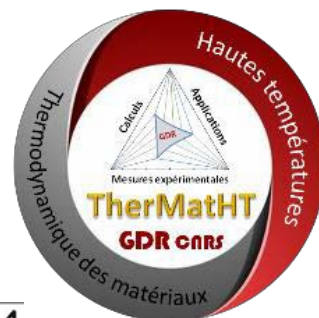


8èmes JOURNÉES ANNUELLES DU GDR
THERMODYNAMIQUE DES MATÉRIAUX HAUTE TEMPERATURE (THERMATHT)
02 et 03 SEPTEMBRE 2021, Lyon



LMI – Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, UMR 5615, Université Claude Bernard Lyon 1

Organisé par le LMI pour le Groupe de Recherche « Thermodynamique des Matériaux Haute Température » (TherMatHT).

Le GdR TherMatHT (<https://www.thermatht.fr/>) fédère des laboratoires académiques et industriels autour de la thermodynamique des matériaux à haute température. Sa vocation est de favoriser les échanges et les collaborations afin d'améliorer les démarches scientifiques par le partage de connaissances, d'expérience et de savoir-faire. **La réunion annuelle du GDR** est l'occasion d'échanges riches et informels, tant scientifiques que techniques, sur des sujets de recherche en cours.

Les thématiques

Les thématiques abordées lors de ces journées concernent tout type de matériaux (métaux, céramiques, verres, composites, matériaux pour l'énergie) et toutes applications (métallurgie, énergie renouvelable, nucléaire, industrie, ...). Tous les sujets permettant de faire progresser la connaissance en thermodynamique sont d'intérêts (méthodes de mesure, modélisation, calculs d'applications). Cette année une session sera en particulier dédiée aux problématiques liées aux procédés thermiques et à la vitrification des déchets radioactifs.

Direction du GDR : Ioana Nuta (SIMAP), Olivier Dezellus (LMI).

Membres du Conseil Scientifique : Alexander PISCH (SIMaP), Bruno HAY (LNE), Caroline TOFFOLON (CEA-Saclay), Christian CHATILLON (SIMaP), Christine GUENEAU (CEA-Saclay), Christophe DROUET (CIRIMAT), Clara DESGRANGES (Safrangroup), Ekaterina BUROV (St Gobain), Frédérique FERREY (Lafargeholcim), Ioana NUTA (SIMaP), Jacques ROGEZ (IM2NP), Jean-Marc FIORANI (IJL), Jean-Marc JOUBERT (ICMPE), Marc BARRACHIN (IRSN), Marc LOMELLO (SYMME), Marianne BALAT (PROMES), Mickael PERRUT (ONERA), Olivier DEZELLUS (LMI), Olivier RAPAUD (SPCTS), Pierre BENIGNI (IM2NP), Jérôme ROGER (LCTS), Sophie SCHULLER (CEA-Marcoule).

Comité local d'organisation : Bruno Gardiola, Jérôme Andrieux, Olivier Dezellus

PROGRAMME – 8èmes JOURNÉES ANNUELLES DU GDR THERMATHT 2021

Jeudi 02 septembre 2021

8h30-9h00	Accueil café hall CPE : Bruno Gardiola, Jérôme Andrieux, Olivier Dezellus (LMI)	
9h00-9h15	Olivier Dezellus (LMI, UCB Lyon 1)	Ouverture des 8èmes Journées du GDR TherMatHT
Session 1 : Chairman (Labo)		
9h15-9h30	Enrica Epifano (CIRIMAT, Toulouse)	The role of nitrogen in the oxidation behaviour of a Ti6242S alloy: nanoscale investigation by atom probe tomography & thermodynamic computations
9h30-09h45	Camille Salsi (ONERA, Univ. Paris Saclay)	Description cinétique du système Ni-Cr-Si à partir de données expérimentales d'interdiffusion
09h45-10h00	Aurélien Riot (IRSN, Cadarache)	First-principles study of hydrogen isotopes solubility and diffusion in beryllium oxide
10h00-10h15	Théo Croze (CEA, Univ. Paris Saclay)	Metallic fission products phases in nuclear fuels: Thermodynamic modelling of the Mo-Pd-Rh System
10h15-10h30	Akash Sonawane (CEA, Grenoble)	Insights into cracking mechanism affecting a structural Aluminum alloy processed by laser powder bed fusion (L-PBF)
10h30-11h00	<i>Pause café - Poster</i>	
Session 2 : Chairman (Labo)		
11h00-11h15	Guillaume Deffrennes (CEA, Valduc ; ICMPE, Univ. Paris-Est)	High pressure CALPHAD models applied to the description of Sn
11h15-11h30	Sandra Gyasi (IRSN, Cadarache)	Etude de l'effet du zirconium sur la vaporisation et la dégradation des crayons en AIC en conditions accidentelles sévères
11h30-11H45	Mikael Perrut (ONERA, Univ. Paris Saclay)	Résolution latérale en microanalyse EDS/WDS
11h45-12h	Jean-Marc Joubert (ICMPE, Univ. Paris-Est)	Site occupancies in α and β -Mn solid solutions and consequences for the Calphad modelling
12h-12h15	Jinjiang Cui (IRSN, Cadarache)	Some new investigations of phase diagram and thermodynamic properties of Zr-Cr binary system
12h15-12h30	Christine Guéneau (CEA, Univ. Paris Saclay)	Modélisation thermodynamique du système uranium-tellure. Estimation des incertitudes par une approche Bayésienne
12h30-14h00	Déjeuner - Buffet dans le hall de CPE	

Session 3 : Chairman (Labo)		
14h00-14h15	Emile Atallah (SIMAP, Grenoble)	Can the current thermodynamic tool predict the ash behavior of biomass mixtures in combustion processes?
14h15-14h30	Ioana Nuta (SIMAP, Grenoble)	Thermodynamique expérimentale pour les composés organométalliques
14h30-14h45	Refat Razouk (LNME, Trappes)	Towards accurate measurements of specific heat of solids by drop calorimetry up to 3000 °C
14h45-15h00	Stéphane Gossé (CEA, Univ. Paris Saclay)	Interactions entre les éléments platinoïdes et l'oxygène : Thermodynamique et diagrammes de phases du système Pd-Rh-Ru-O
15h00-15h15	Didier Chaussende (SIMAP, Grenoble)	A sessile drop approach for the determination of C solubility in liquid Si equilibrated with SiC
15h15-15h30	Pierre Benigni (IM2NP, Univ. Aix-Marseille)	CALPHAD modelling of the glass transition for a pure substance, coupling thermodynamics and relaxation kinetics
15h30-16h00	<i>Pause café - Poster</i>	
Session 4 : Chairman (Labo)		
16h00-16h15	Maxime Dottor (ICMPE, Univ. Paris-Est)	H-Nb et H-Nb-Zr : réévaluation critique et description thermodynamique
16h15-16h30	Mathias Desseaux (LMI, UCB Lyon 1)	Etude thermodynamique des alliages W-Ni-Co-Fe. Système binaire Co-W.
16h30-16h45	Toulou Michel Bertrand Mama (CEA, Univ. Paris Saclay)	Thermodynamics study of sodium borosilicate glasses by means of Molecular Dynamics Simulations
16h45-17h00	Bilal Chahhou (LCTS, Pessac)	Synthèse de céramiques composites SiC/Ti ₃ SiC ₂
17h00-17h15	Paul Lhoste (LGC, Univ. Toulouse)	Le Recyclage du Plomb, l'exemple d'une filière stratifiée par le cas indien
17h15-17h30		
17h30	Fin de la 1ère journée.	
19h30	Soirée et Repas en Bateau sur la Saône. « LES BATEAUX LYONNAIS » Rendez-vous à 19h30 pour l'embarquement.	

Vendredi 02 septembre 2021

8h30-9h00	Accueil café hall CPE : Bruno Gardiola, Jérôme Andrieux, Olivier Dezellus (LMI)	
<i>Session 5 : Chairman (Labo)</i>		
9h00-9h15	Didier Bathellier (CEA, Cadarache)	Establishment of an analytical law of heat capacity of UO_2 , PuO_2 and $(U,Pu)O_2$ derived from molecular dynamics simulations and useable in fuel performance codes
9h15-9h30	Chancel Mawalala Moundounga (SIMAP, Grenoble)	Mesure d'enthalpie d'échauffement par calorimétrie de chute des silicates de calcium
9h30-9h45	Minh Vu Tuan (CEA, Univ. Paris Saclay)	Développement de bases de données pour application au suivi des transformations de phases dans les gaines de combustible utilisées dans les Réacteurs à Eau Pressurisée
9h45-10h00	Paul Fossati (CEA, Univ. Paris Saclay)	Structure and thermodynamics of the superionic transition in compounds with the fluorite structure
10h00-10h15	Ekaterina Burov (Saint-Gobain, Aubervilliers)	Vision thermodynamique de l'interaction des couches minces NiCr et ZnO déposées par une pulvérisation magnétron.
10h15-10h30	Franck Pigeonneau (CEMEF, Sophia Antipolis)	Experimental and numerical study of bubble formation in a borosilicate melt doped with cerium oxide
10h30-11h00	<i>Pause café - Poster</i>	
11h00-12h00	Olivier Dezellus (LMI, UCB Lyon 1)	Clôture des 8èmes Journées du GDR TherMatHT

Lieu de la manifestation

**Grand Amphi CPE,
CPE Lyon**
3, rue Victor Grignard
69 100 VILLEURBANNE



Vue aeriene du batiment



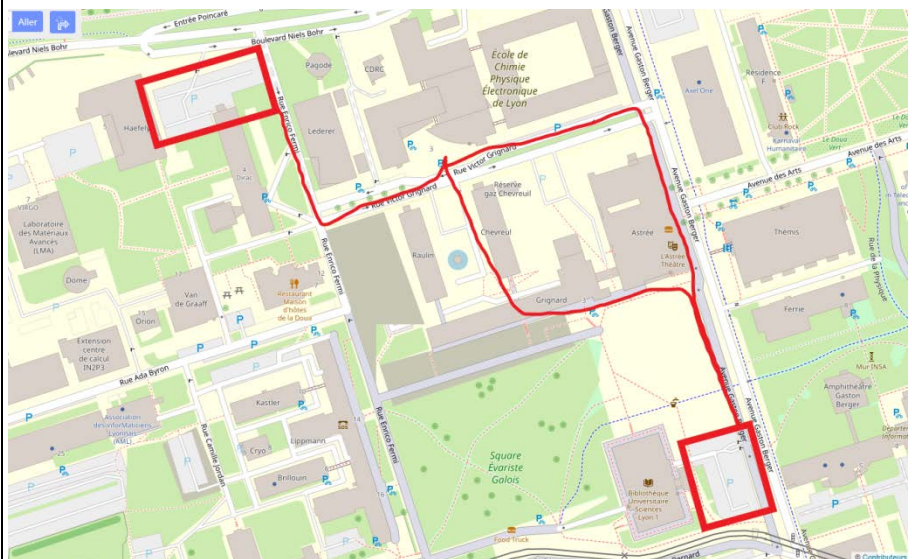
Accès en voiture

Attention, de nombreux chantiers sont actuellement en cours sur le Campus de la Doua et plus particulièrement autour de CPE Lyon. Les places de parking proches sont difficilement accessibles.

Nous vous conseillons les deux parkings indiqués ci-dessous.
Accès par Badge (demande à Bruno Gardiola ou Jérôme Andrieux)

Carte des Parkings

**Coordonnées GPS
45.784240, 4.869802**



**Accès depuis
l'aéroport Lyon Saint Exupéry**

Navette **RHONEXPRESS** : Aéroport -> Gare La PART-DIEU

15,20€ le trajet ALLER Simple.

puis **Tramway ligne T1 ou T4** (détails ci-dessous)

Accès en transports en commun

Ligne T1,
direction IUT Feysine,

arrêt **Université Lyon 1** ou
arrêt **La Doua – Gaston Berger.**

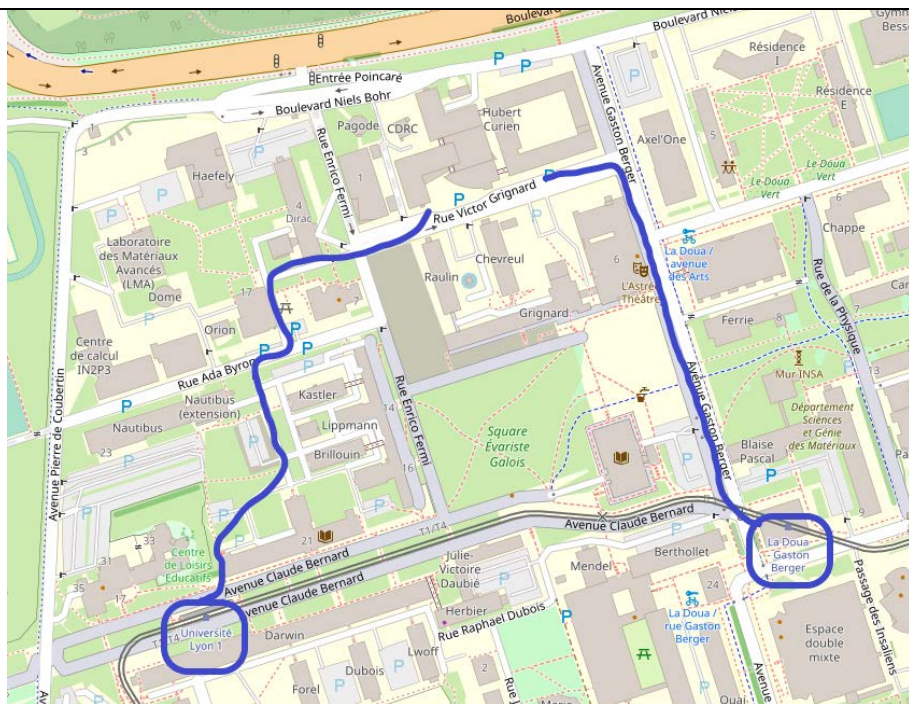
ou

Ligne T4,
direction La Doua, Gaston Berger,

arrêt **Université Lyon 1** ou
arrêt **La Doua – Gaston Berger.**

www.tcl.fr

Ticket à l'unité : 1,90€



**Soirée et Repas en Bateau
sur la Saône.**

**Adresse : 13bis Quai Rambaud
69002 LYON**

www.lesbateauxlyonnais.com



Depuis le bâtiment CPE,
Prendre la **ligne de tramway T1** (Arret Univ. Lyon 1 ou Gaston Berger)

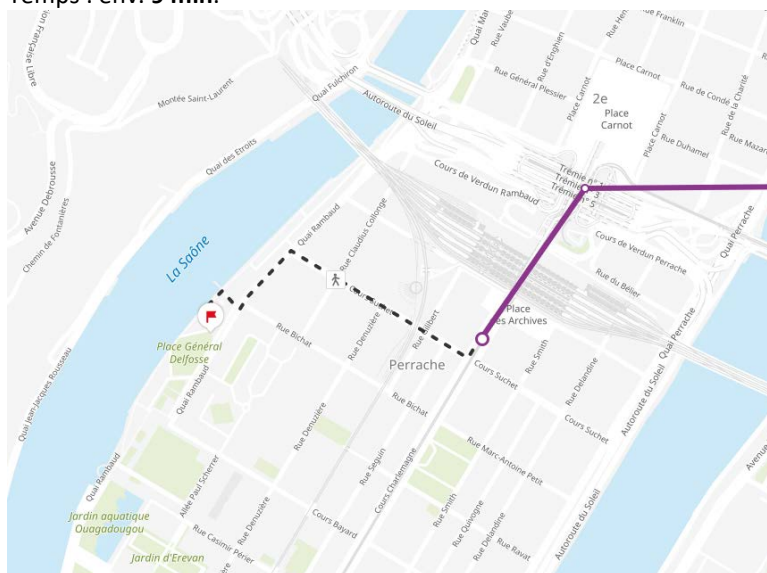
Direction : **DEBOURG (Lyon).**

Descendre à l'arrêt : « **Place des Archives** »

Temps : env. 40 min

Accès à Pied jusqu'au Quai Rambaud.

Temps : env. 9 min.



LISTE DES PARTICIPANTS – 8èmes JOURNÉES ANNUELLES DU GDR 2021

Par ordre alphabétique

NOM	Prénom	Etablissement d'appartenance	Laboratoire	Adresse postale de l'organisme	Adresse mail
AGULLO	Julia	CEA Marcoule		DEN/MAR/DE2D/SEVT/LDMC Bât. 208, BP 17171 30207 Bagnols-sur-Cèze	julia.agullo@cea.fr
ANDRIEUX	Jerome	Université Claude Bernard Lyon 1	Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI)	"6 rue Victor Grignard 69100 VILLEURBANNE"	jerome.andrieux@univ-lyon1.fr
ANTONI-ZDZIOBEK	Annie	Grenoble INP	SIMaP Grenoble		annie.anton@grenoble-inp.fr
ATALLAH	Emile	CEA-Grenoble	LITEN		emile.atallah@cea.fr
BARRACHIN	Marc	IRSN	Service des Accidents Majeurs		marc.barrachin@irsn.fr
BATHELLIER	Didier	CEA-Cadarache	Laboratoire de Modélisation Multi-Echelle du Combustible (LM2C)	"Centre de Cadarache 13108 Saint-Paul-Lez-Durance"	didier.bathellier@cea.fr
BENAMRA	Yamina	Université Claude Bernard Lyon 1	Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI)	"6 rue Victor Grignard 69100 VILLEURBANNE"	yamina.benamra@etu.univ-lyon1.fr
BENIGNI	Pierre	Aix- Marseille Université	IM2NP (Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence)	Aix-Marseille Université Faculté des Sciences de St Jérôme, Service 251, avenue Normandie-Niémen 13397 MARSEILLE - CEDEX 20	p.benigni@univ-amu.fr
BLACK	Derek	KEP Technologies		KEP Technologies EMEA, 12, rue de Verdun 69300 Caluire - FRANCE	derek.black@kep-technologies.com
BUROV	Ekaterina	CNRS/Saint-Gobain	Surface du verre et interface , UMR125	"39 quai Lucien Lefranc B.P. 135 93303, Aubervilliers, Cedex"	ekaterina.burov@saint-gobain.com
CASSAYRE	Laurent	CNRS	Laboratoire de Génie Chimique		laurent.cassayre@ensiacet.fr
CHAHHOU	Bilal	LCTS	LCTS	3 allée de la Boétie 33600 Pessac	bilal.chahhou@u-bordeaux.fr
CHAUSSENDE	Didier	CNRS	SIMaP Grenoble	"Univ Grenoble Alpes 1130 rue de la piscine, BP75, 38402 Saint Martin d'Hères cedex"	didier.chaussende@grenoble-inp.fr
CONNÉTABLE	Damien	Université Paul Sabatier, Toulouse	CIRIMAT	"ENSIACET, 4, Allée Emile Monso, BP 44362, F-31030, Toulouse Cedex 4"	damien.connetable@ensiacet.fr
CROZE	Théo	CEA-Saclay	LM2T		theo.croze@cea.fr
CUI	Jinjiang	IRSN	IRSN-SAM-LETR	Cadarache, BP3, Bât 702, P49, 13115 Saint-Paul-Lez-Durance Cedex	jinjiang.cui@univ-lille.fr
DEFFRENNES	Guillaume	CEA-Valduc	CEA-Valduc	"CEA VALDUC 21120 Is Sur Tille"	guillaume.deffrennes@gmail.com
DESSEAUX	Mathias	Université Claude Bernard Lyon 1	Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI)	"6 rue Victor Grignard 69100 VILLEURBANNE"	mathias.desseaux@gmail.com
DEZELLUS	Olivier	Université Claude Bernard Lyon 1	Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI)	"6 rue Victor Grignard 69100 VILLEURBANNE"	olivier.dezellus@univ-lyon1.fr
DOTTOR	Maxime	UPEC	ICMPE		dottor@icmpe.cnrs.fr
DROUET	Christophe	CNRS	CIRIMAT	CIRIMAT-Ensiacet, 4 allée Emile Monso, 31030 Toulouse cedex 4	christophe.drouet@cirimat.fr
DUPIN	Nathalie	Calcul Thermodynamique	Calcul Thermodynamique	3 rue de l'avenir 63670 Orcet	nathdupin@wanadoo.fr
EPIFANO	Enrica	CNRS	CIRIMAT	CIRIMAT-Ensiacet, 4 allée Emile Monso, 31030 Toulouse cedex 4	enrica.epifano@toulouse-inp.fr
FEREY	Frédérique	Holcim Group	Lafarge Centre de Recherche	95 rue du Montmurier BP15 38291 Saint-Quentin Fallavier cedex	frederique.ferey@lafargeholcim.com
FLORES	Agustin	UPEC	CEA - ICMPE		agustin.flores@cea.fr
FOSSATI	Paul	CEA-Saclay	LM2T	Centre de Saclay 91191 Gif-sur-Yvette	paul.fossati@cea.fr
FUCINA	Meghann	CNRS	UCCS	Université de Lille Institut Chevreul 59655 Villeneuve d'Ascq	meghann.fucina@univ-lille.fr
GARDIOLA	Bruno	Université Claude Bernard Lyon 1	Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI)	6 rue Victor Grignard 69100 VILLEURBANNE	Bruno.gardiola@univ-lyon1.fr
GHENO	Thomas	ONERA	DMAS	29, avenue de la Division Leclerc - BP 72 - 92322 CHATILLON CEDEX	thomas.gheno@onera.fr
GOKELAERE	Paul	CEA-Saclay/CNRS-ICMPE	DES/ISAS/DMN/SRMA/LA2M et CNRS-ICMPE		p.gokelaere@hotmail.com
GOSSÉ	Stéphane	CEA-Saclay	CEA/DES/ISAS	CEA-Centre de Saclay 91191 Gif-sur-Yvette	stephane.gosse@cea.fr
GUENEAU	Christine	CEA-Saclay	Laboratoire de Modélisation de Thermochimie et de Thermodynamique	DES-DPC-SCCME-LM2T, CEA, Université Paris-Saclay, Bât. 450 SE 91191 Gif-sur-Yvette Cedex	christine.gueneau@cea.fr

LISTE DES PARTICIPANTS – 8èmes JOURNÉES ANNUELLES DU GDR 2021

Par ordre alphabétique

NOM	Prénom	Etablissement d'appartenance	Laboratoire	Adresse postale de l'organisme	Adresse mail
GYASI	Sandra	Aix- Marseille Université	Laboratoire d'étude des transferts de radioéléments (LETR)	Institut de radioprotection et de sûreté nucléaire	sandra.gyasi@irsn.fr
JOUBERT	Jean-Marc	CNRS	ICMPE	2-8 rue Henri Dunant 94320 Thiais	joubert@icmpe.cnrs.fr
LHOSTE	Paul	Université Paul Sabatier, Toulouse	LGC		paul.lhoste@toulouse-inp.fr
MAMA TOULOU	Michel Bertrand	CEA-Saclay	Laboratoire de Modélisation de Thermochimie et de Thermodynamique	DES-DPC-SCCME-LM2T, CEA, Université Paris-Saclay, Bât. 450 SE 91191 Gif-sur-Yvette Cedex	michel.mamatoulou@cea.fr
MAWALALA MOUNDOUNGA	Chancel	CNRS	SIMaP Grenoble		chancel.mawalala@grenoble-inp.fr
MENOU	Edern	Safran	Safran Tech		edern.menou@safrangroup.com
MEREIB	Diaa	UPEC	ICMPE	2-8 rue Henri Dunant, Thiais, France	diaa-merheb@hotmail.com
NUTA	Ioana	CNRS	SIMaP Grenoble	Bat Recherche 1130 rue de la piscine	ioana.nuta@grenoble-inp.fr
OUDOT	Benoit	CEA-Valduc	CEA-Valduc	CEA VALDUC 21120 Is Sur Tille	benoit.oudot@cea.fr
PERRUT	Mikael	ONERA	DMAS		mikael.perrut@onera.fr
PIGEONNEAU	Franck	Mines - ParisTech	CEMEF - Centre de Mise en Forme des Matériaux	CEMEF, 1 Rue Claude Daunesse, CS 10207, 06904 Sophia Antipolis	franck.pigeonneau@mines-paristech.fr
PISCH	Alexander	Grenoble INP	SIMaP Grenoble	Domaine Universitaire , 1130 Rue de la Piscine, 38402 Saint Martin d'Hères Cedex	alexander.pisch@simap.grenoble-inp.fr
RAZOUK	Refat	LNE	LNE		refat.razouk@lne.fr
RIOT	Aurélien	Université Paul Sabatier, Toulouse	CIRIMAT	ENSIACET, 4, Allée Emile Monso, BP 44362, F-31030, Toulouse Cedex 4	aurelien.riot@toulouse-inp.fr
ROGER	Jerome	Université de Bordeaux	Laboratoire des Composites ThermoStructuraux UMR5801	3 allée de La Boétie 33600 PESSAC	jerome.roger@lcts.u-bordeaux.fr
SALSI	Camille	Université Paris Saclay	ONERA		camille.salsi@onera.fr
SCHULLER	Sophie	CEA-Marcoule	DE2D	BP17171 Site de Marcoule 30200 Bagnols-sur-Ceze	sophie.schuller@cea.fr
SONAWANE	Akash	CEA-Grenoble	CEA Grenoble/SIMAP CNRS Grenoble.		akash.a.sonawane@gmail.com
TOFFOLON-MASCLET	Caroline	CEA-Saclay	LA2M	Université Paris-Saclay , CEA, DMN/SMRA/LA2M . Bât. 453. 91191 Gif sur Yvette Cedex	caroline.toffolon@cea.fr
VAUBOIS	Thomas	Safran	Safran Tech		thomas.vaubois@safrangroup.com
VU	Tuan Minh	CEA-Saclay	DEN / ISAS / DMN / SRMA / LA2M	91191	tuanminh.vu@glvt-cnrs.fr
YOUSFI	Youcef	Université de Tlemcen	Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire LATA2M	Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Tlemcen, BP 119, Tlemcen, 13000. Algérie	youcef.yousfi@student.univ-tlemcen.dz

LISTE DES RESUMÉS – 8èmes JOURNÉES ANNUELLES DU GDR 2021

Par ordre alphabétique

NOM Prénom	Session	Titre
ATALLAH Emile	Expérimental	Can the current thermodynamic tool predict the ash behavior of biomass mixtures in combustion processes?
BATHELLIER Didier	ab-initio	Establishment of an analytical law of heat capacity of UO_2 , PuO_2 and $(U,Pu)O_2$ derived from molecular dynamics simulations and useable in fuel performance codes
BENIGNI Pierre	Calphad	CALPHAD modelling of the glass transition for a pure substance, coupling thermodynamics and relaxation kinetics
BUROV Ekaterina	Calphad	Vision thermodynamique de l'interaction des couches minces NiCr et ZnO déposées par une pulvérisation magnétron.
CASSAYRE Laurent	Calphad	Le Recyclage du Plomb, l'exemple d'une filière stratifiée par le cas indien
CHAHOU Bilal	Expérimental	Synthèse de céramiques composites SiC/Ti ₃ SiC ₂
CHAUSSENDE Didier	Expérimental	A sessile drop approach for the determination of C solubility in liquid Si equilibrated with SiC
CROZE Théo	Calphad	Metallic fission products phases in nuclear fuels: Thermodynamic modelling of the Mo-Pd-Rh System
CUI Jinjiang	Expérimental	Some new investigations of phase diagram and thermodynamic properties of Zr-Cr binary system
DEFFRENNES Guillaume	Calphad	High pressure CALPHAD models applied to the description of Sn
DESSEAUX Mathias	Expérimental	Etude thermodynamique des alliages W-Ni-Co-Fe. Système binaire Co-W (Stage)
DOTTOR Maxime	Expérimental, Calphad	H-Nb et H-Nb-Zr : réévaluation critique et description thermodynamique
EPIFANO Enrica	Expérimental	The role of nitrogen in the oxidation behaviour of a Ti6242S alloy: nanoscale investigation by atom probe tomography &
FOSSATI Paul	ab-initio	Structure and thermodynamics of the superionic transition in compounds with the fluorite structure
GOSSÉ Stéphane	Calphad	Interactions entre les éléments platinoïdes et l'oxygène : Thermodynamique et diagrammes de phases du système Pd-Rh-Ru-
GUENEAU Christine	Calphad	Modélisation thermodynamique du système uranium-tellure. Estimation des incertitudes par une approche Bayésienne
GYASI Sandra	Expérimental	Etude de l'effet du zirconium sur la vaporisation et la dégradation des crayons en AIC en conditions accidentelles sévères
JOUBERT Jean-Marc	Expérimental	Site occupancies in a and b-Mn solid solutions and consequences for the calphad modelling
MAMA Toulou Michel Bertrand	ab-initio	Thermodynamics study of sodium borosilicate glasses by means of Molecular Dynamics Simulations
MAWALALA Moundounga Chancel	Expérimental	Mesure d'enthalpie d'échauffement par calorimétrie de chute des silicates de calcium

NUTA Ioana	Expérimental	Thermodynamique Expérimentale pour les composés organométalliques
PERRUT Mikael	Expérimental	Résolution latérale en microanalyse EDS/WDS
PIGEONNEAU Franck	Expérimental	Experimental and numerical study of bubble formation in a borosilicate melt doped with cerium oxide
RAZOUK Refat	Expérimental	Towards accurate measurements of specific heat of solids by drop calorimetry up to 3000 °C
RIOT Aurélien	ab-initio	First-principles study of hydrogen isotopes solubility and diffusion in beryllium oxide
SALSI Camille	Calphad	Description cinétique du système Ni-Cr-Si à partir de données Expérimentales d'interdiffusion
SONAWANE Akash	Expérimental, Calphad	Insights into cracking mechanism affecting a structural Aluminum alloy processed by laser powder bed fusion (L-PBF).
VU Tuan Minh	Calphad	Développement de bases de données pour application au suivi des transformations de phases dans les gaines de combustible utilisées dans les Réacteurs à Eau Pressurisée

Can the current thermodynamic tool predict the ash behavior of biomass mixtures in combustion processes?

Emile Atallah¹, Françoise Defoort¹, Alexander Pisch²

¹ Université Grenoble Alpes, Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA), Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies nouvelles et les Nanomatériaux (LITEN), F-38000 Grenoble, France

² Université Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, SIMaP, 38000 Grenoble, France

The high alkali-silicate contents of some biomass feedstock (Si, Na, and K rich) induce ash which are liquid under operating conditions. This can lead to sintering effects in a furnace/boiler (i.e. large sticky pieces at the bottom of the reactor leading to blockage) and bed agglomeration in a fluidized bed reactor (melted ash particles that adhere to the bed and defluidize it) [1]. Biomass blending seems to be a suitable solution to solve these problems. However, instead of random mixing that is expensive and time consuming, a prediction tool is needed to adapt the biomass mixture to the applied process. Recent prediction methods were developed but they showed contradicting results depending on the used technique [2-3] and on the type of biomass and their inorganic composition [4]. On the other hand, phenomenological indices are widely used to predict ash behavior in coal but showed several limitations in the case of biomass [5–6].

From thermodynamic perspective, when mixed biomasses are used, a chemical reaction will take place and new crystalline compounds with high melting temperatures will be formed at the expense of decreasing the amount of liquid. Since 90 wt.% of ash composition in biomass consists of Silicon, Calcium, and Potassium oxides [7], a suitable predictive tool is to be based on the ternary phase diagram formed by them. The objectives of this work are therefore: first to evaluate the quality of simulation results using existing thermodynamic databases and second to assess the capabilities in predicting the ash behavior of biomass mixtures with respect to experimental results.

A 50:50 wt% mixture of bark-straw was used in two laboratory scale tests in which it was burnt in a furnace as compressed ash chip (ash test) to favor contact between the ash particles and hence increase reactivity, or as biomass pellets (pellet test) that has the real form of the feedstock. After these tests, the ashes were sieved and characterized by X-ray diffraction (XRD) coupled with Rietveld analysis (TiO₂ Anatase as internal standard) to provide qualitative and quantitative measurements of both the crystalline and amorphous phases in the experiments.

FactSage 7.3 software was used to do the thermodynamic calculations and simulations. The older database GTOX (from GTT Technologies) along with the more recent databases FToxid 7.3 and 8.0 (from ThermFact) were used for phase diagram calculations and combustion simulations. Calculation of the ternary phase diagram K₂O-CaO-SiO₂ was conducted at three different temperatures (850 °C, 1000 °C, 1200°C). For the combustion simulation, the full elemental composition of each fuel was used (15 elements C, H, O, N, S, Cl, Ca, Si, P, Mg, Na, Al, Fe, Mn) in air. The composition of the mixture varied between 0 and 100 wt.% bark (on dry basis), and the same temperature as above were chosen.

Clear differences were noticed between FToxid and GTOX, especially in the position of the liquidus. Important solid compounds found experimentally, such as K₂Ca₂Si₂O₇ and K₂Ca₆Si₄O₁₅, were present in both FToxid databases but absent in GTOX; though their presence was based on approximations

rather than on measurements. Furthermore, both databases included solid compounds that were not confirmed experimentally, such as K_2CaSiO_4 . No differences were found between FToxid 7.3 and 8.0.

Combustion calculations results using FToxid databases were also closer to experimental ones than using GTOX. $Ca_3Si_2O_7$ predicted by GTOX was totally absent experimentally while $K_2Ca_2Si_2O_7$ that was present in the XRD analysis was destabilized in FToxid by other inorganic elements such as Magnesium, Chlorine, and Phosphorous. Clear quantitative discrepancies between the predicted values by the databases and the measured ones by XRD were also present. Hence, despite the recent progress, further experimental work and thermodynamic modeling are needed to improve the databases.

1. Defoort et al., *Energy & Fuels*, 33 (2019) 5820–5828. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b04169>.
2. Skrifvars et al., *Energy and Fuels*, 13 (1999) 359–363. <https://doi.org/10.1021/ef980045+>.
3. Urbanek et al., *Challenges Mod. Technol.*, 4 (2013) 47–52.
4. Llorente et al., *Fuel*, 84 (2005) 1893–1900. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.04.010>.
5. Rodríguez et al., *Journal of the Energy Institute*, 93 (2020) 2409–2414. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2020.07.015>.
6. Rodríguez et al., *Fuel*, 283 (2021) 119256. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119256>.
7. Vassilev et al., *Fuel*, 89 (2010) 913–933. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>.

Establishment of an analytical law of heat capacity of UO_2 , PuO_2 and $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ derived from molecular dynamics simulations and useable in fuel performance codes

D. Bathellier¹, M. Lainet¹, M. Freyss¹, M. Bertolus¹, P. Olsson², E. Bourasseau¹

¹ CEA, DES, IRESNE, DEC, SESC, , F-13108, Saint-Paul-Lez-Durance, France

² KTH Royal Institute of Technology, Nuclear Engineering, Roslagstullsbacken 21, SE-10691 Stockholm, Sweden

Mixed-oxide (MOX) fuel is the reference fuel for fast breeder reactors and is envisaged in France to implement plutonium multi-recycling in light water reactors. For these purposes, it is necessary to determine accurately its properties. Among them, the heat capacity can be computed by empirical interatomic potentials and ab initio calculations. In the present study, we show the necessity to use both these methods to determine the heat capacity rigorously in order to produce a reliable analytical law for fuel performance codes (FPC).

The heat capacity has been computed over the entire range of Pu content (from pure UO_2 to pure PuO_2) and a large range of temperature (from 300 K to the melting temperature) using classical (CMD) and ab initio (AIMD) molecular dynamics. CMD with CRG interatomic potential [1] predicts a full Bredig transition [2] at high temperature ($T > 1800$ K) and an effect of the Pu content solely on this transition. For UO_2 , the occurrence of the complete Bredig transition is in good agreement with several available experimental studies [3]–[6]. In the cases of UO_2 and PuO_2 , our CMD calculations are in satisfactory agreement with AIMD results. An analytical expression $C_p(T,y)$ has been fitted from our CMD data, valid from 700 K to the melting temperature and for any Pu content y .

The resulting law has then been tested in the fuel performance code GERMINAL [6] by simulating transient tests operated with MOX fuel for fast reactors. In case of Reactivity-Initiated Accident power transients, the new heat capacity law induces a quicker temperature increase up to the melting point and a larger radial propagation of the liquid phase in the fuel pellets. In contrast, it has no significant effect for slow power transients.

[1] A. S. Dworkin and M. A. Bredig, *J. Phys. Chem.*, vol. 72, no. 4, pp. 1277–1281, Apr. 1968, doi: 10.1021/j100850a035.

[2] T. R. Pavlov et al., *Acta Materialia*, vol. 139, pp. 138–154, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.actamat.2017.07.060.

[3] C. Ronchi and G. J. Hyland, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 213–214, pp. 159–168, Oct. 1994, doi: 10.1016/0925-8388(94)90897-4.

[4] M. T. Hutchings, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, vol. 83, no. 7, p. 1083, 1987, doi: 10.1039/f29878301083.

[5] J.-P. Hiernaut et al., *Journal of Nuclear Materials*, vol. 392, no. 3, pp. 434–438, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.jnucmat.2009.04.002.

[6] M. Lainet, B. Michel, J.-C. Dumas, M. Pelletier, and I. Ramière, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 516, pp. 30–53, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.jnucmat.2018.12.030.

CALPHAD modelling of the glass transition for a pure substance, coupling thermodynamics and relaxation kinetics

P. Benigni

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

A coupled thermodynamic/kinetic CALPHAD type modelling of the glass transition for a glass forming unary substance is proposed. In this quantitative modelling, the vibrational contributions to the thermodynamic functions of the crystal and liquid/glass phases are classically modelled using weighed sums of Einstein functions while the configurational contributions to the liquid/glass phase functions are described using a single internal variable within the frame of the ideal two-state model. The freezing kinetics of this internal variable on cooling is calculated with an Adam-Gibbs logarithmic relaxation law. The model is applied to the boron oxide B_2O_3 and, after a numerical optimization of the parameters, is shown to well represent the hysteresis loop of the heat capacity detected by DSC in the glass transition range during cooling/reheating cycles at various rates. The model also allows to calculate the fictive temperature and residual or zero-point entropy of the glass.

Vision thermodynamique de l'interaction des couches minces NiCr et ZnO déposées par une pulvérisation magnétron.

E.Burov ^a, J.Voronkoff ^{a,b}, H.Montigaud ^a

^a Surface du verre et interface, Laboratoire Mixte CNRS/Saint-Gobain, UMR125, Aubervilliers, France

^b Saint-Gobain Recherche Paris, Aubervilliers, France

Dans cette étude par nous avons essayé d'apporter de la compréhension sur les interactions des couches de NiCr dans les empilements déposés en surface du verre des vitrages pour l'isolation thermique renforcée. Elles sont utilisées aux interfaces de la couche d'argent pour la protéger de l'oxydation lors du dépôt des couches de diélectriques, typiquement d'oxyde de zinc et de nitrure de silicium.

Bien que largement employées, les interactions des couches de NiCr avec les couches adjacentes sont encore mal comprises. Par exemple, dans certaines conditions on observe la migration du nickel de ces couches au travers des couches d'argent et d'oxyde de zinc lors de post-traitements thermiques pouvant être critiques pour l'intégrité de l'empilement final. La difficulté de la compréhension de ce phénomène réside dans les faibles épaisseurs et des conditions hors équilibre. De plus, les formes chimiques et les microstructures de ces couches dont dépendent ces interactions couplées, sont elles-mêmes étroitement liées aux séquences et aux choix des paramètres de dépôt par pulvérisation qui est un procédé énergétique hors équilibre.

Pour apporter de la lumière dans cette problématique et épauler les conclusions des investigations expérimentales par XPS, diffraction des rayons X et ToF-SIMS, l'étude des formes chimiques stables d'un point de vue thermodynamique a été réalisé sur la base du logiciel FactSage.

Le Recyclage du Plomb, l'exemple d'une filière stratifiée par le cas indien.

P. Lhoste^{a,b}, Y-P. Tastevin^b, R. De Bercegol^c, P. Aimar^a, L.Cassayre^a

^a Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

^b Laboratoire Interdisciplinaire Solidarités, Sociétés, Territoires ; Université Jean-Jaurès, UMR CNRS 5193, Toulouse, France

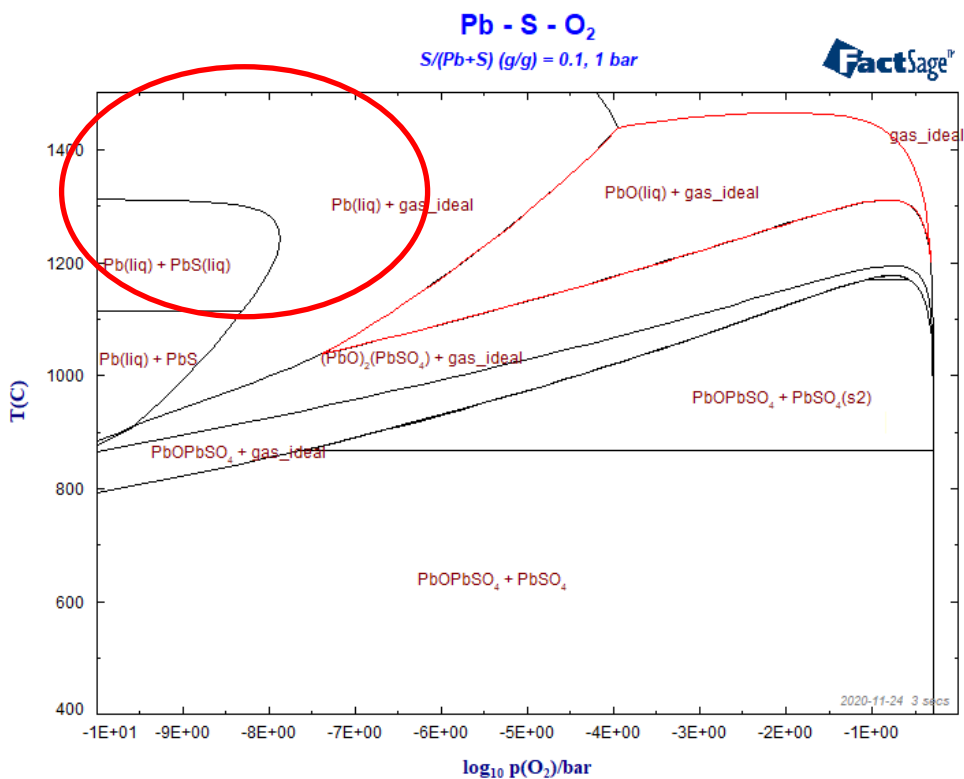
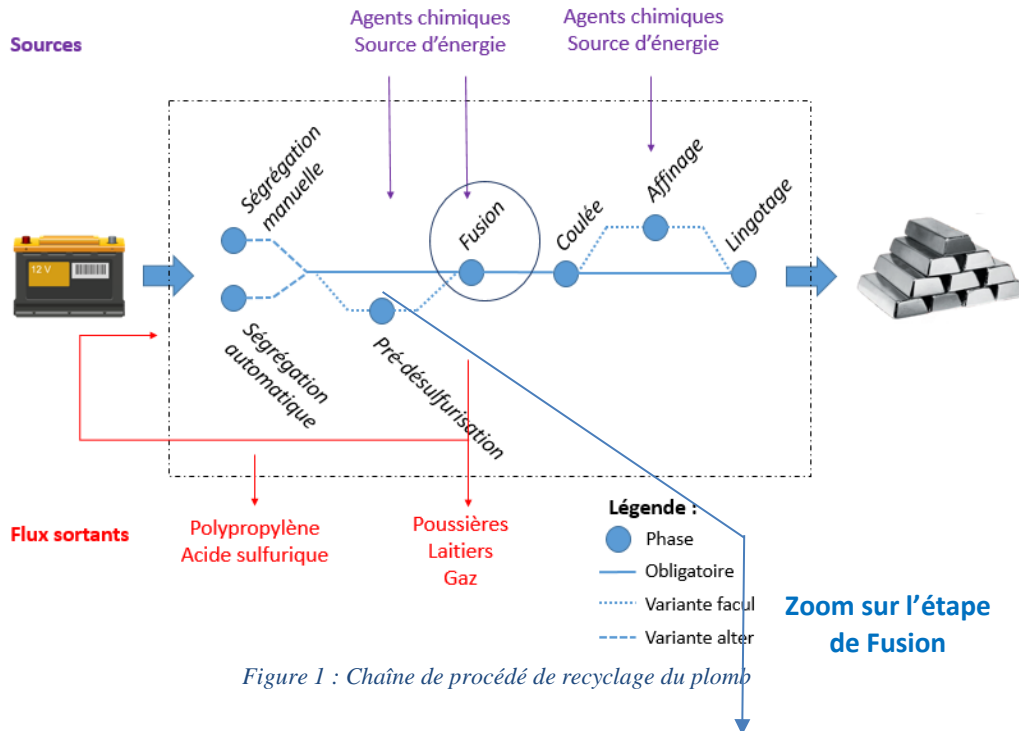
^c USR 3330 CNRS-MAEE « Savoirs et Mondes Indiens », French Institute of Pondicherry (IFP), CSH Delhi, Inde & UMR PRODIG, CNRS, IRD, Université Paris 1, France

Le plomb présente un taux de recyclage beaucoup plus élevé que la plupart des métaux en raison de ses propriétés physiques (point de fusion bas) et de son utilisation dans des applications non dispersives de par sa toxicité. L'application principale du plomb consiste en des dispositifs de stockage d'énergie (batteries) pour des secteurs comme la mobilité ou les télécoms. Ces particularités permettent le foisonnement de différentes techniques de recyclage avec, parfois, des niveaux technologiques modestes.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés au cas du recyclage des batteries au plomb en Inde, qui présente la particularité de posséder une industrie diversifiée et structurée par différents niveaux technologiques, allant d'un secteur informel s'appuyant sur l'utilisation de fours artisanaux fabriqués à la main (« *mandir batti* »), de charbon et d'une main d'œuvre peu onéreuse jusqu'aux grandes usines, automatisées et équipées en systèmes de contrôle environnemental, en passant par des PME utilisant des fours rotatifs et dotées de moyens d'affinage. Cependant, bien que tous ces niveaux technologiques soient différents, ils possèdent une colonne vertébrale commune, comme l'illustre la Figure 1, avec des opérations comme la ségrégation, la fusion ou encore la coulée.

Des enquêtes de terrain ont été menées dans les états indiens de l'Uttar Pradesh et du Rajasthan afin d'observer, au cœur des ateliers, les pratiques et les *modi operandi* de ces procédés de recyclage du plomb. Des entretiens avec les opérateurs ainsi que des analyses d'échantillons nous ont permis de dégager les enjeux forts de cette filière : Approvisionnement des matières premières par des stratégies de collecte diverses [1] ; Désulfuration et contrôle de la qualité du plomb [2] ; Cohabitation avec les riverains et problématique de la pollution induite.

En ce qui concerne le cœur des procédés, l'enjeu principal pour le secteur informel est de produire du plomb de la plus grande qualité possible en minimisant les pertes. Dans l'objectif de mieux comprendre leurs pratiques et les contraintes liées à leurs procédés artisanaux, nous avons choisi d'analyser les différentes filières par une approche thermodynamique, en nous appuyant sur la base de données FS-Lead du logiciel FactSage [3].



[1] Y. Gupt, « Economic instruments and the efficient recycling of batteries in Delhi and the National Capital Region of India », Cambridge University Press, 2014.

[2] A. Davidson et al, «Lead,» *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 2014.

[3] C.W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S.A. Deckerov, G. Eriksson, A.E. Gheribi, K. Hack, I.-H. Jung, Y.-B. Kang, J. Melançon, A.D. Pelton, S. Petersen, C. Robelin, J. Sangster, P. Spencer, M.-A. Van Ende, FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016, Calphad. 54 (2016) 35–53.

Synthèse de céramiques composites SiC/Ti₃SiC₂

B. Chahhou, J. Roger

Univ. Bordeaux, CNRS, CEA, SAFRAN CERAMICS, LCTS, UMR 5801, F-33600 Pessac, France

Le carbure de silicium (SiC) est un matériau très étudié notamment pour ses propriétés thermiques, chimiques et mécaniques en vue d'une utilisation au sein de composites SiC_{fibres}/SiC_{matrice} destinés à l'aéronautique commerciale. Cependant, des objets en SiC de densité élevée ne peuvent être obtenus que par frittage à haute température (1800-2100°C), ce qui proscrit l'élaboration de composants aéronautiques par cette voie du fait de son coût élevé et de la stabilité thermique insuffisante des fibres de SiC. La combinaison de SiC avec une phase secondaire facilitant le frittage est la solution considérée dans ce travail.

C'est à ce titre que la phase Ti₃SiC₂ est examinée puisqu'elle est en équilibre thermodynamique avec le SiC jusqu'à plus de 2000°C et elle est aisément frittale [1]. Le travail mené ici vise donc à identifier les conditions d'élaboration de céramiques denses SiC/Ti₃SiC₂ riches en SiC par frittage réactif (SPS). Cependant, la synthèse de matériaux SiC-Ti₃SiC₂ a été peu étudiée. De plus, il est bien connu que la synthèse de la phase ternaire Ti₃SiC₂ est difficile et n'est généralement possible qu'avec un excès de silicium et/ou un ajout d'aluminium sans que les raisons soient clairement identifiées [2]. C'est pourquoi, cette étude s'appuie sur des calculs thermodynamiques (Thermocalc) et des essais expérimentaux afin de mieux comprendre les processus réactionnels en jeu et d'ajuster les conditions de synthèse (taux de SiC, composition, cycle thermique).

Il a d'ores et déjà été possible d'obtenir des matériaux satisfaisants mais peu riches en SiC (23%vol.) par réaction de mélanges de poudres à base de TiC+Si. La suite de ce travail vise un enrichissement en SiC (au moins 50%vol.) par ajout de poudres de cette phase. Il sera ensuite considéré l'ajout de fibres de SiC pour obtenir des composites SiC_{fibres}/SiC+Ti₃SiC₂.

[1] Y. Du, J. C. Schuster, H. J. Seifert, et F. Aldinger, « Experimental Investigation and Thermodynamic Calculation of the TitaniumSiliconCarbon System », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, no 1, p. 197-203, janv. 2000, doi: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01170.x.

[2] A. Pourebrahim, « Effect of aluminum addition on the densification behavior and mechanical properties of synthesized high-purity nano-laminated Ti₃SiC₂ through spark plasma sintering », *J. Alloys Compd.*, p. 9, 2018.

A sessile drop approach for the determination of C solubility in liquid Si equilibrated with SiC

X. Xing, D. Chaussende

Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP (Institute of Engineering), SIMaP,
38000 Grenoble, France

The Si-C binary system is of primary importance for many application fields such as photovoltaics, power electronics, nuclear, space, etc. Although seemingly very simple and well known, it still suffers from some unsolved controversies, for instance on the determination of fixed points (such as the peritectic decomposition of SiC) and of the liquidus curve of SiC. The carbon solubility in liquid silicon equilibrated with SiC varies by a factor of 10^3 while comparing the determinations from Scace *et al.* [1] and Dolloff [2]. This is mainly due to i) the very low values of carbon solubility, and ii) the high temperatures involved, which both make the experimental implementation of such measurements extremely difficult. A critical review of the literature (see for example [3]) showed that the reported values are more dependent on the measurement methodology than on the intrinsic solubility values. In most cases, the solubility was measured on a very narrow temperature range.

In this presentation, we report on a methodology for the determination of the solubility curve using a sessile drop approach. A silicon piece is melted on a SiC single crystalline wafer and kept for various times and temperatures in the 1450-2200°C temperature range. The working atmosphere is Argon, at atmospheric pressure. The liquid silicon droplet is then removed before cooling, to avoid any parasitic crystallization of SiC. The dissolved volume is measured by mapping the dissolution crater using a mechanical profilometer. The potential sources of errors will be discussed and a new determination of the solubility curve will be present.

1. Scace RI, Slack GA (1959) Solubility of Carbon in Silicon and Germanium. *The Journal of chemical physics* 30:1551–1555. <https://doi.org/doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.1730236>
2. Dolloff RT (1959) Research study to determine the phase equilibrium relations of selected metal carbides at high temperatures.
3. Honstein G, Chatillon C, Baillet F (2012) Thermodynamic approach to the vaporization and growth phenomena of SiC ceramics. I. SiC and SiC-SiO₂ mixtures under neutral conditions. *Journal of the European Ceramic Society* 32:1117–1135. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.032>

Metallic fission products phases in nuclear fuels: Thermodynamic modelling of the Mo-Pd-Rh System

T. Croze^a, C. Bonnet^a, J-C Crivello^b, J-M Joubert^b, A. Quaini^a, S. Gossé^a

^a ISAS – Service de la Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement (SCCME), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif-sur-Yvette, France

^b Université Paris Est Créteil, CNRS, ICMPE, UMR 7182, 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France

Mo, Pd and Rh are fission products that accumulate with the burn-up of oxide nuclear fuels. They precipitate as metallic inclusions together with Ru and Tc forming so-called “white inclusions”. They mainly concentrate at grain boundaries but have been recently observed in the fuel-cladding interaction zone, deep in the structural materials. Their impact on fuel assemblies’ lifetime is not yet fully understood ^[1].

Predicting the thermodynamic behaviour of the “white phases” is then required to better model the thermochemistry of the nuclear fuel. It is thus needed to assess the thermodynamic model of the Mo-Pd-Rh-Ru-Tc quinary system as well as its subsystems. The present work is part of a study that aims at assessing the full Calphad description of the whole quinary Mo-Pd-Rh-Ru-Tc system.

Since the thermodynamic model for the Pd-Rh-Ru system has already been published by Gossé et al. ^[2]. The presentation will focus on new assessments of both Mo-Pd and Mo-Rh binary systems showing significant improvement compared to the previous studies ^[3, 4].

The present Calphad modelling relies on a critical review of the literature, complemented by new experimental investigations such as differential thermal analyses, heat treatments, SEM-EDS analyses and crystal-chemistry investigations. Since experimental thermodynamic data are very scarce due to the refractory behaviour of such alloys, Special Quasirandom Structures (SQS) methodology coupled with Density Functional Theory (DFT) calculations were used to evaluate the mixing enthalpies of the *bcc*, *fcc* and *hcp* solid solutions.

^[1] R.A. Clark et al., npj Materials Degradation, 4 (2020)

^[2] S. Gossé et al., Journal of Materials 474 (2016) 163-173

^[3] G. Ghosh and G.B. Olson, Journal of phase equilibria 21 (2000) 32-39

^[4] R. Gürlér and J.N. Pratt, Journal of Alloys and Compounds 89 (1992) 97-100

Some new investigations of phase diagram and thermodynamic properties of Zr-Cr binary system

J. Cui

Institut de Radioprotection et Sûreté Nucléaire, IRSN, PSN-RES, F-13115 St Paul lez Durance, France

In order to delay the in-vessel accident progression, many original concepts have been proposed since Fukushima Daichi accident. Among them, the development of Accident Tolerant Fuels aims to improve corrosion resistance in steam for cladding and retention of fission products inside fuel pellets by promoting grain-growth. The most promising design, actually considered by French industrial players combines the use of chromium oxide as dopant in uranium dioxide and chromium coated zirconium alloy pins. The reliability of these solutions has to be assessed by a detailed study of the phase relationships and chemical interactions at high temperatures within the Zr-O-Cr and U-O-Cr systems. Our approach comprises both experimental investigations and simulation methods to enrich the IRSN's database NUCLEA. To begin with, the present paper focuses on Zr-Cr binary system.

The Zr-Cr system has been widely studied since 1940s by dozens of different researchers. Even if hundreds of experimental diagrammatic points have been reported, controversies still exist on the different domains of the phase diagram. As an example, no strong evidence has been found to support the existence of a third Laves phase of C36 type in the intermediate region around the $ZrCr_2$ composition. Laves phases stability (C15, C14 and C36) and transition temperatures between the different polymorphs are still uncertain. Also, a limited experimental data of liquidus temperature were measured till now. Nearly no experimental determination related to phase thermodynamic properties were reported, which are essential data for modelling.

In this work, after a critical assessment of the existing studies, experiments were launched in the whole concentration domain of the binary system. The samples were prepared by arc melting followed by annealing at various temperatures. The phase transformations and tie-lines were examined by powder DRX, and SEM-EDS methods. As a result, composition of two eutectic points has been determined in the range 24.8%-25.9% on the Zr rich-side and 77.1%-83.9% on the Cr rich-side, and the homogeneity domain of the Laves phase has been reassessed. Transition temperature between C14 and C15 has been found to be higher than 1560 °C and the Laves phase C36 has not been evidenced neither by XRD nor by SEM-EBSD techniques.

For determination of standard enthalpy of formation of $ZrCr_2$, indirect drop dissolution calorimetry technique has been applied by using liquid aluminium at 1173 K as solvent. The enthalpy of drop dissolution of Cr and $ZrCr_2$ samples of Laves phase C14 and C15 was measured. Based on previously determined value for Zr it was possible to evaluate the enthalpy of formation of $ZrCr_2$ (0.92 ± 4.03 kJ/(mol. atom)), a value in fair agreement with DFT -3.9 kJ/(mol. atom) determined in this work. With DSC, C14 and C15 Laves phases heat capacities (C_p) were also measured using step scan method.

All results, including thermodynamic optimization will be used to improve the descriptions the binary Zr-Cr system, and then the Zr-Cr-O ternary system in the IRSN's NUCLEA thermodynamic database used for severe accident simulations.

High pressure CALPHAD models applied to the description of Sn

G. Deffrennes ^a, J-M. Joubert ^b, P. Faure ^a, B. Oudot ^a

^a CEA-Centre de Valduc, 21120 Is Sur Tille, France

^b Université Paris-Est, ICMPE (UMR 7182), CNRS, UPEC, F94320 Thiais, France

The development of pressure-dependent thermodynamic databases is a problematic issue. On the one hand, the underlying models should carry an explicit physical meaning, so that they can result in reasonable extrapolations under extreme conditions of pressure and temperature. On the other hand, it is also necessary for the models to be simple yet universal to enable their extension towards higher-order systems. Physical Helmholtz energy models answer the first requirement, but are currently limited to describing unaries or iso-composition sections of higher-order systems. Phenomenological Gibbs energy models answer the second requirement, but result in spurious predictions at high pressures [1]. In the present study, the focus is put on the extension of Gibbs energy CALPHAD databases towards high pressures. In practice, it consists in adding a description of the molar volume for each phases, as it can be shown that:

$$\Delta(T,P1)=\Delta G(T,P0)+\int V(T,P)dPP1P0 \quad (1)$$

with ΔG the Gibbs energy of a phase relative to a given reference state, $P0$ the reference pressure, and V the molar volume.

First of all, a new model based on physical considerations is proposed to describe the molar volume of condensed phases and related properties at atmospheric pressure. In line with 3rd generation CALPHAD databases [2], it enables to achieve a self-consistent description of the thermal expansion coefficient and of the bulk modulus down to 0K with a reduced number of parameters.

Then, the molar volume models that are based on an empirical relationship found by Grover et al. [3] are investigated. A mathematical demonstration of the cause of their failure at high pressure is obtained. It provides a guideline for developing new models free from unphysical extrapolations at high pressures.

Throughout the presentation, discussion on the models will be supported by their practical application to the case of Sn.

[1] Hammerschmidt et al., Phys. Status Solidi B, 251(1) (2014) 81-96.

[2] Bigdeli et al., Phys. Status Solidi B, 252(10) (2015) 2199-2208.

[3] Grover et al., Phys. Rev. B, 7(2) (1973) 567-571.

Thermodynamic study of W-Ni-Co-Fe alloys. Co-W binary system

M.Desseaux, N.Bouliez, O.Dezellus, J.Andrieux

Université Claude Bernard LYON1, Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, UMR CNRS 5615, F-69622 Villeurbanne, France

The quaternary W-Ni-Co-Fe system presents interest in the metallurgical industry for the combination of refractory properties, density reduction and machining. The knowledge of the associated ternary and binary systems is essential. It appears that there is no agreement on the modelling of the Co-W binary system, especially at low temperatures ($< 1100^{\circ}\text{C}$) for the χ (Co_3W) and μ (Co_7W_6) phases. μ -phase presents a contradiction between the high-temperature experimental data and the data calculated by DFT, reporting that the most stable end-member at 0K is Co_6W_7 .

In this study, several samples (24%W; 40, 42...50%W) have been synthesized by sintering. Different heat treatments were performed on these samples (800°C , 1000°C) to provide new experimental points on the equilibrium diagram. Phase structure was characterized by X-ray diffraction (bulk and powder). Their compositions were determined by EDS analysis. It is planned to test the sub-lattice system used for modelling the μ -phase by Rietveld method (XDR Refinement).

This experimental study brings out the clear difficulty of reaching thermodynamic equilibria for this system at low treating temperatures. The activation energy of the diffusion of W in the μ -phase, determined by V.D.Divya [1] and R.Ravi [2], confirms that an intermediate thermal treatment ($1400^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ in this case) generates uncertainty on our results obtained at lower temperatures. Direct treatments on mixed powder compacts are planned to remove this problem.

[1] : Divya, V. D.; Ramamurty, U.S.; Paul, A. Interdiffusion and Growth of the Phases in CoNi/Mo and CoNi/W Systems. *Metall Mater Trans A* 2012, 43 (5), 1564–1577. <https://doi.org/10.1007/s11661-011-0990-7>.

[2]: Ravi, R.; Paul, A. Interdiffusion Study on Co(W) Solid Solution and Topological Close-Packed μ Phase in Co–W System. *Intermetallics* 2011, 19 (3), 426–428. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.10.018>.

H–Nb et H–Nb–Zr : réévaluation critique et description thermodynamique

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

Univ Paris Est Creteil, CNRS, ICMPE, UMR 7182, 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France

L'élaboration de matériaux en lien avec leurs propriétés microstructurales et leur stabilité nécessite une compréhension des diagrammes de phases. Dans le cadre du stockage de l'hydrogène, une meilleure connaissance des diagrammes de phases apparaît comme judicieuse pour prévoir la capacité de stockage, les conditions de température et de pression d'absorption et de désorption.

Des solutions solides cubiques centrées multi-constituées sont actuellement étudiées pour leurs propriétés de sorption d'hydrogène et/ou de résistance à la fragilisation par l'hydrogène [1]. Ces alliages sont constitués de plusieurs éléments en proportion équimolaire, par exemple Ti–V–Zr–Nb [2]. Afin de réaliser des extrapolations par la méthode Calphad, la description des systèmes binaires puis des systèmes ternaires est nécessaire.

Dans cette optique, une revue complète de la littérature et une modélisation thermodynamique pour prédire les propriétés du système H–Nb ont été effectuées. Deux modélisations de ce système [3] et [4] avaient déjà été effectuées mais celles-ci comportent des incohérences par rapport aux données de la littérature. Nous proposons donc de réévaluer ce diagramme de phases à l'aide de la méthode Calphad. Des données expérimentales et théoriques ont été prises en compte pour évaluer ce système.

Enfin une modélisation du système ternaire H–Nb–Zr est proposée en prenant en compte les modélisations des systèmes binaires H–Zr [5], Nb–Zr [6] et H–Nb. Ce système ternaire est modélisé en prenant en compte nos données expérimentales et celles de la littérature.

[1] Gao, M.C.; Miracle, D.B.; Maurice, D.; Yan, X.; Zhang, Y.; Hawk, J.A. High-entropy functional materials. *J. Mater. Res.* 2018, 1–18.

[2] Montero, J.; Zlotea, C.; Ek, G.; Crivello, J.-C.; Laversenne, L.; Sahlberg, M. (2019). TiVZrNb Multi-Principal-Element Alloy: Synthesis Optimization, Structural, and Hydrogen Sorption Properties. *Molecules*, 24(15), 2799.

[3] Wang, J.; Zhao, X.; Huang, Q.; Wang, L.; Shen, J. Thermodynamic Assessment of the H–Nb System. *Journal of Nuclear Materials* 2011, 412 (2), 268–273.

[4] Dupin, N. Contrat CEA privée, 25-28.

[5] Zhong, Y.; Macdonald, D. D. Thermodynamics of the Zr–H Binary System Related to Nuclear Fuel Sheathing and Pressure Tube Hydriding. *Journal of Nuclear Materials* 2012, 423 (1), 87–92.

[6] Lafaye, P.; Toffolon-Masclat, C.; Crivello, J.-C.; Joubert, J.-M. Experimental Investigations and Thermodynamic Modelling of the Cr–Nb–Sn–Zr System. *Calphad* 2019, 64, 43–54.

The role of nitrogen in the oxidation behaviour of a Ti6242S alloy: nanoscale investigation by atom probe tomography & thermodynamic computations

C. Dupressoire^a, M. Descoins^b, A. Vande Put^a, E. Epifano^a, D. Mangelinck^b, P. Emile^c, D. Monceau^a

^a CIRIMAT laboratory, University of Toulouse, CNRS, INPT, UPS, ENSIACET 4 allée Emile Monso, BP-44362, 31030 Toulouse Cedex 4, FRANCE

^b Aix-Marseille Université, CNRS, IM2NP, Faculté de Saint-Jérôme, Case 142, 13397 Marseille Cedex 20, FRANCE

^c Airbus Operations SAS, 316 Route de Bayonne, 31060 Toulouse Cedex 09, France

Ti-based alloys are largely used in the aeronautic industry, because of their excellent specific strength. However, their use is limited to low or moderate temperatures ($< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $600\text{ }^{\circ}\text{C}$) applications because of creep but also because of environmental embrittlement. Indeed, when used at high temperature in air, Ti-based alloys form an oxide scale at their surface but also dissolve large amount of oxygen in their metallic matrix and this is a cause of embrittlement. Nitrogen is a secondary oxidant, which also dissolves in and embrittles the alloy. Oxidation experiments of Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si titanium-based alloy, at $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ in synthetic air and in a mixture of Ar-20%O₂, showed that nitrogen decreases both oxide scale growth and oxygen dissolution. In this work, we used Atom Probe Tomography (APT) to investigate the alloy/oxide interface and better understand the role of nitrogen in the oxidation process. The results revealed that the nitrogen presence induces the formation of interfacial layers of oxynitrides and nitride (Ti₂N), but also to the formation of a nitrogen rich α -titanium-based solid solution, which all act as diffusion barriers for oxygen, because of their low oxygen solubility. Moreover, we report a comparison between the experimental results and thermodynamic calculations performed using the commercial TCTI1 thermodynamic database.

Structure and thermodynamics of the superionic transition in compounds with the fluorite structure

P. C. M. Fossati^a, A. Chartier^a, A. Boule^b

^a DES–Service de Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement (SCCME), CEA Saclay, Université Paris Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

^b Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCer), CNRS UMR 7315, Université de Limoges, Centre Européen de la Céramique, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges, France

Some AX_2 binary compounds with the fluorite structure (space group $Fm\bar{3}m$) are well-known examples of materials exhibiting transitions to ionic superconducting phases at high temperatures but below their melting points. This transition is characterised by lambda-shaped peaks in constant-volume heat capacity and linear thermal expansion coefficients, as well as more gradual changes in enthalpy and entropy.

The high-temperature superionic states have been described before as either highly defective crystals or part-crystal, part-liquid states where the A ions retain their crystalline order whilst the B ions undergo partial melting. However, no detailed description of the structure of these phases exists.

We present here the results of our investigation of the structural changes that occur during superionic transitions and the structural characteristics of the resulting superionic materials. This work is based on atomic-scale molecular dynamics modelling methods as well as computational diffraction techniques. We employed a set of empirical potentials representing several compounds with the fluorite structure to investigate any potential-dependent effect.

We show the limitations of our current understanding of the superionic transition in fluorites, as well as the importance of small-scale structure changes and how they are crucial to explain the thermodynamical properties of these materials at high temperatures.

Interactions entre les éléments platinoïde et l'oxygène : Thermodynamique et diagramme de phases du système Pd-Rh-Ru-O

C. Laurin¹, A. Quaini², E. Regnier¹, A. Laplace¹, C. Guéneau², S. Gossé^{2*}

¹ DES, ISEC, DE2D, Univ. Montpellier – Laboratoire de Développement des Matrices de Confinement – Marcoule, 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France

² DES, ISAS – Service de la Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement (SCCME), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif-sur-Yvette, France

Les éléments platinoïdes palladium, rhodium et ruthénium sont largement utilisés dans l'industrie, notamment pour leurs conductivités thermiques et électriques élevées ainsi que pour leurs propriétés catalytiques. Dans le domaine nucléaire, ces métaux sont des produits de fission connus pour leur propension à former des solutions solides métalliques en inclusion dans le combustible et pour leurs interactions avec les éléments chalcogènes.

Dans ce cadre, les systèmes binaires entre ces éléments de transition et l'oxygène ont été modélisés par la méthode Calphad. Les modèles thermodynamiques proposés dans cette étude sont comparés aux principaux résultats issus de la littérature.

Modélisation thermodynamique du système uranium-tellure. Estimation des incertitudes par une approche Bayésienne

C. Guéneau^a, E. Lawrence^{a,b}, T. Klein^c, F. Gamboa^b

^a Université Paris-Saclay, CEA, Service de la Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement, 91191 Gif-sur-Yvette, France

^b Institut de Mathématiques de Toulouse, Toulouse, France

^c Ecole Nationale d'Aviation Civile, Toulouse, France

Dans les réacteurs RNR-Na (Réacteurs à Neutrons Rapides refroidis au sodium), le fort gradient thermique entre le centre ($T \sim 2200$ K) et la périphérie ($T \sim 600$ K) de la pastille de combustible MOX (U,Pu)O₂ induit la migration des produits de fission volatiles (Cs, Te, I, Mo ...) vers l'interface avec la gaine où une couche enrichie en produits de fission se forme. Ce phénomène a pour effet de modifier la conductivité thermique du combustible et peut conduire à la corrosion de la gaine. La modélisation thermodynamique du combustible MOX irradié tenant compte de la présence de ces produits de fission est primordiale. Pour cela, la base de données TAF-ID est développée [1]. Dans ce cadre, la modélisation thermodynamique du système uranium-tellure est effectuée. Les données d'entrée du modèle sont présentées. Puis une approche Bayésienne est utilisée pour estimer les incertitudes sur les paramètres thermodynamiques de ce modèle et sur les données thermodynamiques et de diagramme de phase calculées [2].

[1] C. Guéneau et al, TAF-ID : An international thermodynamic database for nuclear applications, Calphad 72 (2021) 102212

[2] E. Lawrence, Reconstruction fonctionnelle et analyse d'incertitude dans le cadre d'un problème inverse de thermodynamique chimique, Thèse IMT Toulouse (décembre 2020)
<https://hal.inria.fr/IMT/tel-03042397v1>

Study of the zirconium impact on the vaporization of the SIC rods under accidental conditions

Sandra Gyasi
Sandra.gyasi@irsn.fr

Institut de radioprotection et de sûreté nucléaire, PSN-RES/SAG/LETR. BP3 13115 Saint Paul lez Durance, France

In case of severe accident in a pressurized water reactor as a result of loss of coolant, the core and its components, especially control rods (Ag-In-Cd) and guide tubes, are exposed to high temperature leading to melting and formation of Ag-In-Zr-O mixtures. According to the fact that the vaporization of silver strongly impacts the iodine behaviour in the primary circuit and then in the containment, the thermodynamic study of the Ag-In-Zr-O multicomponent system and in particular of the liquid phase is a necessary step for a reliable estimate of the chemical elements released during the degradation and relocation processes of the control rods. Among the binary subsystems, Ag-In [1, 2, 3] and Ag-Zr [4] have been investigated thoroughly whereas In-Zr remains largely unknown. The aim of the thesis is to bring forth an experimental contribution to the thermodynamic study of the In-Zr and then Ag-In-Zr chemical systems at high temperature. The experimental contribution will be done using differential thermal analysis (DTA) for determining the phase transition temperatures, X-ray diffraction for phase identification and determination of crystal structures, Scanning Electron Microscopy (SEM)/ Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and Electron Probe Micro Analyser for measuring composition of phases in equilibrium. The formation enthalpy will also be determined using dissolution calorimetry measurement. The new results obtained together with literature data, will be used to establish a more accurate CALPHAD description of the system.

- [1] Horrocks P.J., Phase Diagram and Thermodynamics of the Ag–Cd–In Ternary Alloy Systems. PhD Thesis, Manchester University. 1991.
- [2] Moser Z., Gasior W., Pstrus J., Zakulski W., Ohnuma I., Liu X.J. et al., Studies of the Ag-In Phase Diagram and Surface Tension Measurements. *J Electron Mater.* 2001;30:1120–8.
- [3] Korhonen T-M., Kivilahti J.K., Thermodynamics of the Sn-In-Ag Solder System. *J Electron Mater.* 1998; 27: 149– 58.
- [4] Decreton A., Contribution Expérimentale à l'Etude Thermodynamique des Systèmes Ag-Zr et Ag-Cd-In. PhD Thesis, Aix Marseille University. 2016.

Site occupancies in α and β -Mn solid solutions and consequences for the calphad modelling

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

^a Univ Paris Est, ICMPE UMR 7182, CNRS, UPEC, F-94320 Thiais, France

The structures of α and β -Mn are typical prototypes of pure metals having several distinct crystallographic sites. In substitutional solid solutions based on pure Mn with one or the other structure, the question is raised about the site preference for the solute. In comparison with a first-principles calculation approach, a systematic study has been undertaken in both phases using Rietveld refinement of X-ray or neutron powder diffraction data in many different systems in which the solubility is large enough. The results previously published on α -Mn [1] are presented together with new results obtained for the β phase, allowing a comparison between the two structures. Consequences on the Calphad modeling of these solid solutions are examined [2].

[1] J.-M. Joubert, M. Phejar, Prog. Mater. Sci., 54 (7) (2009) 945-980.

[2] J.-M. Joubert, J.-C. Crivello, Calphad: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem., 67 (2019) 101685.

Experimental and numerical study of bubble formation in a borosilicate melt doped with cerium oxide

L. Pereira^{a,b}, A. Laplace^a, F. Pigeonneau^b

^a CEA Marcoule, DEN, DE2D, Univ Montpellier, Marcoule, France

^b MINES ParisTech, PSL Research University, CEMEF – Centre de mise en forme des matériaux, CNRS UMR7635, CS 10207, Claude Daunesse 06904 Sophia Antipolis cedex, France

Bubble formation and behavior in melts have been subject of study for decades. In glassmaking industry, bubbles containing different gases, such as CO₂, N₂, H₂O and O₂, might be observed. This former gas results mainly from redox reactions of multivalent elements. In nuclear waste vitrification, these elements might be found in the waste and consequently, O₂ bubbles might be formed.

This present work aims to study the mechanisms of oxygen bubble formation coming from redox reaction in a glass melt. Borosilicate glass and cerium are selected for their use for nuclear waste conditioning. Experimentally, post-mortem optical microscope is used to observe bubbles after thermal treatment for varying temperatures (800 – 1100 °C) and durations. Numerically, the radius, position and composition of the studied bubble population are calculated. The mass transfer between an oxygen bubble and the cerium doped borosilicate melt, in a presence of fining gases and redox reactions has been computed and experimentally observed in a previous study [1]

In this poster, we present how bubbles are formed in the studied glass melt system. The impact of temperature and time on bubble formation are described. The results from the numerical model based on mass transfer are compared to the experimental ones.

[1] L. Pereira, J. Klouzek, M. Vernerova, A. Laplace, F. Pigeonneau, *Journal of the American Ceramic Society*, 103, 6736-6745 (2020)

Thermodynamics study of sodium borosilicate glasses by means of Molecular Dynamics Simulations

Michel Bertrand MAMA TOULOU,^{1,2} Paul C. M. FOSSATI,² Daniel BONAMY,¹ Stéphane GOSSE,² and
Cindy L. ROUNTREE¹

¹Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, SPEC, 91191, Gif-sur-Yvette, France

² Université Paris-Saclay, CEA, Service de la Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement, Gif-sur-Yvette 91191, France

Glasses for industrial applications frequently have complex compositions. In the lab, these glasses are modeled by their principal oxides. The laboratory counterpart for many industrial glasses is the pseudo-ternary sodium borosilicate ($\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ or SBN) glass system. Such simplified glasses allow engineers and scientist to study and understand the underlying structural, physical and mechanical properties of glasses [1,2].

Molecular dynamics is an excellent tool to probe glassy systems at atomic level and calculate thermodynamical properties. This presentation will show first results concerning structural, physical, thermodynamical, and mechanical properties of $(100-y-x)\text{SiO}_2 - y\text{B}_2\text{O}_3 - x\text{Na}_2\text{O}$ glasses. The composition considered are with y ranges between 0 mol% and 100 mol% and x ranges between 0 mol% and 30 mol% in steps of 5 mol%.

Keywords: Glass, SBN glass, simulation, atomic scale, molecular dynamics.

[1] Barlet M, Kerrache A, Delaye J-M and Rountree C L 2013 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ density: A comparison of experiments, simulations, and theory *Journal of Non-Crystalline Solids* **382** 32–44

[2] Rountree C L 2017 Recent progress to understand stress corrosion cracking in sodium borosilicate glasses: linking the chemical composition to structural, physical and fracture properties *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** 343002

Mesure d'enthalpie d'échauffement par calorimétrie de chute des silicates de calcium

Chancel Mawalala Moundounga, Alexander Pisch

Université Grenoble Alpes, Laboratoire SIMAP, 38000 Grenoble, France

La détermination des grandeurs thermodynamiques C_p et ΔH est prévue dans le cadre de l'étude des propriétés thermodynamiques des solutions solides des phases minéralogiques principales d'un clinker OPC (Ordinary Portland cement). Le but de cette présente étude est de déterminer les enthalpies d'échauffement des composées $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ et Ca_2SiO_4 (γ , α') par calorimétrie de chute directe.

Aucune donnée à haute température n'existe pour la rankinite $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$. Hass et al [2] ont estimé la capacité calorifique C_p et utilisant la règle de Neumann et Kopp. Pour Ca_2SiO_4 , l'enthalpie d'échauffement a été mesurée par Coughlin & O'Brien [1] pour les modifications γ (olivine), β (larnite), α' et α en utilisant la calorimétrie de chute inverse. L'enthalpie de transformation entre β et α' a été déterminée directement, en revanche, l'enthalpie de transformation entre γ et α' est estimée. La calorimétrie à chute inverse nécessite l'atteinte d'équilibre à température ambiante ce qui n'est pas le cas dans les essais de Coughlin & O'Brian. Le produit final a été un mélange de γ et β et pour cette raison, la valeur donnée pour la transformation entre γ et α' est estimé à partir des mesures séparées de γ et β .

La calorimétrie de chute directe est une méthode de mesure de variation de l'enthalpie des phases condensées avec la température. Un échantillon de masse connue à une température T_0 est chuté dans un calorimètre maintenu à une température de mesure T . A pression constante la variation de l'enthalpie ΔH est égale à la variation de chaleur ΔQ . Cette relation ($\Delta H = \Delta Q$) permet de déterminer l'enthalpie d'échauffement entre T_0 et T et d'en dériver par intégration la capacité thermique (C_p).

Cette présentation porte sur la description de la méthode de mesure d'enthalpie d'échauffement effectué au laboratoire SIMAP sur un calorimètre type MULTI HTC96 ainsi que l'analyse des résultats obtenus pour les composés $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ et Ca_2SiO_4 .

[1] Coughlin, J., & O'Brien, C. (1956). High temperature Heat contents of calcium orthosilicate. *J. Phys. Chem.*, 767-769.

[2] Haas, J. L., Robinson, G. R., & Hemingway, B. S. (1981). Thermodynamic Tabulations for Selected Phases in the System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ at 1010.325 kPa (1 atm) between 273.15 and 1800K. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 575-667.

Thermodynamique expérimentale pour les composés organométalliques

I. Nuta, P.Violet, E.Blanquet, L.Artaud, H.Collas, C.Chatillon

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

Il existe un intérêt croissant pour la production de films minces au moyen de méthodes de dépôt en phase gazeuse telles que le dépôt en couche atomique (ALD) pour diverses applications industrielles de la microélectronique. Dans ce travail est exploré le comportement en phase gazeuse du précurseur (le penta diméthyl amino tantale) utilisé pour obtenir des films minces de TaN comme barrière de revêtement [1]. L'étude thermodynamique de la vaporisation du précurseur et de son craquage thermique a été réalisée en utilisant respectivement une cellule de Knudsen et une cellule tandem, couplées à un spectromètre de masse [2]. Les résultats permettent de proposer des diagrammes de réactions se produisant lors du dépôt de TaN en réacteur ALD et de déterminer les propriétés structurales et thermodynamiques des molécules identifiées. Ces données [3] sont utilisées dans les différentes approches de modélisation thermodynamique des processus de croissance à partir d'une phase gazeuse.

[1] P. Violet et al., *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 23 (2009) 793-800.

[2] P. Violet et al., *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 24 (2010) 2949-2956.

[3] E. Blanquet et al. , *ECS Transactions*, 33 (2010) 321-332.

Résolution latérale en microanalyse EDS/WDS

M. Perrut, D. Boivin, R. Arquier

DMAS, ONERA, Université Paris-Saclay, F-92322 Châtillon, France

La résolution en microanalyse, EDS ou WDS, dans des échantillons hétérogènes est limitée par le microvolume de la poire d'interaction entre le faisceau électronique incident et l'échantillon. La possibilité pratique de mesurer quantitativement la composition de couches minces d'interfaces parallèles à la surface de l'échantillon d'épaisseurs largement inférieures à la dimension de ce microvolume a été démontrée dans les années 90 par Pouchou et al. [1-3], dont les techniques de détermination des épaisseurs et de la composition des couches minces sont toujours utilisées aujourd'hui. Ce sont les modèles de type $\phi(\rho z)$, développés initialement pour le calcul quantitatif des effets de matrice associés aux mesures, qui ont rendu possibles ces techniques de détermination.

Nous souhaitons présenter ici des travaux préliminaires permettant de telles mesures quantitatives dans le cas d'interfaces perpendiculaires à la surface, ce qui pourrait permettre, à terme, la mesure de compositions de phases nanométriques quelconques, bien plus aisément que par rapport aux techniques existantes (TEM, 3DAP), via un modèle de type $\phi(\rho x, \rho y, \rho z)$ généralisant les approches antérieures aux trois dimensions de l'espace.

[1] J.L. Pouchou, F. Pichoir, *Quantitative Analysis of Homogeneous or Stratified Microvolumes Applying the Model "PAP"*, Electron Probe Quantitation, Edited by K.F.J. Heinrich and D. E. Newbury, Plenum Press, New York, 1991.

[2] J.L. Pouchou, *X-Ray microanalysis of stratified specimens*, Analytica Chimica Acta, 283 (1993) 81-97.

[3] J.L. Pouchou, *X-Ray Microanalysis of Thin Films and Coatings*, Mikrochim. Acta, 138 (2002) 133-152.

Towards accurate measurements of specific heat of solids by drop calorimetry up to 3000 °C

Refat Razouk, Olivier Beaumont, Jacques Hameury, Bruno Hay.

Laboratoire National de Metrologie et d'Essais, Laboratoire Commun de Metrologie (LNE-LCM), Scientific and Industrial Metrology Centre, 1 rue Gaston Boissier, 75015 Paris, France.

The French National Metrology Institute LNE-LCM has modified a high temperature Laser Flash apparatus in order to perform measurement of specific heat of solids by drop calorimetry. A sample hanging on a thin wire held by a motorised gripper, is heated by an inductive furnace and dropped into a heat-flux Calvet calorimeter maintained at near ambient temperature. The calorimeter is equipped with an in-situ electrical calibration system in order to perform accurate and reliable measurements of energy directly traceable to the International System of Units (SI). The electrical calibration system has been designed for the calibration of the calorimeter by electrical substitution (Joule effect) and remains in-situ during the drop of the heated sample, keeping exactly the same experimental conditions during both steps of calibration and measurement. The metrological features (repeatability, linearity...) of the calorimeter have been evaluated by investigating the influence of the level of energy and dissipation time on the determination of the sensitivity factor of the heat-flux calorimeter. A calibration and measurement procedure was established in order to enable the measurement of the enthalpy increments of solids up to 2700 °C. The first results obtained for the determination of the specific heat of α -alumina (SRM-720), tungsten and graphite, as well as for the measurements of the enthalpy of fusion of pure copper are in good agreement with literature values.

This project 17IND11 Hi-TRACE has received funding from the EMPIR programme co-financed by the Participating States and from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme.

Keywords: Drop calorimetry, specific heat, high temperature, and metrology.

First-principles study of hydrogen isotopes solubility and diffusion in beryllium oxide

Aurélien Riot^{a,b}, Damien Connétable^a, François Viot^b

^a CIRIMAT UMR 5085, CNRS-INP-UPS, ENSIACET, 4 allée Emile Monso, BP 44362, F-31030 Toulouse Cedex 4, France

^b Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire, PSN-RES, SAM, Centre de Cadarache, BP3, 13115 Saint Paul Lez Durance, Cedex, France

In ITER vacuum vessel, beryllium has been selected as plasma-facing material thanks to its assumed low tritium retention capacity as well as its strong oxygen affinity. Regarding this latter property, beryllium oxide is expected to be formed in the first beryllium wall and for this reason, interaction of hydrogen isotopes (HI) with beryllium oxide has to be investigated, in order to be able to evaluate the tritium trapped in the vacuum vessel. Comparison between available data related to HI retention and diffusion in BeO highlight significant discrepancies, as for the HI solubility [1-3]. In the present study, some of the mechanisms which govern the HI retention and thermal behaviour in oxide have been studied thanks to DFT approach, using two different functionals, PBE [4] and SCAN [5].

We have investigated the insertion of HI in interstitial sites according to its chemical form (atomic, molecular, and charged) as well as the HI segregation into neutral and charged mono-vacancy. The Frenckel and Schottky defects have been also studied. We show that hydrogen is stable in its atomic form, charged (H^+ and H^-) and neutral (H^0). In agreement with the previous theoretical study [3] hydrogen is also shown to be more stable under its molecular form (H_2). Regarding to the HI trapping in vacancy, the segregation energies for many charged and uncharged configurations are calculated. As expected, mono-vacancies stabilize hydrogen insertion, especially V_O^{2+} and V_{Be}^{2-} . Using this energy dataset, the HI solubility in beryllium oxide is then tentatively evaluated, but in the contrary of a previous study [3] which found that H_2 has the greatest solubility, we found that the solubilities for $H^{+/-}$ are higher. We finally determine the migration pathways of charged atom and molecular HI in the BeO lattice using NEB calculations and the obtained HI diffusion coefficients will be discussed and compared to available experimental data.

[1] R. G. Macaulay-Newcombe and D. A. Thompson. J. Nucl. Mat. 212, 942 (1994)

[2] A. P. Zakharov and A. E. Gorodetsky. Phys. Scr, T94, 68 (2001)

[3] E. A. Hodille, Y. Ferro, Z. A. Piazza, and C. Pardanaud. J. Phys. Condens. Matter, 30, 305201 (2018)

[4] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett., 80 ,891–891 (1998)

[5] J. Sun, A. Ruzsinszky, and J. P. Perdew. Phys. Rev. Lett., 115 ,036402 (2015)

Description cinétique du système Ni-Cr-Si à partir de données expérimentales d'interdiffusion

C. Salsi^{a, b}, D. Monceau^b, C. Desgranges^c, T. Gheno^a

^a DMAS, ONERA, Université Paris Saclay, 92 322 Châtillon, France

^b CIRIMAT, Université de Toulouse, CNRS, INP-ENSIACET, 31030 Toulouse, France

^c Safran-Tech, Châteaufort, 78772 Magny-les-Hameaux, France

Dans de nombreux systèmes alliage-revêtement, l'alliage est optimisé pour ses propriétés mécaniques et le revêtement pour sa résistance à l'oxydation/corrosion. Cependant, ces propriétés peuvent être amenées à évoluer en service via des phénomènes d'interdiffusion engendrés par le gradient de composition entre alliage et revêtement. De plus, les flux de lacunes produits par l'interdiffusion sont susceptibles de générer de la porosité (porosité dite de Kirkendall). Le but général de ces travaux est d'étudier la porosité induite par la diffusion dans un système modèle à fort effet Kirkendall, NiCrSi, par le biais d'essais sur des couples de diffusion. Nous avons observé des désaccords entre nos résultats expérimentaux et des simulations de la diffusion faites à partir des bases de données TCNI8 et MOBNI5 [1], tant sur les profils de concentrations que sur les profils de porosité, calculés en post-traitement [2]. Ces différences sur les profils pouvant venir d'une mauvaise description cinétique du système, l'un des objectifs de cette étude est d'optimiser les paramètres de mobilité dans le système ternaire Ni-Cr-Si.

Au cours de cette présentation, nous montrerons la méthode mise en place pour optimiser les paramètres de mobilité à partir des données expérimentales. Les flux de diffusion sont exprimés selon le formalisme phénoménologique, à partir des gradients de potentiels chimiques et de la matrice d'Onsager [3]. La dépendance en composition des mobilités est décrite avec la méthode CALPHAD, via un polynôme de Redlich-Kister, de manière analogue à la description des enthalpies libres dans les bases de données thermodynamiques [4]. Suivant l'approche proposée par Campbell [5], les paramètres d'interaction sont directement optimisés sur les profils de concentration, sans passer par un calcul analytique des coefficients d'interdiffusion. Cette méthode d'identification inverse fait appel à un solveur de l'équation de la diffusion en différences finies, couplé à un algorithme d'optimisation. Tous les calculs sont programmés en Python, à l'aide d'outils de la librairie Scipy [6]. Suivant Zhong et al [7], nous montrerons que l'optimisation peut être améliorée en incluant les profils de flux (déterminés à partir des profils de concentrations) en plus des profils de concentration.

[1] Thermo-Calc Software Ni-based Superalloys Database (TCNI8). Thermo-Calc Software Ni-alloys Mobility Database (MOBNI5).

[2] L. Höglund and J. Ågren, *Acta Materialia*, 49 (2001) 1311-1317.

[3] J. Philibert, *Diffusion et transport de matière dans les solides*, Les Editions de Physique, 1991.

[4] H.L. Lukas, S.G. Fries et B. Sundman, *Computational Thermodynamics*, Cambridge University Press, 2007.

[5] C.E. Campbell, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 26 (2005) 435-440.

[6] P. Virtanen et al, *Nature Methods*, 17 (2020), 261-272.

[7] J. Zhong, W. Chen and L. Zhang, *Calphad*, 60 (2018) 177-190.

Insights into cracking mechanism affecting a structural Aluminum alloy processed by laser powder bed fusion (L-PBF).

Akash Sonawane, Guilhem Roux, Jean-Jacques Blandin, Guilhem Martin

Metal Additive Manufacturing also referred as 3D printing has flourished rapidly into sectors such as aerospace and automotive, where high strength-to-weight ratio and defect free parts are key requirements. Until today only few aluminum alloys like AlSi₁₀Mg and AlSi₇Mg are manufactured by laser powder bed fusion (L-PBF) [1,2]. Unfortunately, structural alloys from the 6XXX-serie (Al-Si-Mg) and 7XXX-serie (Al-Zn) are frequently reported to be crack-sensitive under high cooling rate conditions typical of the L-PBF process [2]. In the literature, few technical solutions have been suggested in order to overcome hot cracking issues. Martin et al [3] proposed to add nano-particles to promote grain nucleation and thus refine grain size. Others suggest modifying the alloy composition by adding elements like Si or rare earth elements like Sc in Scalmalloy® [4]. However, there are still debates regarding the mechanism leading to hot cracks in parts made of 6061-grade built by L-PBF. This lack of in-depth understanding of the root causes of hot cracking is an impediment for designing engineering parts for safety-critical applications.

The mechanism at the origin of cracks has been identified as solidification cracking based on the observation of the fracture surface of as-built parts where a dendritic morphology gives evidence of the presence of liquid films trapped in the interdendritic space. In addition, our experimental outcomes based on EBSD characterization, demonstrates that cracking occurs only along columnar grain boundaries of higher misorientation (>20°). We rationalize this cracking along high misorientation grain boundaries behaviour using Rappaz model based on the critical coalescence undercooling [5]. Thus, the critical coalescence undercooling can be estimated as a function of misorientation.

The Rappaz-Drezet-Gremaud (RDG) hot cracking criterion [6] is then applied using inputs that comply with L-PBF processing conditions. First, the solidification path of the 6061-alloy is calculated relying on the Scheil-Gulliver assumption (using FactSage). Second, the critical coalescence undercooling is included into the RDG model by modifying the lower integration limit to account for the fact that liquid films are stables at lower temperatures along high misorientation grain boundaries. Finally, the thermal gradient and solidification velocity required into the RDG are estimated with the help of thermal simulations using the Rosenthal analytical model in order to get values typical of the L-PBF process.

Our findings for 6061 alloy show that the existence of stable liquid films is linked to grain boundary misorientation, which causes a sudden increase in pressure drop leading to cracking. We also evaluate thanks to our modelling approach:

- the effect of the processing conditions, namely thermal gradient and solidification velocity inferred from thermal simulations, on the hot tearing sensitivity. This led us to an understanding of the required (GT, VT) to decrease the cracking susceptibility and propose improvements to process the 6061 alloy using L-PBF.
- the effect of alloying elements such as Si and Mg, on the hot tearing sensitivity. This can be further used as guidelines to suggest chemical composition modification and enhance our understanding for crack-free alloy design strategies.

Key words: Aluminium, 6061, Additive Manufacturing, solidification, hot cracking, thermal simulations, Thermodynamics, Scheil-Gulliver model.

- [1] N.T. Aboulkhair, M. Simonelli, L. Parry, I. Ashcroft, C. Tuck, R. Hague, 3D printing of Aluminium alloys: Additive Manufacturing of Aluminium alloys using selective laser melting, *Prog. Mater. Sci.* 106 (2019) 100578. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100578>.
- [2] B.A. Fulcher, D.K. Leigh, T.J. Watt, Comparison of AlSi10Mg and Al 6061 Processed Through DMLS, *Proc. 25th Solid Free. Fabr. Symp.* (2014) 404–419. <http://sffsymposium.engr.utexas.edu/2014TOC>.
- [3] J.H. Martin, B.D. Yahata, J.M. Hundley, J.A. Mayer, T.A. Schaedler, T.M. Pollock, 3D printing of high-strength aluminium alloys, *Nature*. 549 (2017) 365–369. <https://doi.org/10.1038/nature23894>.
- [4] M. Awd, J. Tenkamp, M. Hirtler, S. Siddique, M. Bambach, F. Walther, Comparison of microstructure and mechanical properties of Scalmalloy® produced by selective laser melting and laser metal deposition, *Materials (Basel)*. 11 (2017). <https://doi.org/10.3390/ma11010017>.
- [5] M. Rappaz, A. Jacot, W.J. Boettinger, Last-stage solidification of alloys: Theoretical model of dendrite-arm and grain coalescence, *Metall. Mater. Trans. A*. 34 A (2003) 467–479. <https://doi.org/10.1007/s11661-003-0083-3>.
- [6] M. Rappaz, J.M. Drezet, M. Gremaud, A new hot-tearing criterion, *Metall. Mater. Trans. A*. 30 (1999) 449–455. <https://doi.org/10.1007/s11661-999-0334-z>.

Développement de bases de données pour application au suivi des transformations de phases dans les gaines de combustible utilisées dans les Réacteurs à Eau Pressurisée

Tuan-Minh Vu ¹, Jean-Marc Joubert ¹, Caroline Toffolon-Masclat ²,

¹ Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, CNRS, Université Paris-Est, 2-8 rue H. Dunant, 94320 Thiais

² CEA-Saclay, DEN/DMN/SRMA/LA2M, 91191 Gif-Sur-Yvette, France

Les Réacteurs à Eau Pressurisée sont les réacteurs actuellement les plus répandus dans le monde. Les assemblages combustibles permettent d'introduire le combustible nucléaire sous forme de pastilles et contrôler la réaction dans le réacteur. Ils s'agissent un ensemble des tubes métalliques que l'on appelle gaines combustibles. Les alliages de zirconium sont utilisés comme matériau pour les gaines de combustible [1]. Ces alliages sont soumis à une pression élevée et ils sont utilisés dans un milieu extrêmement radiatif et corrosif parce que l'eau est utilisée comme un milieu modérateur ainsi que caloporteur. En outre, les gaines de combustibles doivent répondre à des critères de performances de plus en plus exigeants, se traduisant par une augmentation du temps de séjour en réacteur ainsi que de leur fiabilité.

Dans un tel contexte, il est impératif de pouvoir prédire les évolutions microstructurales en fonction de la température, de la composition des alliages et de la présence d'éléments susceptibles d'apparaître au cours de la vie en réacteur des gaines de Zr : l'oxygène, lié à l'oxydation progressive des gaines et l'hydrogène, résultant de la dissociation des molécules d'eau à la surface du gainage.

Mon travail de thèse consiste à développer une nouvelle base de données thermodynamique pour les alliages de zirconium utilisés comme matériaux de gainage combustible dans les Réacteurs à Eau Pressurisée. Avec la méthode Calphad [2] qui permet de réaliser une modélisation thermodynamique à partir des données expérimentales, une nouvelle base de données thermodynamiques comprenant les éléments Cr, Fe, Nb, Sn, Zr, O et H sera construite. Cette base de donnée permettra de calculer des paramètres thermodynamiques tels que des activités, des potentiels chimiques ou des capacités calorifiques mais aussi de prévoir les équilibres de phases en fonction de la température et de la composition et de tester de nouvelles compositions d'alliages.

[1] D. L. Douglass, The metallurgy of zirconium, Atomic Energy Review supplement, ed. International Atomic Energy Agency, 1971.

[2] H. Lukas, S.G. Fries, B. Sundman, Computational Thermodynamics: The Calphad Method, Cambridge University Press, 2007.