Sandra	marc.barrachin@irsn.fr	Cadarache	IRSN
Joubert	Jean-Marc	joubert@icmpe.cnrs.fr	Thiais	ICMPE
Lacaze	Jacques	jacques.lacaze@ensiacet.fr	Toulouse	CIRIMAT
Laplace	Annabelle	annabelle.laplace@cea.fr	Bagnols sur Cèze	CEA Marcoule / SEVT
Lhoste	Paul	paul.lhoste@ensiacet.fr	Toulouse	LGC
Lomello-Tafin	Marc	marc.lomello@univ-smb.fr	Annecy	SYMME
Maugis	Philippe	philippe.maugis@im2np.fr	Marseille	IM2NP
Menou	Edern	edern.menou@safrangroup.com	Châteaufort	Safran Tech
Michel	Bénédicte	benedicte.michel@irsn.fr	Saint-Paul-lez-Durance	IRSN/PSN-RES/SAG/LETR
Mikaelian	Georges	georges.mikaelian@univ-amu.fr	Marseille	IM2NP
Monceau	Daniel	daniel.monceau@ensiacet.fr	Toulouse	CIRIMAT
Neuville	Daniel	neuville@ipgp.fr	Paris	Géomatériaux, IPGP-CNRS, Univ. Paris
Nuta	Ioana	ioana.nuta@grenoble-inp.fr	Grenoble	SIMAP
Oulfarsi	Mostafa	mostafa.oulfarsi@univ-lorraine.fr	Nancy	IJL
Pierre	Chamelot	chamelot@chimie.ups-tlse.fr	Toulouse	Laboratoire de Génie Chimique
Pisch	Alexander	alexander.pisch@simap.grenoble-inp.fr	Saint Martin d'Hères	SIMAP
Pugliara	Alessandro	alessandro.pugliara@ensiacet.fr	Toulouse	CIRIMAT
Quaini	Andrea	andrea.quaini@cea.fr	Saclay	CEA Saclay - LM2T
Razouk	Refat	refat.razouk@lne.fr	Paris	LNE
Ricci	Yannice	thierry.brillou@ribori-instrumentation.com	Neuville sur Saône	Ribori Instrumentation
Riot	Aurélien	aurelien.riot@toulouse-inp.fr	Toulouse	CIRIMAT
Roger	Jérôme	jerome.roger@lcts.u-bordeaux.fr	Pessac	LCTS
Salem	Mehdi	mehdi.salem@mines-albi.fr	Albi	ICA
Schawe	Juergen	juergen.schawe@mt.com	Zurich	Mettler Toledo
Schuller	Sophie	sophie.schuller@cea.fr	Marcoule	Lab. Dév. procédés de vitrification
Soriano Bardon	Lucas	lucas.soriano-bardon@insa-lyon.fr	Lyon	Matéis-métal
Sundman	Bo	bo.sundman@gmail.com	Gif-sur-Yvette	OpenCaphad
Toffolon-Masclat	Caroline	caroline.toffolon@cea.fr	Gif-sur-yvette	LA2M
Vaché	Nicolas	nvache@inp-toulouse.fr	Toulouse	CIRIMAT
Vande Put	Aurélié	aurelie.vandeput@ensiacet.fr	Toulouse	CIRIMAT
Vaubois	Thomas	thomas.vaubois@safrangroup.com	Magny-Les-Hameaux / Saclay	Safran Tech
Xuan	Lingling	linglingxuan95@gmail.com	Grenoble	SIMAP
Zoppi	Laurent	Laurent.Zoppi@mt.com	Viroflay	METTLER TOLEDO

